

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	472.694
FECHA DE PRESENTACION	18-8-1978

PATENTE DE INVENCION

⑩ PRIORIDADES:		
⑪ NUMERO	⑫ FECHA	⑬ PAIS
826.442	22-8-1977	EE.UU.
⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
⑰ TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA POLIMEZCLA DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO QUE TIENE COLOR MEJORADO"		
⑱ SOLICITANTE (S)		
MONSANTO COMPANY		
(08-12-0368A SP)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU.		
⑲ INVENTOR (ES)		
HENRY K. CHI y ALTON L. HIGGINS		
⑳ TITULAR (ES)		
㉑ REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		
(P.-69.792)		

jga

1 Como se sabe bien, las polimezclas de cauchos con
interpolímeros del tipo de estireno/acrilonitrilo tienen
ventajas para proporcionar composiciones de propiedades deseables que incluyen rigidez y resistencia química, así como para proporcionar buena capacidad de conformación. Generalmente, el aumento del contenido de caucho es ventajoso para aumentar la rigidez, pero se experimenta generalmente alguna reducción en otras propiedades tales como el brillo con un aumento en el contenido del caucho.

5
10 Los procedimientos de la técnica anterior para preparar tales polimezclas son bien conocidos, y en ellos el caucho se injerta en emulsión con dichos monómeros. Tales procedimientos de la técnica anterior no han producido polimezclas homogéneas con rigidez y color óptimos. Esto es particularmente cierto para polimerizar formulaciones monómeras que tienen más de 24% en peso de monómeros de nitrilo, v. gr., que el estireno y el acrilonitrilo producirán interpolímeros de diversas composiciones; una mezcla que contiene un 76% en peso de estireno y 24% en peso de acrilonitrilo formará interpolímeros que tienen la misma composición que los monómeros a cualquier conversión. Sin embargo, si el acrilonitrilo varía de 30 a 70%, entonces el interpolímero de la polimezcla formada a mayor conversión, es decir, más de 85%, no es homogénea, teniendo propiedades y color deficientes. Por definición, aquellas polimezclas que tienen más de 30% de monómeros de nitrilo en los interpolímeros se consideran interpolímeros con alto contenido de nitrilo y forman polimezclas de ABS de alto contenido de nitrilo.

1 ses de matriz y del interpolímero de injerto de la polimez-
cla se hagan críticas al preparar tales polimezclas que tie-
nen rigidez y color mejorados. Los monómeros aromáticos de
monovinilideno, v.gr. , estireno y etileno-monómeros de ni-
5 trilo insaturado, v.gr., acrilonitrilo, se ha encontrado
que se copolimerizan a diferentes velocidades con el monóme-
ro del tipo de estireno adicionándose al interpolímero a ve-
locidades más rápidas. En formulaciones de estireno y acri-
lonitrilo con alto contenido de monómero de nitrilo, el com-
10 ponente de nitrilo se aumenta en relación con el porcentaje
en los monómeros residuales a medida que aumenta la conver-
sión y se adiciona como bloques de acrilonitrilo al interpo-
límero de matriz o al interpolímero de injerto. Se ha encon-
trado que los bloques de acrilonitrilo conducen a incompati-
15 bilidad localizada en la polimezcla, reduciendo la rigidez
y produciendo polimezclas coloreadas.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to mejorado para preparar una polimezcla de ABS, mediante
las etapas de:

20 A.- Polimerización en emulsión de una mezcla que
comprende una formulación monómera de un monómero aromático
de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente
insaturado, estando dispersada dicha formulación monómera
en un látex acuoso de caucho diénico, injertando por lo me-
25 nos una porción de dicha formulación monómera como interpo-
límero de superestrato sobre dicho caucho como un sustrato
que proporciona un copolímero de injerto, que forma durante
su polimerización una mezcla de ABS de dicho copolímero de
injerto y un interpolímero de matriz.

B.- Polimerizar en emulsión dicha mezcla hasta

1 una conversión de aproximadamente 85 a 98% como una mezcla
parcialmente polimerizada, la mejora que comprende cargar
monómero aromático de monovinilideno adicional a dicha mez-
5 cía parcialmente polimerizada, en una cantidad de aproxima-
damente 2 a 15% en peso de dicha formulación monómera, y po-
limerizar adicionalmente por emulsión dicha mezcla parcial-
mente polimerizada, en presencia del monómero aromático de
monovinilideno adicional, hasta que es esencialmente comple-
ta.

