

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolimerizados de estireno-acrilonitrilo que están modificados con polimerizados gomosos y que son sumamente resistentes al choque, muy brillantes en la superficie y fácilmente elaborables.

5

Es conocido preparar compuestos de moldeo termoplásticos, resistentes al choque modificando copolimerizados de estireno/acrilonitrilo mediante incorporación de caucho. Generalmente, esta incorporación se realizará mediante copolimerización por injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia del caucho, 10 pudiéndose mezclar, en su caso, este producto de injerto posteriormente con un componente duro que se ha fabricado separadamente y que generalmente consiste en un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo. Dependiendo del caucho que se usa en la obtención 15 de los compuestos de moldeo, varían las propiedades de los mismos.

En los así llamados polimerizados ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno) se usa como caucho polibutadieno para rendirlos resistente al choque. Los productos así modificados poseen una 20 elevada resistencia al choque, especialmente a temperaturas muy bajas. Tales compuestos resistentes al choque pueden destacarse por combinar ópticamente las siguientes propiedades: tenacidad, fluidez y brillo superficial. La publicación de solicitud de 25 patente alemana DAS 2 427 960 describe un procedimiento de esta

índole que es técnicamente simple y puede realizarse económicamente a escala industrial.

5 Se encontró, sin embargo, que tales compuestos si bien poseen un buen brillo superficial y excelentes propiedades de elaboración, pero son sensibles a esfuerzos térmicos debido a las propiedades del caucho usado. Además, cuando piezas fabricadas de este material están expuestas durante un tiempo más largo a la luz, esto puede perjudicar las propiedades del material.

10

Además se conocen así llamados polimerizados ABS que se han modificado con copolimerizados de butadieno con acrilatos y viniléteres para rendirlos resistente al choque. Las piezas de moldeo fabricadas a partir de tales materiales se destacan por ser
15 estables al envejecimiento y menos sensibles a la acción de luz. Cuando estos compuestos de moldeo se extruyen o moldean por inyección, se obtienen piezas de moldeo cuyo color ya después de pocos días de almacenamiento vuelve marcadamente más claro por la acción del aire fresco, adoptando las piezas un aspecto blanquecino
20 mohoso. Este fenómeno es particularmente molesto en colores más oscuros.

Este efecto no es un fenómeno usual de envejecimiento de plásticos, sino se supone más bien que se debe a que las partículas de
25 caucho que se encuentran directamente en la superficie de la pieza

de moldeo probablemente son atacadas por el ozono contenido en el aire y se rompen bajo la acción de esfuerzos térmicos de contracción. Sobre todo cuando hay una fuerte aglomeración de partículas de caucho se forman cavernas extensamente ramificadas en la
5 capa superficial. Este daño de material se manifiesta macroscópicamente por una mayor dispersión de la luz, puesto que en este caso la remisión de la luz viene determinada no solamente por la diferencia entre el índice de refracción del caucho y el del componente duro, sino también por la diferencia considerablemente
10 más grande con respecto al aire en las cavidades.

Otro problema reside en que las propiedades de tales piezas de moldeo fabricadas de estos materiales frecuentemente dependen en gran parte de las condiciones de elaboración. La patente alemana
15 describe compuestos de moldeo a base de polimerizados de esta categoría que presentan una excelente combinación de propiedades, pero que no son del todo satisfactorios.

El objeto de la presente invención consiste en obtener productos
20 que poseen una elevada resistencia al choque, especialmente a temperaturas bajas y a partir de los cuales se pueden fabricar cuerpos de moldeo con elevado brillo superficial, baja sensibilidad térmica y reducida sensibilidad a la luz. Además, el brillo superficial deberá ser sustancialmente independiente de las
25 condiciones de elaboración y los colores de tonos más oscuros

deberán permanecer constantes (es decir no deberán adoptar un aspecto mohoso).

