

PATENTE DE INVENCION

209007

CASE 17-F



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMBINACIONES  
MULTICOMPUESTAS DE MATERIAS POLIMERAS".

---

SOLICITANTES: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER Co., entidad  
norteamericana, residente en: AKRON, 17,  
Ohio, Estados Unidos de América.

---

- Este invento se refiere a nuevas mezclas de componentes múltiples de materiales altamente polimerizados y, más especialmente, a composiciones que contengan (A) un copolímero de adición de estireno en un polímero o copolímero de butadieno; (B) un copolímero de butadieno-estireno y (C) una resina de poliestireno. Tal como se emplean en esta Memoria y se define en el Informe sobre la Nomenclatura, de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, Journal of High Polymer Science, Volumen VIII, Pág. 260,
5. la denominación "copolímero de adición de estireno en un
- 10.



polímero de butadieno" significa un producto polimerizado, obtenido sometiendo estireno a las condiciones de polimerización, en presencia de un polímero de butadieno, previamente preparado, como se describirá más adelante.

15. Se han hecho varias propuestas para combinar los polímeros resinosos con los polímeros mucilaginosos a fin de obtener materiales dotados de nuevas propiedades, y no encontradas en ninguno de los componentes separados. Por ejemplo, las composiciones que contienen resina de
20. cloruro vinílico con copolímeros mucilaginosos butadieno-acrilonitrilo, y las mezclas que comprenden copolímeros de estireno-acrilonitrilo con copolímeros mucilaginosos de butadieno-acrilonitrilo, han conseguido un éxito comercial relativo, ya que estas composiciones son relativamente acar-
25. tonadas y constituyen materiales rígidos que preparados en forma de planchas, pueden moldearse ulteriormente en caliente para obtener una gran variedad de artículos. Sin embargo, todas estas composiciones requieren, como material de partida, el acrilonitrilo de precio relativamente eleva-
30. do. Desgraciadamente también estos productos carecen de la combinación de propiedades de elevado módulo de elasticidad combinadas con las características de adecuada deformación por el calor, así como de elevada resistencia al choque, entre amplios límites de temperaturas.
35. Consiguientemente, un objeto de este invento, es proporcionar nuevas combinaciones constituidas por un gran número de sustancias polímeras.
- Otro objeto es proporcionar composiciones de esta naturaleza partiendo de hidrocarburos relativamente
40. económicos, como materiales de partida, y más especialmente,



partiendo del butadieno y del estireno.

45. Otro objeto consiste en proporcionar composiciones tales que permitan, por lo menos parcialmente, el empleo de materiales polímeros que se encuentran en el comercio, tales como los copolímeros mucilaginosos butadieno-estireno y el poliestireno.

50. Un nuevo objeto es proporcionar composiciones de esta naturaleza, dotadas de propiedades nuevas y superiores que las hagan adecuadas para nuevos usos y que, especialmente, estén dotadas de elevada resistencia al choque, punto de deformación térmica bastante alto y elevado módulo de elasticidad.

55. Todavía otro objeto consiste en obtener composiciones dotadas de una resistencia excelente al choque a baja temperatura, sin que ello menoscabe sensiblemente las demás propiedades excelentes observadas en relación con los objetos anteriores.

60. Otro objeto consiste en proporcionar combinaciones nuevas que, en forma de plancha son adecuadas para el moldeo ulterior, en caliente, con objeto de obtener diferentes artículos.

Otro objeto es el proporcionar nuevas composiciones de moldeo, que se presten adecuadamente al moldeo por inyección y por extrusión o expulsión.

65. En el curso de la Memoria se harán evidentes otros objetos todavía.

Este invento se describirá haciendo referencia al dibujo adjunto, en el que:

70. La figura 1 es un gráfico trilineal, fragmentario, de composiciones preferidas del tipo a que este invento se



refiere basadas en una combinación especial de tres materiales polímeros de partida; en el gráfico se representan las isolíneas para la resistencia al choque y las temperaturas de resquebrajamiento de las mezclas.

75. La figura 2 es un gráfico trilineal, fragmentario, del mismo sistema de la figura 1, excepto que las isolíneas son las del módulo de elasticidad de Young.