10

EL INTERPOLIMERO

15

20

Los interpolímeros de la presente invención tanto de la matriz como de los superestratos de injerto consisten por lo menos principalmente de un hidrocarburo aromático de monovinilideno y un nitrilo insaturado, es decir, tales monómeros comprenden por lo menos 50% en peso y preferiblemente por lo menos 75% en peso de los interpolímeros. Muy convenientemente, tales monómeros comprenden por lo menos 90% en peso del interpolímero y las composiciones comerciales usuales están sustancialmente constituidas completamente por tales monómeros, aunque pueden incluirse pequeñas cantidades, es decir, de menos de 5% en peso de otros componentes tales como agentes de transferencia de cadena, modificadores, etc.

25

30

08098

Según se apreciará fácilmente, los interpolímeros usados para los superestratos de injerto deben ser compatibles con el interpolímero de la matriz a modo de tener buenas propiedades que requerirán la presencia de los monómeros similares. Muy convenientemente, los interpolímeros de superestrato se aproximan estrechamente a la composición química del interpolímero de la matriz de manera que se ob-

1 tenga coincidencia de las propiedades químicas y, consecuen-
temente, es conveniente que los superestratos de ambos copo-
limeros de injerto se aproximen estrechamente entre sí. Ade-
más, se cree que la unión química incrementada se obtiene
5 de tal manera con una mejora commensurada en las propieda-
des químicas. Además, haciendo coincidir estrechamente cier-
tos interpolimeros utilizados en la matriz y el superestra-
to tales como aquellos que contienen acrilato, es posible
tener un alto grado de translucidez y transparencia sustan-
10 cial. Sin embargo, se apreciará que las desviaciones en la
composición de los interpolimeros de la matriz y los super-
estratos tales como diferentes monómeros y/o relaciones,
pueden ser convenientes para algunas aplicaciones y que pue-
den ocurrir inherentemente algunas desviaciones como resul-
15 tado de las variables de procedimiento.

Son ilustraciones de los hidrocarburos aromáticos
de monovinilideno que pueden usarse en los interpolimeros,
estireno: compuestos monoaromáticos de alfa-alcohol-monovi-
nilideno, v.gr., alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, al-
20 fametilviniltolueno, alfa-metil-dialcoholiestirenos, etc.;
alcohol-estirenos sustituidos en el anillo, v.gr., vinil-to-
lueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno,
etc.; halogenoestirenos sustituidos en el anillo, v.gr.,
o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-di-
25 cloroestireno, etc.; estirenos sustituidos con halógeno en
el anillo y con alquilo en el anillo, v.gr., 2-cloro-4-me-
tilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.; vinil-nafta-
leno; vinil-antraceno, etc. Los sustituyentes alquilo tie-
nen generalmente de 1 a 4 átomos de carbono y pueden incluir
30 grupos isopropilo e isobutilo. Si se desea, pueden emplearse

1 mezclas de tales monómeros aromáticos de monovilideno.

Son ilustraciones de los nitrilos insaturados que pueden utilizarse en los interpolímeros, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

5 Son ilustraciones de los monómeros que pueden ser interpolimerizados con los hidrocarburos aromáticos de monovinilideno y los nitrilos insaturados, 1,3-dienos conjugados, v.gr., butadieno; isopreno, etc.; ácidos monobásicos alfa-o-beta-insaturados y sus derivados, v.gr., ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilexilo, ácido metacrílico y sus correspondientes ésteres, acrilamida, metacrilamida; halogenuros vinílicos tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, etc.; cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc.; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos de dialcoholo tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, los correspondientes fumaratos, etc. Como se sabe en la técnica, la cantidad de estos comonómeros que puede incluirse en el interpolímero variará como resultado de diversos factores.

15 Además, la formulación monómera en el momento de la polimerización puede incluir un polímero preformado tal como caucho de butadieno polimerizado o su interpolímero.