Este objeto se logra preparando según la invención mezclas a base
5 de dos diferentes copolimerizados de injerto del estireno y acrilonitrilo.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales termoplásticos resistentes al choque,
10 copolimerizando estireno y/o α -metilestireno con un 20 hasta 40% en peso de acrilonitrilo (componente A), e injertando en una segunda etapa separada

un 20 hasta 60% en peso de una mezcla de estireno y acrilnitrilo en la relación ponderal de 75:25 hasta 65:35 sobre
15 (B₁) un 40 hasta 80% en peso de un polimerizado de butadieno con un tamaño de partícula medio de 0,20 hasta 0,45 μ m (valor d₅₀ de la distribución de masa acumulativa) (componente B), refiriéndose los porcentajes al componente B, e injertando en una tercera etapa separada

20 un 15 hasta 50% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal de 75:25 hasta 65:35 sobre (C₁) un 50 hasta 85% en peso de un copolimerizado formado de 30 hasta 77% en peso de butilacrilato y/o etilhexilacrilato, 20 hasta 80% en peso de butadieno y 3 hasta 10% en peso de
25 vinilalquiléter con 1 hasta 8 átomos de carbono en el radical

alquilo, ascendiendo los porcentajes de los componentes monómeros en total a 100, y que posee un tamaño de partícula medio de menos de 0,15 μ m (valor d_{50} de la distribución cumulativa de masa) (componente C), refiriéndose los porcentajes al peso del componente (C), y mezclando los componentes ((A) + (B) + (C)) en una relación tal que la relación ponderal de las bases de injertación (B_1) y (C_1) esté comprendida entre 70:30 hasta 30:70, y la suma de las dos bases de injertación sea alrededor de un 10 hasta 35% en peso, referido a la mezcla total de (A) + (B) + (C).

10

Los polimerizados ABS así obtenidos pueden contener, en caso dado, otros aditivos y/o sustancias auxiliares convencionales, en las cantidades convencionales y eficaces, como componentes (D).

15

El componente (A) preparado según la invención es un componente duro que consta de uno o más copolímeros de estireno y/o α -metil-estireno con acrilonitrilo. El contenido en acrilonitrilo en estos copolímeros deberá ascender a un 20 hasta 40% en peso, referido al copolimerizado respectivo del componente duro (A). Como se explicará en lo sucesivo en más detalle, tales componentes duros (A) abarcan también los copolimerizados de estireno/acrilonitrilo libres, sin injertar y que se forman durante la copolimerización por injerto realizada para obtener los componentes (B) y (C). Según las condiciones que se eligen para la copolimerización por injerto destinada para obtener los copoli-

25

merizados (B) y (C), ya puede haberse formado una cantidad suficiente del componente duro (A) durante la copolimerización por injerto. Sin embargo, generalmente es necesario agregar a los productos obtenidos de la copolimerización por injerto adicionalmente componente duro (A) preparado separadamente.

El componente duro (A) preparado separadamente puede ser un copolimerizado de estireno/acrilonitrilo, un copolimerizado de α -metilestireno/acrilonitrilo o un terpolimerizado de α -metilestireno/estireno/acrilonitrilo. El componente duro (A) puede ser uno de estos copolimerizados o una mezcla de los mismos, por ejemplo, una mezcla de un copolimerizado de estireno/acrilonitrilo y un copolimerizado de α -metilestireno/acrilonitrilo. Cuando el componente duro (A) consta de una mezcla de un copolimerizado de estireno/acrilonitrilo y un copolimerizado de α -metilestireno/acrilonitrilo, es preciso que el contenido en acrilonitrilo de los dos copolimerizados no varíe por más de un 10% en peso entre sí, preferiblemente por, como máximo, un 5% en peso, referido al peso del copolimerizado. Sin embargo, el componente duro (A) también puede ser un sólo copolimerizado de estireno/acrilonitrilo, para el caso de que se use la misma mezcla monómera de estireno y acrilonitrilo como material de partida para las copolimerizaciones por injerto realizadas para obtener los componentes (B) y (C) y la obtención del componente duro adicional, preparado separadamente.

El componente duro (A) se puede obtener mediante métodos convencionales. Por ejemplo la copolimerización de estireno y/o α -metilestireno con acrilonitrilo puede realizarse como polimerización en la masa, en suspensión, solución o emulsión acuosa. El componente duro (A) preferiblemente posee una viscosidad intrínseca de 40 hasta 100, especialmente de 50 hasta 85. La viscosidad intrínseca se determina aplicando un método similar a aquél de la norma DIN 53 726, disolviendo 0,5 g de material en 100 ml de dimetilformamida.

10

El copolimerizado de injerto (B) a usar según la invención se prepara en dos etapas, preparándose primero la base de injertación (B_1).

15 Se comienza preparando un látex de caucho de manera convencional. El caucho base está definido por su temperatura de transición vítrea que deberá ser por debajo de -40°C y preferiblemente por debajo de -60°C . Se prefiere usar el butadieno por sí sólo como monómero. Sin embargo, puesto que cauchos de butadieno-
20 estireno o butadieno-acrilonitrilo presentan ventajas para determinados fines, también pueden emplearse mezclas de butadieno y estireno o butadieno y acrilonitrilo; éstas preferiblemente contendrán un 99 hasta 90% en peso de butadieno, referido a la mezcla.