80. La figura 3 es un gráfico fragmentario del mismo sistema de la figura 1, excepto que las isolíneas son las de las durezas Rockwell de las composiciones, y

La figura 4 es un gráfico completo, a escala reducida, del cual son partes las figuras 1 a 3, y que representa los contornos o linderos de las composiciones a que este invento se refiere.

85. RESUMEN DE ESTE INVENTO.

De acuerdo con este invento, se consiguen los objetos anteriores, y otros, en composiciones que contengan los componentes siguientes, en las proporciones indicadas:

90. A. Una resina tipo estireno 5 a 95%, con respecto al peso total de componentes A, B y C.
- B. Un copolímero de adición de estireno en un polímero o copolímero mucilaginoso de butadieno 20 a 95% ) Con respecto al peso combinado de componentes B y C, exceptuando el componente A.
- C. Polímero o copolímero mucilaginoso de butadieno 5 a 80% )

95. Los componentes A, B y C a su vez deben constituir, por lo menos, el 75% de toda la composición siendo el resto los cuerpos distintos, tales como cargas, pigmentos, agentes de refuerzo, plastificadores, estabilizadores y análogos. Las composiciones resultantes forman mezclas compatibles, a

100. pesar de la conocida incompatibilidad del poliestireno con



- los copolímeros mucilaginosos butadieno-estireno. Las composiciones tienen excelentes resistencias al choque, buenas temperaturas de deformación térmica, módulos de elasticidad adecuados y resistencias apropiadas a la tensión. Especialmente, las composiciones que contienen 55 a 85% de poliestireno pueden utilizarse adecuadamente en forma de planchas relativamente rígidas y densas destinadas a moldearse posteriormente en una gran variedad de artículos de diferentes formas. Pueden también fabricarse con ellas artículos de diferentes formas, por los métodos de moldeo por inyección y por extrusión o expulsión. Las planchas para el moldeo ulterior de las composiciones a que este invento se refiere, tienen corrientemente excelentes propiedades a baja temperatura, especialmente cuando el polímero de butadieno o copolímero (C) no contiene más del 20% de estireno.
- 105.
  - 110.
  - 115.

Las composiciones a que este invento se refiere, de un contenido relativamente elevado de poliestireno, por ejemplo de 85% a 95% con respecto al peso de los componentes esenciales A, B y C, encuentran aplicación especial en el moldeo por inyección. Las composiciones de este tipo combinan la resistencia y la dureza excelentes del poliestireno con un elevado grado de resistencia a las cargas de choque.

120.

COPOLIMEROS DE ADICION DE ESTIRENO EN POLIMEROS  
Y COPOLIMEROS MUCILAGINOSOS DE BUTADIENO.

125.

Son materiales obtenidos añadiendo estireno monómero a un latex ya completa o casi completamente polimerizado por radicales libres, de un polímero o copolímero mucilaginoso de butadieno. La polimerización por los procesos de radicales libres, se prosigue a continuación. En el producto

130.



- resultante, parece que el estireno se ha combinado con el butadieno ya polimerizado; en todo caso solamente pueden separarse del mismo, por métodos físicos, pequeñas cantidades de polímero de estireno. Estos productos se denominan en esta Memoria "copolímeros de adición" de estireno en el
135. polímero o copolímero de butadieno. Este tipo de producto y de procedimiento se califican de "epipolímeros" y "epipolimerización" en la Solicitud anterior de este solicitante, número de Serie 216,233 presentada el 17 de Marzo de 1951,
140. y las denominaciones "copolímero (o copolimerización) de adición" y "epipolímero (o epipolimerización)" pueden usarse indistintamente. Sin sostener por completo esta teoría, se cree que se reactivan centros a lo largo de las cadenas del butadieno ya polimerizado, que sirven para iniciar nuevas
145. cadenas de ramificación lateral de estireno polimerizado, unidas a las cadenas anteriores de polímero de butadieno.