25 La formulación monómera polimerizable contiene por lo menos 30% en peso del monómero aromático de monovinilideno y preferiblemente por lo menos 50% en peso del mismo. Contiene también por lo menos 30% en peso del nitrilo insaturado y preferiblemente por lo menos 50% en peso del mismo. Desde el punto de vista de la práctica comercial al-

1 - tamento ventajosa, las formulaciones monómeras contienen de 30 a 70% y preferiblemente de 35 a 65% en peso del hidrocarburo aromático de vinilideno y de 30 a 70%, y preferi-
blemente 35 a 65% en peso del nitrilo insaturado.

5 LA MATRIZ

Como se sabe bien en la técnica, la polimezcla se produce polimerizando los monómeros en presencia del caucho preformado. Se cree que una porción del polímero formado se injerta sobre el caucho preformado ya que no es ge-
10 neralmente posible extraer el caucho de la masa polimerizada con los solventes de caucho usuales, aunque algo del polímero de caucho puede no estar en combinación química real con el polímero.

Ya que no puede lograrse el 100% de eficiencia de injerto usualmente, por lo menos una porción de los monómeros polimerizados en presencia del caucho preformado no se combinará químicamente con el mismo de manera que se proporcione una matriz para los copolímeros de injerto. Es-
15 ta porción puede incrementarse o disminuirse, dependiendo de la relación de monómeros a caucho, la formulación monómera particular, la naturaleza del caucho, y las condiciones de polimerización. Generalmente, los interpolímeros preparados sin la inclusión de caucho estarán formulados con material de las reacciones de polimerización de injer-
20 to para obtener la composición deseada.

25 EL SUSTRATO DE CAUCHO

Los diversos cauchos sobre los cuales puede injertarse el interpolímero durante la polimerización en presencia del mismo, son utilizables como sustrato del copolí-
mero de injerto, incluyendo cauchos diénicos.

1 Los cauchos preferidos son cauchos diénicos o
mezclas de cauchos diénicos, es decir, cualesquiera políme
ros similares al caucho (un polímero que tiene una tempera
tura de transición de segundo orden no mayor que 0°Centi-
5 grados, preferiblemente no mayor que -20°C, según se deter
mina mediante el ensayo D-746-52T de la ASTM) de uno o más
1,3-dienos conjugados, vgr., butadieno, isopreno, piperile
no, cloropreno, etc. Tales cauchos incluyen homopolímeros
e interpolímeros de 1,3-dienos conjugados hasta con una
10 cantidad igual en peso de uno o más monómeros monoetiléni-
camente insaturados, copolimerizables, tales como hidrocar
buros aromáticos de monovinilideno (v.gr., estireno; un
aralcohistireno, tal como los o-, m-, y p-metilestirenos,
2,4-dimetilestireno, los ar-etilestirenos; p-ter-butiles-
15 tireno, etc.; un alfa-alcohistireno tal como alfa-metil-
estireno, alfa-etilestireno, alfa-metil-p-metilestireno,
etc.; vinil-naftaleno, etc.); hidrocarburos aromáticos de
ar-halogeno-monovinilideno (v.gr. los o-, m-, y p-cloroest-
tirenos, 2,4-dibromo-estireno, 2-metil-4-cloroestireno,
20 etc.); acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos alcohíli-
cos (v.gr., acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrila-
to de 2-etilhexilo, etc.), los correspondientes metacрила-
tos de alcohol; acrilamidas (v.gr. acrilamida, metacрила-
mida, N-butyl-acrilamida, etc.); cetonas insaturadas (v.gr.
25 vinil-metil-cetona, metil-isopropenil-cetona, etc.) alfa-
-olefinas (v.gr. etileno, propileno, etc.); piridinas; és-
teres vinílicos (v.gr. acetato de vinilo, estearato de vi-
nilo, etc.); halogenuros de vinilo y vinilideno (v.gr. los
cloruros y bromuros de vinilo y vinilideno, etc.), y simi-
lares.