25

La polimerización se realiza de manera convencional a 30 hasta 90°C, en presencia de un emulsificante, p.ej. un alquilsulfonato de metal alcalino, alquilarilsulfonato, alquilsulfato o sulfonato de alcohol graso, o una sal alcalina de un ácido graso de 5 10 hasta 30 átomos de carbono; se prefieren los alquilsulfonatos de sodio y sales sódicas de ácidos grasos de 12 hasta 18 átomos de carbono. El emulsificante se usa en cantidades de 0,3 hasta 5, especialmente 1,0 hasta 2,0% en peso, referido a los monómeros. Se usan las sales tampón convencionales, tales como bicarbonato 10 de sodio y pirofosfato de sodio.

Asimismo se usan los iniciadores convencionales, p.ej. persulfatos de peróxidos orgánicos, así como agentes reductores, en caso dado reguladores del peso molecular, p.ej. mercaptanos, 15 terpinoles o α -metilestireno "dímero", cuyas sustancias se agregan antes o durante la polimerización. La relación ponderal de agua a monómero, preferiblemente, ascenderá a 2:1 hasta 1:1. Se continúa polimerizando hasta que más de un 90%, preferiblemente, más de un 96% del monómero o de los monómeros hayan poli- 20 merizado. Este grado de conversión se alcanza, generalmente, al cabo de 4 hasta 20 horas. El látex de caucho obtenido tiene un tamaño de partícula de menos de 0,2 μ m, preferiblemente, menos de 0,15 μ m. La distribución de tamaño de partícula de tales látices es relativamente estrecha, de manera que el 25 sistema puede considerarse como prácticamente monodisperso.

En la segunda etapa, el látex de caucho puede ser aglomerado. Esto se realiza, por ejemplo, agregando una dispersión de un polímero de un éster de ácido acrílico. Preferiblemente, se usarán dispersiones de copolimerizados de ésteres de ácido acrílico y alcoholes acrílicos con 1 hasta 4 átomos de carbono, preferiblemente de etilacrilato con un 0,1 hasta 10% en peso de monómeros, que usados por si solos dan polímeros solubles en agua, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilmetacrilamida o N-vinilpirrolidona. Se prefiere en especial un copolimerizado con un 96% en etilacrilato y un 4% en metacrilamida. La dispersión aglomerante puede contener también varios de los polimerizados de éster acrílico mencionados.

La concentración de los polímeros de éster acrílico en la dispersión, generalmente, ascenderá a 3 hasta 40% en peso. En la aglomeración se usan 0,2 hasta 10, preferiblemente 1 hasta 5 partes en peso de la dispersión aglomerante por 100 partes en peso del látex de caucho, en cada caso calculado como sólidos. La aglomeración se realiza agregando la dispersión aglomerante al látex de caucho. Normalmente, la velocidad en que se agrega la dispersión no es crítica; la adición generalmente durará alrededor de 1 hasta 30 minutos y se realizará a una temperatura de entre 20 y 90°C, preferiblemente entre 30 y 75°C.

25

Bajo las condiciones mencionadas se aglomera tan sólo una parte de las partículas de caucho, de manera que resulta una distribución bimodal o amplia. Generalmente, más de un 50%, preferiblemente un 75 hasta 95% del número total de partículas están presentes en estado sin aglomerar después del proceso de aglomeración. El diámetro medio de las partículas de caucho asciende a 0,20 hasta 0,45 μ m, preferiblemente 0,26 hasta 0,35 μ m. El látex aglomerado obtenido es relativamente estable, de manera que puede ser perfectamente almacenado y transportado sin que se produzca coagulación.

Para obtener el polimerizado de injerto (B) se polimeriza en un segundo paso una mezcla monómera de estireno y acrilonitrilo en presencia del látex de polibutadieno así obtenido, ascendiendo la relación ponderal de estireno a acrilonitrilo en la mezcla de monómeros a 75:25 hasta 65:35, preferiblemente 70:30. Ventajosamente, esta copolimerización por injertación de estireno y acrilonitrilo sobre el polimerizado de butadieno que sirve de base de injertación también se realizará en emulsión acuosa bajo las condiciones convencionales arriba especificadas. La copolimerización por injerto, ventajosamente, puede realizarse en el mismo sistema que la polimerización en emulsión destinada para la obtención de la base de injertación (B_1) y en caso de ser necesario se agregará emulsificante e iniciador adicional. La mezcla monómera a injertar que se compone de estireno y acrilonitrilo

se puede agregar a la mezcla de reacción de una vez, gradualmente en varias etapas o preferiblemente en forma continua durante la polimerización. La copolimerización por injertación de estireno y acrilonitrilo en presencia del polimerizado de butadieno se conduce