1 Aunque el caucho puede contener hasta aproximada
mente 2% de un agente de reticulación, con base en el peso
del monómero o monómeros formadores de caucho, la reticula
ción puede presentar problemas al disolver el caucho en
5 los monómeros para la reacción de polimerización de injer-
to, particularmente para una reacción de polimerización en
masa o en suspensión. Además, la excesiva reticulación pue
de dar como resultado pérdida de las características de si
milaridad al caucho. El agente de reticulación puede ser
10 cualquiera de los agentes convencionalmente empleados para
reticular cauchos diénicos, v.gr., divinilbenceno, maleato
de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acri-
lato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilatos y dimeacri-
latos de alcoholes polivalentes, v.gr. dimetacrilato de
15 etilenglicol, etc.

Un grupo preferido de cauchos es el de aquellos
que consisten esencialmente del 75 al 100% en peso de buta
dieno y/o isopreno y hasta 25% en peso de un monómero se-
leccionado del grupo que consiste de hidrocarburos aromáti
cos de monovinilideno (v.gr. estireno) y nitrilos insatura
dos (v.gr. acrilonitrilo), o mezclas de los mismos. Son sus
20 tratos particularmente ventajosos, homopolímero de butadie
no o un interpolímero de 90 a 95% en peso de butadieno y 5
a 10% en peso de acrilonitrilo o estireno.

25 Se emplean comúnmente diversas técnicas para po-
limerizar monómeros de caucho incluyendo polimerización en
masa, en suspensión y en emulsión. La polimerización en
emulsión puede ser utilizada para producir una emulsión de
látex que es útil como la base para la polimerización en
30 emulsión del copolímero de injerto.

1

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE INJERTO

5

Los copolímeros de injerto se preparan polimerizando monómeros del interpolímero en presencia del sustrato de caucho preformado. Dependiendo de la relación de monómeros a sustrato de caucho y de las condiciones de polimerización, es posible producir tanto el grado deseado de injerto del interpolímero sobre el sustrato de caucho como la polimerización del interpolímero no injertado, para proporcionar una porción de la matriz al mismo tiempo.

10

Aunque la cantidad de interpolímero de superestrato injertado sobre el sustrato de caucho puede variar de una cantidad tan pequeña como diez partes en peso por 100 partes de sustrato a tanto como 250 partes por 100 partes, y aún más, los copolímeros de injerto preferidos tienen una relación de superestrato-sustrato de aproximadamente 30-200: 100 y muy convenientemente de aproximadamente 70-150:100. Con relaciones de injerto superiores a 30:100, se obtiene un grado de mejora altamente deseable en diversas propiedades en general.

15

20

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

25

En el procedimiento de polimerización en emulsión, los monómeros y el sustrato de caucho se emulsifican en agua mediante el uso de agentes emulsificantes adecuados tales como jabones de ácido graso, jabones de metal alcalino o de amonio de alcohol- o alcaril-sulfatos y sulfonatos de alto peso molecular, sales de ácido mineral de aminas alifáticas de cadena larga, etc. Los agentes emulsificantes que han probado ser particularmente ventajosos son oleato de sodio, palmitato de sodio, estearato de sodio y otros jabones de sodio. Generalmente, el agente emul

30

08098

1 - sificante se suministra en cantidades de aproximadamente 1
a 15 partes en peso por cien partes en peso de los monóme-
ros, y se suministra agua en una cantidad de aproximadamen-
te 1 a 4 partes por parte de monómeros, y aun en relacio-
5 nes mayores cuando es deseable una dilución superior.

Si se desea, un látex acuoso formado en la poli-
merización en emulsión del sustrato de caucho puede propor-
cionar el medio acuoso en el cual se incorporan los monó-
meros con o sin agentes emulsificantes adicionales, etc.
10 Sin embargo, el caucho puede disolverse en los monómeros y
la mezcla emulsificarse, o puede prepararse separadamente
un látex del mismo.