5 de manera que resulte un grado de injertación de un 25 hasta 45% en peso, preferiblemente un 30 hasta 40% en peso, en el copolimerizado de injerto (B). Ya que el rendimiento de injertación no alcanza un 100%, es preciso usar en la copolimerización por injerto una cantidad un poco más grande de la mezcla monómera de

10 estireno y acrilonitrilo que la que corresponde al grado de injertación deseado. El control del rendimiento de injertación de copolimerizaciones por injerto y con ello el control del grado de injertación del copolimerizado (B) listo es conocido al perito y puede ser realizado, entre otros, controlando la velocidad de

15 adición de los monómeros o adicionando un regulador (Chauvel y Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), pp. 329). En la copolimerización por injerto en emulsión generalmente se forma un 5 hasta 15% en peso, referido al copolímero de injerto, de copolimerizado de estireno/acrilonitrilo libre, sin injertar. La proporción de

20 copolímero de injerto (B) en el producto de polimerización resultante de la copolimerización por injerto se determina mediante el método abajo indicado.

La obtención de tales polimerizados está descrita, por ejemplo,

25 en la publicación de solicitud de patente alemana DAS 2 427 960.

El componente (C) se prepara igualmente en dos etapas, preparándose primero un copolimerizado (C_1) sobre el cual se injerta en una segunda etapa estireno y acrilonitrilo para obtener el polimerizado (C).

5

El copolimerizado (C_1) se obtiene mediante polimerización convencional en emulsión acuosa. Los comonómeros que forman este copolimerizado (C_1) son butilacrilato y/o etilhexilacrilato que se emplean en cantidades de 30 hasta 77% en peso, butadieno que
10 constituye un 20 hasta 40, preferiblemente 30 hasta 35% de los comonómeros, y vinilalquiléteres con 1 hasta 8 átomos de carbono en el radical alquilo que se usa en una cantidad de 3 hasta 30% en peso, preferiblemente 5 hasta 20% en peso. Se usan los emulsificantes convencionales, tales como sales sódicas de ácidos
15 parafinsulfónicos con 12 hasta 18 átomos de carbono, aril-sulfonatos, sales sódicas de ácidos grasos con aprox. 16 hasta 18 átomos de carbono, sulfatos de alcohol graso con aprox. 12 hasta 18 átomos de carbono y emulsificantes similares en cantidades de aprox. 0.1 hasta 3% en peso; como iniciadores de polimeri-
20 zación se usan en general compuestos formadores de radicales, tales como persulfatos, peróxidos o hidroperóxidos o también compuestos azo.

En la obtención del copolimerizado (C_1) es particularmente im-
25 portante que estén presentes vinilalquiléteres, preferiblemente

vinilmetiléteres. El vinilalquiléter, cuyo grupo alquilo puede contener 1 hasta 8 átomos de carbono, puede agregarse completamente al comienzo de la polimerización. Sin embargo, es asimismo posible agregarlo en porciones. Todavía no se ha podido aclarar
5 en que forma copolimerizan los vinilalquiléteres o afectan las propiedades de coagulación de los copolímeros. Pero se ha encontrado que cuando se agrega este monómero durante la polimerización se obtiene un copolimerizado con mejores propiedades, que copolimerizados comparables que no lo contienen.

10

A continuación, el copolímero de injerto (C) se prepara en un segundo paso en forma similar a la obtención del copolímero de injerto (B), usando una mezcla monómera de estireno y acrilonitrilo en presencia del copolimerizado de butadieno/éster acrílico/
15 viniléter. La injertación tiene lugar de manera similar a la descrita para la preparación del copolimerizado de injerto (B).

El mezclado del componente duro (A) con los productos obtenidos en las copolimerizaciones por injerto realizadas para obtener
20 los componentes (B) y (C) se puede efectuar de tal forma que primero se mezcla una parte del componente duro (A) con el componente (B) y el resto del componente (A) se mezcla con el componente (C) y a continuación se mezclan las mezclas (A+B) y (A+C). Pero también es posible mezclar primero los compo-
25 nentes (B) y (C) y agregar luego a esta mezcla de (B+C) el com-

ponente duro (A) que se ha preparado separadamente. Para los fines de la invención, los componentes (A), (B) y (C) se mezclan en una relación tal que los dos polimerizados de butadieno y de butadieno/éster acrílico/viniléter (B_1) y (C_1) que sirven de base de injertación estén presentes en la mezcla total de (A+B+C) en una relación ponderal de (B_1) : (C_1) de alrededor de 70:30 hasta aprox. 30:70, preferiblemente 50:50, y que además la proporción de los dos polimerizados que sirven de base de injertación ($B_1 + C_1$) en la mezcla total (A+B+C) sea de 10 hasta 35% en peso, preferiblemente 15 hasta 30% en peso, referido a la mezcla (A+B+C).

Los componentes (A), (B) y (C) se pueden mezclar en cualquier forma deseada y mediante cualquier método convencional. Por ejemplo, cuando los componentes se han preparado mediante polimerización en emulsión, se pueden mezclar las dispersiones poliméricas entre sí, luego se pueden co-precipitar los polimerizados y elaborar la mezcla polimérica. Sin embargo, se prefiere mezclar los componentes (A), (B) y (C) que, en caso de ser necesario, se han aislado previamente de la solución o dispersión acuosa obtenida del proceso de polimerización, extruyendo, amasando o moliéndolos conjuntamente. Los productos de las copolimerizaciones por injerto (componentes B y C) obtenidos en dispersión acuosa también se pueden librar tan sólo parcialmente del agua y mezclar en forma de migajas mojadas con el

componente duro (A), en cuyo caso los copolimerizados de injerto se secan completamente durante el mezclado.

Las mezclas de los componentes (A), (B) y (C) pueden contener como
5 componente adicional (D) cualquiera de las sustancias auxiliares y aditivos que se suelen usar en polimerizados ABS. Como tales pueden mencionarse: cargas, otros plásticos compatibles, colorantes o pigmentos, sustancias antiestáticas, antioxidantes, agentes ignífugos y lubricantes. Las sustancias auxiliares y
10 adicionales se usan en las cantidades convencionales y efectivas de 0,1 hasta en total 30% en peso, referido a la mezcla (A+B+C).

Como sustancias antiestáticas entran en consideración, p.ej. los
15 polietilenglicoles, polipropilenglicoles y especialmente los copolímeros a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. Además son apropiadas las sales de ácidos alquilsulfónicos o alquilarilsulfónicos o las alquilaminas etoxiladas de cadena
larga.

20 Sorprendentemente se ha encontrado que los compuestos de moldeo obtenidos según el procedimiento de la invención además de tener un excelente brillo superficial son muy poco sensibles al calor y excelentemente elaborables, pudiéndose fabricar a partir de ellos p.ej. cuerpos de moldeo bajo las más
25

variadas condiciones de elaboración, pero cuyas propiedades mecánicas varían poco. Además, se ha visto que el tono de color de compuestos de moldeo oscuros no cambia, es decir no vuelve mohoso, y se evita la formación de estriás en la elaboración. Otra ventaja reside en que los compuestos de moldeo son más estables al amarilleamiento.

Los compuestos obtenidos según la invención se pueden elaborar mediante los procedimientos termoplásticos convencionales, p.ej. extrusión y moldeo por inyección, en una gran variedad de cuerpos de moldeo, tales como capas de aparatos domésticos, teléfonos, planchas, tubos y juguetes para niños. Como ya se ha mencionado, los materiales son particularmente apropiados para la fabricación de piezas o cuerpos de moldeo colorados de la categoría mencionada, tal y como se usan en especial para cajas de aparatos eléctricos, juguetes para niños y muebles.

La invención se ilustrará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos. Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren, salvo indicación contraria, al peso.

Las tamaños de partícula medios estipulados por la invención son tamaños de partícula de peso promedio, tal y como se determinan mediante una ultracentrífuga analítica aplicando el método de