Se utilizan convencionalmente diversos iniciado-
res de polimerización por radicales libres, solubles en
15 agua, para la polimerización en emulsión del monómero de
caucho, incluyendo catalizadores peroxi y perazo convencio-
nales y el látex resultante puede usarse con el medio acuo-
so con el cual se mezclan los monómeros de interpolímero.
De esta manera, el catalizador para la polimerización de
20 caucho puede funcionar totalmente o en parte como el cata-
lizador para la polimerización de injerto. Sin embargo,
puede agregarse catalizador adicional en el momento de la
polimerización de injerto. Son ejemplos de catalizadores
peroxi adecuados los peróxidos, persulfatos, perboratos,
25 peracetatos y percarbonatos de metal alcalino y peróxido
de hidrógeno. Si se desea, los catalizadores pueden acti-
varse para formar sistemas redox. Además, puede ser venta-
joso incluir un catalizador soluble en aceite, tal como
aquellos identificados anteriormente para procedimientos
de polimerización en masa-emulsión. Sin embargo, puede em-
30
08098

1 plearse otro catalizador generador de radicales libres,
tal como radiación actínica.

5 Los agentes de transferencia de cadena y otros
modificadores de polimerización pueden incluirse convenientemente, y es generalmente ventajoso incorporar un alcohol
mercaptano superior, tal como ter-dodecil-mercaptano, que
actúa tanto como activador como regulador. Además, pueden
agregarse antioxidantes y estabilizadores tales como los
fenoles alcoholados.

10 La mezcla en emulsión se polimeriza después en
una atmósfera inerte a temperaturas en la escala de 20 a
100°C, con agitación. Pueden emplearse presiones de 1,03 a
8,1 kg/cm², y la formulación monómera y/o el catalizador
adicional pueden agregarse en incrementos o continuamente
15 durante una porción del ciclo de reacción.

El procedimiento mejorado de la presente invención requiere que la polimerización en emulsión de la etapa (B) se realice hasta una conversión de 85 a 98% formando una mezcla polimerizada parcial y después cargando un
20 monómero aromático de monovinilideno adicional en dicha
mezcla parcialmente polimerizada, en una cantidad de aproximadamente 2 a 15% en peso de dicha formulación monómera.
Una forma alternativa de operación es agregar dicha formulación monómera continuamente o en incrementos a la mezcla,
25 durante la etapa (B).

Las polimezclas y la mezcla de polimerización que contienen de aproximadamente 5 a 25,0% en peso del resto de caucho y que dependen del nivel de interpolímero injertado, el copolímero de caucho injertado está presente en la polimezcla en cantidades de 2 a 50% en peso de la poli-

1 - mezcla.

El copolímero de caucho injertado se dispersa como partículas de caucho en la mezcla polimerizable y tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,03 a 1,0 micras con un tamaño preferido que varía de aproximadamente 0,2 a 0,6 micras de diámetro. Las partículas de caucho injertado se dispersan en la fase de interpolímero de matriz para formar una polimezcla ABS. Puede mezclarse polímero de matriz adicional con la polimezcla, formando un colide bajo fusión, para variar la cantidad de fase de caucho injertada con respecto a la rigidez y a las propiedades físicas.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 - TESTIGO A

15 A 200 partes de un látex de caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo (93:7) que contiene 50% de sólidos de caucho, se le agregaron 300 partes de agua y 1 parte de Duponol ME, un emulsificador de laurilsulfato de sodio. La emulsión se purgó con nitrógeno para la desoxigenación y se calentó a 75°C. con agitación. A 75°C se agregaron 20 17 partes de una formulación monómera de acrilonitrilo y estireno (55:45) que contenía una parte por cien partes de formulación monómera de terdodecil-mercaptano. El tiempo de reacción de injerto en este punto se denomina tiempo de carga 0. A las 0,25 horas, se cargan 0,27 partes de per 25 sulfato de potasio, un iniciador, en una solución acuosa al 3% para iniciar la polimerización por radicales libres. A las 0,5 horas se inicia una carga continua de formulación monómera, de 133 partes de la composición de acrilonitrilo, estireno y terdodecil-mercaptano anteriormente mencio-