W.Scholtan y H.Lange, Kolloid-Z. und Z. für Polymere 250 (1972),
782 - 796. La medición mediante la ultracentrífuga da la distri-
bución cumulativa de masa del diámetro de partícula de una
prueba. De este resultado se puede deducir el porcentaje en
5 peso de las partículas que tienen un diámetro igual a o menor
a un valor determinado. El diámetro de partícula medio que tam-
bién se denomina valor d_{50} de la distribución cumulativa de masa,
está definido como el diámetro de partícula que es tal que un
50 por ciento en peso tienen un diámetro más pequeño que dicho
10 valor. El rendimiento de injertación y con ello la proporción de
copolímero de injerto en el producto obtenido de la copolimeri-
zación por injertación se determinó extrayendo este producto
de polimerización con metiletilcetona a 25°C. El grado de injer-
tación del copolimerizado de injerto, a saber el porcentaje de
15 estireno y acrilonitrilo injertados contenido en el copolímero,
se obtiene sencillamente mediante determinación por análisis
elementar de nitrógeno (del acrilonitrilo) y oxígeno (del éster
acrílico) en el gel que es insoluble en metiletilcetona. La
viscosidad intrínseca del componente duro se midió en dimetil-
20 formamida como ya se ha descrito. La resistencia al choque con
entalladura de los materiales se determinó según el método de la
norma DIN 53 453 a 23°C en pequeñas varillas normalizadas que
fueron moldeadas por inyección a una temperatura de 250°C ó
280°C.

Las viscosidades intrínsecas se determinan en solución al 0,5% en dimetilformamida a 25°C.

Ejemplos

5 Componente duro (A)

Un copolímero conteniendo 65 partes de estireno y 35 partes de acrilonitrilo como unidades copolimerizadas se preparan mediante polimerización en solución continua, aplicando un proceso como aquél que se describe en Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, 10 volumen V (poliestireno), Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, página 124, líneas 12 et seq. El copolimerizado tiene una viscosidad intrínseca de 55.

Copolimerizado de injerto (B)

15 Un látex de polibutadieno se prepara polimerizando 55 partes de butadieno a 25°C en presencia de una solución de 0,6 partes de terc.-dodecilmercaptano, 0,7 partes de alquilsulfonato C₁₄ de sodio como emulsificante, 0,2 partes de peroxidisulfato de potasio y 0,2 partes de pirofosfato de sodio en 80 partes de agua. Termi- 20 nada la reacción se quita la presión del autoclave de polimerización. La conversión es de un 98%.

Se obtiene un polibutadieno con un tamaño de partícula medio de 0,1 μm. El látex se aglomera agregando 25 partes de una emul- 25 sión de un copolimerizado que se compone de 96 partes de etil-

acrilato y 4 partes de metacrilamida, ascendiendo el contenido sólido de esta emulsión a 10 partes en peso; resulta un látex de polibutadieno de un tamaño de partícula medio de 0,35,um. Después de adicionar 40 partes de agua, 0,4 partes de alquilsulfonato C₁₄ de sodio y 0,2 partes de peroxidisulfato de potasio se introducen dentro de 4 horas 45 partes de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación de 70:30. La polimerización se realiza a 75°C agitando la preparación. La conversión, referido a estireno-acrilonitrilo, es prácticamente cuantitativa. La dispersión de caucho de injerto obtenida se precipita mediante solución de cloruro de calcio y el copolimerizado de injerto separado se lava con agua.

Copolimerizado de injerto (C)

15 150 partes de agua destilada, 1 parte de alquilsulfonato C₁₄ de sodio, 0,2 partes de peroxidisulfato de potasio y 0,2 partes de pirofosfato de sodio se calientan en un autoclave agitador a 65°C. A continuación, se agregan 10 partes de butadieno, 10 partes de butilacrilato y 3 partes de vinilmetiléter, y la mezcla se agita durante una hora. A continuación, se agrega una mezcla de 20 partes de butadieno y 32 partes de butilacrilato continuamente dentro de 6 horas. Se continúa polimerizando durante 2 horas y, a continuación se quita la presión del autoclave. La dispersión polímera obtenida, que tiene un contenido sólido de 25 un 33%, presenta una estrecha distribución de tamaño de partícula,

ascendiendo el diámetro de partícula medio a 0,08 μ m.

Después de agregar 0,1 parte de peroxidisulfato de potasio a la dispersión arriba descrita, se introduce dentro de 2 horas
5 25 partes de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación 70:30 y se continúa polimerizando durante 1 hora. La conversión, referido a estireno/acrilonitrilo es de más de un 99%.

El copolimerizado de injerto obtenido se elabora en la forma
10 descrita para el copolimerizado (B).

En una extrusionadora de mezclado se prepara una mezcla a partir de 67 partes del componente duro y partes variadas de los copolimerizados de injerto (B) y (C), una parte de un copolimerizado de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno con
15 un peso molecular medio de aprox. 3000, 0,2 partes de un antioxidante fenólico y 4 partes de un pigmento orgánico.

En la siguiente tabla 1 figuran las relaciones en las cuales
20 se mezclaron los componentes (A), (B) y (C).