1 nada. La carga continua de monómeros se realiza durante
2,3 horas. Simultáneamente a las 1,3 horas, se agregaron
0,81 partes de persulfato de potasio en una solución acuosa
al 3%, continuamente, a la reacción durante un período
5 de 2,5 horas. Para evitar que la emulsión se coagule completamente,
se cargaron 1,5 partes de Duponol ME en una solución acuosa
al 4,5%, en un tiempo de reacción de 2,8 horas. La reacción se completó a las 4 horas. La conversión de monómero fue casi completa. El látex injertado en esta etapa
10 se encuentra en una forma cremosa. El pH del látex era de 9,3. El látex espesado se enfrió, se estabilizó con antioxidantes, se coaguló por adición de una solución acuosa
al 3% (en peso) de sulfato de magnesio, se lavó y se secó
con aire a 65-75°C. El polímero similar al caucho recuperado
15 se diluyó con copolímero de acrilonitrilo/estireno (68:32) para formar una polimezcla con una composición de caucho final de 20 por ciento en peso. La dilución se completa por mezclado mecánico seguido con extrusión bajo fusión a 232°C. como temperatura de suministro para producir
20 partículas de resina uniformemente dispersadas. La resina final se moldeó mediante una máquina de moldeo por inyección convencional para evaluaciones apropiadas. El color del producto final era pardo. El impacto Izod y el impacto Gardner para la polimezcla fueron 21,8 kg-cm/cm con entalla
25 y 0,03 julios, respectivamente.

EJEMPLO 2 - TESTIGO B

Se repitió el ejemplo 1, excepto que el iniciador principal fue hidroperóxido de di-isopropil-benceno (DIBHP) que se utilizó en un sistema de polimerización redox que
30 consiste de tres componentes solubles en agua, sulfato fe-

1 rroso, sal disódica de ácido etilendiamintetraacético
(EDTA 2Na) y formaldehidossulfoxilato de sodio (SFS). Se
agregó catalizador de DIBHP continuamente como una solución
en la formulación monómera. En este experimento, se emplea
5 ron 2,0% en peso del DIBHP con base en la carga monómera
total. Simultáneamente, se cargaron 0,7 partes de los com-
ponentes SFS/ $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /EDTA.2Na en una solución acuosa al
1,6%, para iniciar la polimerización redox. La concentra-
ción de SFS/ $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /EDTA.2Na es de 0,7/0,006/0,008 par-
10 tes por 100 partes de monómero respectivamente. La tempera-
tura de injerto fue de 75°C. Esta parte de la reacción se
completó en 3,5 horas. La reacción se realizó después has-
ta una conversión de 86% mediante una adición continua de
0,044 partes de persulfato de potasio por 100 partes de mo-
15 nómero en una solución acuosa al 0,5%. La reacción se rea-
lizó dentro de una hora más. El polímero de injerto se tra-
tó después y se evaluó. Los impactos Izod y Gardner son
37,1 kg-cm/cm con entalla y 10,1 julios respectivamente.
El color del producto final era pardo.

20 EJEMPLO 3 - TESTIGO C

Se repitió el ejemplo 1 excepto que la concentra-
ción del iniciador del persulfato de potasio se redujo en
un 60% y se omitió la carga de emulsificador inicial. El
pH del látex se ajustó mediante solución de hidróxido de
25 potasio al principio de la reacción para producir un pH fi-
nal de látex de 10,7. La estabilidad del látex de este ex-
perimento se mejoró. La conversión del monómero fue casi
del 100%. El color de la polimezcla era pardo. El impacto
Izod fue de 27,8 kg-cm/cm con entalla y el impacto Gardner
30 fue de 10,5 julios.

1

EJEMPLO 4

5

10

Se repitió el ejemplo 3 excepto que el 20% (en peso) del monómero de estireno se retuvo como la última adición del monómero de estireno. Para este caso, la solución de acrilonitrilo-monómero de estireno se cargó continuamente durante 2,7 horas. En este punto en donde la conversión del monómero fue de aproximadamente 85%, se inició la última adición continua del monómero de estireno. La reacción se continuó a 75°C durante una hora. En el momento de completarse la reacción el látex fue estable. La conversión del monómero fue 98,8%. Los impactos Izod y Gardner fueron de 30,5 kg-cm/cm y de 14,7 julios respectivamente. El color de la polimezcla fue amarillo claro.

15

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 4 excepto que la última carga continua de estireno se agregó en 0,5 horas. Los impactos Izod y Gardner resultantes fueron 52,3 kg-cm/cm y 13,9 julios, respectivamente. El color de la polimezcla fue amarillo claro.