Las mezclas tal y como se definen en los ejemplos 2, 4, 5 y 11 según la invención y en los ejemplos comparativos b, d y e se coloraron de negro y se comprimieron dando placas de tamaño
25 100 x 100 x 3 mm. Estas placas se almacenaron en un cuarto

cerrado en el cual pudo entrar luz por la ventana. Las pruebas comparativas hechas de las mezclas b, d y e tuvieron una superficie grisáda mohosa al cabo de tres meses, mientras que aquellas placas hechas de las mezclas definidas en los ejemplos
5 de la invención no habían cambiado de aspecto.

Cada vez 50 g de las mezclas de 1 hasta 11, a y c se cargan en un laminador de laboratorio (225 x 10 mm) de la casa Berstorff donde se elaboran durante 5 minutos a 200°C y 15 rev/min en una piel
10 laminada aprop. 400,um de gruesa.

Las pruebas de las mezclas 1 hasta 11 dan una fusión homogénea en el laminador y una piel laminada completamente sin manchas y estrías.

15

Las mezclas a y c dan una fusión inhomogénea y la piel laminada muestra numerosas manchas y estrías.

Mediante una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg-
20 Allrounder 200 se fabrican a partir de las mezclas bajo las temperaturas indicadas placas coloradas de rojo, de las dimensiones 50 x 40 x 2. El brillo de los espécimen se determina mediante mediciones de reflexión usando un fotómetro Lange. Los ángulos de incidencia y reflexión ascienden a 45° respectivamente.
25 mente. Como standard se usa un papel de filtro blanco

(0 = lectura de la escala) y un espejo de vidrio negro (= 65, lectura de escala). Los resultados están resumidos en la tabla 2.

5 Contrario al ejemplo comparativo d, en las piezas moldeadas a partir de las mezclas obtenidas según la invención, el brillo no fue pendiente de la temperatura de elaboración.

Para determinar las características de amarilleamiento se fabrican placas coloradas de blanco de las dimensiones
10 50 x 40 x 2. Estas placas se exponen hasta 200 horas a la luz en un Xenotest 1200 de la casa Heraeus. En comparación con las pruebas comparativas a, c y e, aquellas preparadas según la invención sólo muestran poco amarilleamiento.
Los resultados figuran en la tabla 3.

15

20

25

Tabla 1

Composición de las mezclas

ejemplos (que corres- ponden a la inven- ción)	componente duro (A)			copolimerizado de injerto (B)					
	estireno [partes]	acri- nitrilo [partes]	viscosi- dad in- trinseca	partes en la mezcla	caucho [partes]	d ₅₀ [µm] caucho aglomerado	grado de injerta- ción	partes de acri- trilo en la envoltura injertada	partes en la mezcla
1	65	35	55	67	55	0,35	45	30	10
2	65	35	00/55 (112)	67	55	0,35	45	30	10
3	65	35	55	67	55	0,35	45	30	10
4	65	35	55	67	55	0,35	45	30	20
5	65	35	55	67	55	0,35	45	30	20
6	65	35	55	67	55	0,35	45	30	10
7	75	25	00	67	55	0,35	45	30	10
8	65	35	00/55 (112)	67	55	0,35	45	30	10
9	65	35	00/55 (112)	67	60	0,35	40	30	10
10	65	35	00/55 (112)	67	45	0,35	55	30	10
11	65	35	00/55 (112)	67	55	0,35	45	30	10
ejemplos comparativos (que no correspon- den a la inven- ción)									
a	65	35	55	67	55	0,35	45	30	30
b	65	35	55	67	55	0,35	45	30	30
c	65	35	55	67	55	0,35	45	30	30
d	65	35	55	67	-	-	-	-	-
e	65	35	55	67	-	-	-	-	-

35 30 25 20 15 10 5

Continuación de la tabla 1

Ejemplos (que corresponden a la invención)	Copolimerizado de injerto (C)									
	caucho [partes]	d ₅₀ [µm] caucho	butadieno [partes]	butilacrilato [partes]	vinilmetiléter [partes]	grado de injertación	partes de acrilonitrilo en la envoltura injertada	partes en la mezcla		
1	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
2	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
3	75	0,00	40	56	4	25	30	20		
4	75	0,00	40	56	4	25	30	13		
5	75	0,00	40	56	4	25	30	10		
6	75	0,00	40	56	4	25	30	23		
7	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
8	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
9	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
10	75	0,00	40	56	4	25	30	15		
11	75	0,00	56	40	4	25	30	15		
Ejemplos comparativos (que no corresponden a la invención)										
a	-	-	-	-	-	-	-	-		
b	75	0,00	40	56	4	25	30	30		
c	75	0,00	40	56	4	25	30	3		
d	75	0,00	40	56	4	25	30	33		
e	75	0,00	41	59	-	25	30	33		

35 30 25 20 15 10 5

Tabla 2 - Dependencia del brillo superficial de la temperatura de elaboración

temperatura de elaboración [°C]	230						250						270					
	30		60		30		60		30		60		30		60			
	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0	0,4	2,0		
temperatura de moldeo [°C]	51	52	52	55	51	51	51	54	53	49	53	54	53	54	53	54	53	
tiempo de inyección [seg]	51	52	52	55	51	51	54	53	49	53	54	53	54	53	54	53	53	
ejemplo 2																		
ejemplo comparativo D	47	19	62	41	51	24	63	41	45	17	55	29						

Tabla 3 - Características de amarilleamiento de placas coloradas de blanco en el aparato Xenon (según la norma ASTM D 1925)

ejemplo	Yellowness-Index	
	inicialmente	al cabo de 200 horas
1	6	9
2	7	12
7	8	12
A	10	18
C	9	17
E	12	19

5

10

15

20

25

30

35

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de materiales termoplásticos resistentes al choque, copolimerizando estireno y/o α -metilestireno con un 20 hasta 40% en peso de acrilonitrilo (componente A), e injertando en una segunda etapa separada un 20 hasta 60% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal de 75:25 hasta 65:35 sobre (B_1) un 40 hasta 80% en peso de un polimerizado de butadieno con un tamaño de partícula medio de 0,20 hasta 0,45 μ m (valor d_{50} de la distribución de masa acumulativa) (componente B), refiriéndose los porcentajes al componente B, e injertando en una tercera etapa separada un 15 hasta 50% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal de 75:25 hasta 65:35 sobre (C_1) un 50 hasta 85% en peso de un copolimerizado formado de 30 hasta 77% en peso de butilacrilato y/o etilhexilacrilato, 20 hasta 80% en peso de butadieno y 3 hasta 10% en peso de vinilalquiléter con 1 hasta 8 átomos de carbono en el radical alquilo, ascendiendo los porcentajes de los componentes monómeros en total a 100, y que posee un tamaño de partícula medio de menos de 0,15 μ m (valor d_{50} de la distribución acumulativa de masa) (componente C), refiriéndose los porcentajes al peso del componente (C), y mezclando los componentes ((A) + (B) + (C)) en una relación tal que la relación ponderal de las bases de injertación (B_1) y (C_1) esté comprendida entre 70:30 hasta 30:70, y la suma de las dos bases de injertación sea alrededor de un 10 hasta 35% en peso, referido a la mezcla total de (A) + (B) + (C).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para obtener el componente (B) se usa una base de injertación (B_1) que tiene un tamaño de partícula medio de 0,26 hasta 0,35 μm .
- 5
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado porque para obtener el componente (B) se injerta un 40 hasta 50% en peso de la mezcla de estireno y acrilonitrilo sobre un 50 hasta 60% en peso, referido a (B), de una base de injertación (B_1).
- 10
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque para obtener el componente (C) se usa una base de injertación (C_1) que posee un diámetro de partícula medio (medio ponderal) de aprox. 0,07 hasta 0,09 μm .
- 15
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque para obtener el componente (C) se injerta un 35 hasta 20% en peso, referido a (C), de la mezcla de estireno y acrilonitrilo sobre un 65 hasta 80% en peso, referido a (C) de una base de injertación (C_1).
- 20
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque los dos componentes (B) y (C) se mezclan en una cantidad tal que la relación ponderal de las bases de injertación
- 25

(B₁) : (C₁) sea de aprox. 60:40 hasta 50:50.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque los componentes (A), (B) y (C) se mezclan en una cantidad tal que la proporción de las dos bases de injertación (B₁) + (C₁) ascienda en total a 15 hasta 30% en peso, referido a la mezcla total de (A)+(B)+(C).
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como componente adicional (D) se puede agregar a los componentes (A), (B) y (C) las sustancias auxiliares y adicionales convencionales en las cantidades convencionales y efectivas.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque el componente adicional (D) es un polimerizado de óxido de etileno y/u óxido de propileno.
10. Procedimiento para la obtención de materiales termoplásticos resistentes al choque tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1950
25 BASF Aktiengesellschaft

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