20

EJEMPLO 6

25

Se repitió el ejemplo 4, excepto que el emulsificador de Duponol ME se reemplazó por jabón de reserva de caucho. La polimezcla resultante fue de color amarillo claro con un impacto Gardner de 14,2 julios y un impacto Izod de 3,71 kg-cm/cm.

30

08098

EJEMPLO 7

Se repitió el ejemplo 4, excepto que la formulación de monómero de injerto total de acrilonitrilo y estireno se cambió a 65:35. El color de la polimezcla final fue amarillo claro con una resistencia al impacto Gardner

1 elevada, 15,03 julios, y una resistencia al impacto Izod
de 36,8 kg-cm/cm con entalla.

EJEMPLO 8

5 Se repitió el ejemplo 4, excepto que la formula-
ción del monómero de injerto total de acrilonitrilo y esti-
reno se cambió a 30:70. El color de la polimezcla final
fue casi blanco agua con la resistencia al impacto Gardner
e Izod en 12,2 julios y 34,7 kg-cm/cm con entalla, respec-
tivamente. La composición de matriz para esta polimezcla
10 fue un copolímero de An/S 30/70.

EJEMPLO 9

Se repitió el ejemplo 4, excepto que la formula-
ción de monómero de injerto total de acrilonitrilo y esti-
reno fue 70:30. El color de la polimezcla fue amarillo con
15 alta resistencia al impacto, con impacto Gardner en 14,5
julios y una resistencia al impacto Izod de 37,9 kg-cm/cm.

La tabla I siguiente resume los diversos ejemplos
con fines de comparación. Es evidente, de los datos, que la
última adición de estireno mejora inesperadamente la rigi-
dez, el color y la estabilidad del látex.
20

25

08098



REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una polímezcla de acrilonitrilo-butadieno-estireno que tiene color mejorado, que comprende las etapas de: A) polimerizar a la emulsión una mezcla que comprende una formulación monómera de un monómero monovilidenaromático y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, dispersado en un látex acuoso de caucho diénico, injertar al menos una parte de dicha formulación monómera como interpolímero de superestrato en 15' dicho caucho en calidad de sustrato que proporciona un copolímero de injerto, formar durante la polimerización del mismo una polímezcla de acrilonitrilo-butadieno-estireno de dicho copolímero de injerto y un interpolímero de matriz; B) 20 polimerizar a la emulsión dicha mezcla hasta una conversión del 85 al 98% en calidad de mezcla parcialmente polimerizada, caracterizada la mejora por cargar adicionalmente el monómero monovinilidenaromático a dicha mezcla parcialmente polimerizada en una cantidad de 2-15% en peso de dicha formulación monómera y polimerizar adicionalmente en la emul- 25 sión dicha mezcla parcialmente polimerizada en presencia de dicho monómero monovinilidenaromático adicional hasta que la polimerización es esencialmente completa.

30 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque un catalizador regenerador de radica-

1 les libres está presente en dicha mezcla polimerizable durante su polimerización, en una cantidad de 0,001 a 2,0% en peso de dicha formulación monómera.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador se selecciona del grupo que consiste en catalizadores solubles en agua y catalizadores solubles en aceite y sus mezclas.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador soluble en agua es un peróxido de metal alcalino, un persulfato, un perborato, un peracetato, un percarbonato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas, en donde dicho catalizador está activado formando un sistema de catalizador redox.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha polimerización de la etapa (A) se lleva a cabo en una emulsión acuosa que tiene dicha mezcla polimerizable dispersada en ella, estando dispersado dicho caucho polímero diénico injertable en calidad de partículas de caucho que tienen un diámetro de tamaño de partícula medio de 0,03 a 1,0 micras, teniendo dicho caucho diénico en dicho sustrato de caucho 75 a 100% en peso de un monómero diénico 1,3-conjugado y 0 a 25% en peso de un comonomero seleccionado del grupo que consiste en estireno y acrilonitrilo.

25 6ª.- Un procedimiento para preparar una polimezcla de acrilonitrilo-butadieno-estireno que tiene color mejorado.

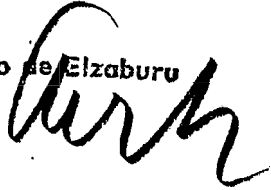
Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18. SEI. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



08098

F C M