- Con referencia al latex de polímero o copolímero mucilaginoso de butadieno, en el que el estireno ha de copolimerizarse por adición o acoplamiento, puede ser un latex
150. de (I) esencialmente un homopolímero de butadieno, o (II) esencialmente un copolímero de butadieno con (1) estireno; con (2) alfa-metil estireno o con (3) una mezcla de estireno y de alfa-metil estireno. Los copolímeros (II) deben contener por lo menos el 60% de butadieno copolimerizado en su
155. masa. Los homopolímeros y copolímeros pueden contener, además del butadieno y el estireno y/o alfa-metil estireno, no más de un 10% de otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con ellos, cuyos compuestos copolimerizables pueden ser sencillamente no saturados, o conjugados y doblemente no saturados. Pueden figurar también
- 160.



- en los copolímeros proporciones muy reducidas por ejemplo hasta el 3% de compuestos doblemente no saturados, no conjugados y de enlace transversal, tales como el benceno divinílico. Debe tenerse presente que los porcentajes anteriores son sobre la base del peso de los copolímeros. Los monómeros adecuados, para la copolimerización<sup>con</sup>/el butadieno, incluyen, por ejemplo, los compuestos vinílicos, tales como el acetato vinílico, el formiato vinílico, el propionato vinílico, los esteres elevados grasos de vinilo, tales como el estearato vinílico, el cloruro vinílico, el fluoruro vinílico y similares; los derivados vinílicos aromáticos, tales como los diferentes estirenos mono- y poli-nuclearmente clorados, el naftaleno vinílico, el carbazol vinílico y análogos; los éteres y cetonas de vinilo, tales como metilvinil cetona, la etilvinil cetona, el éter metilvinílico, el éter etilvinílico, el éter isopropil vinílico, y similares; los compuestos de vinilideno, tales como el cloruro de vinilideno, el cloro-bromuro de vinilideno, la cetona metil-isopropenífica, el aceto iso-propenífico y similares;
- 165.
- 170.
- 175.
- 180.
- 185.
- 190.
- los compuestos acrílicos, tales como los ácidos acrílico y metacrílico, el acrilato metílico, el metacrilato metílico, el acrilato etílico, el maleato dietílico, el anhídrido maleico y similares; y compuestos no saturados y conjugados, tales como el isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, cloropreno, piperileno, 2,3-dicloro-1,3-butadieno y análogos. Para una lista más completa de compuestos conocidos que se copolimerizan con butadieno, puede consultarse Krczil, "Kurzes Handbuch der Polymerisations-Technik", Edwards Brothers, Inc. Volumen 2, pag. 655-656, en los párrafos que figuran en el epígrafe "Butadien".



- La polimerización original o primitiva del latex en el que el estireno ha de copolimerizarse por adición puede llevarse a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento corriente o adecuado de la técnica. En general, el butadieno, junto con cualesquiera comonomeros a utilizar, se emulsiona en agua con ayuda de agentes emulsionadores formadores de micelas; que generalmente son compuestos que contienen grupos hidrocarburos de 8 a 22 átomos de carbono unidos a grupos de solubilización altamente electrovalentes,
195. tales como grupos metal alcalino y carboxilato amónico, grupos semi-ester sulfato, grupos sulfonato, grupos ester parcial fosfato, y similares. Los agentes emulsionadores ejemplares o típicos incluyen el oleato sódico, el estearato sódico, las sales de sodio de los sulfatos semi-esteres
200. de los alcoholes grasos, obtenidos por reducción de los ácidos grasos de los aceites naturales, tales como el aceite de coco; el abietato sódico, las sales sódicas de esteres sulfosuccínicos, tales como el dioctil-sulfosuccinato sódico, las sales sódicas de ácidos benceno- y naftaleno sulfónicos
205. alcohilados, tales como el didodecil-naftaleno-sulfonato sódico, sales de sodio de monoglicéridos grasos mono-sulfonados, y análogos. El medio de polimerización contendrá un catalizador adecuado soluble en agua y generador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno, persulfatos
210. sódico o potásico, perboratos, peracetatos, percarbonatos y similares, catalizadores que pueden estar asociados con sistemas activadores, tales como sistemas redox (reducción-oxidación) que impliquen metales versivalentes, y agentes reductores suaves. El medio de polimerización contendrá
215. también, generalmente, un agente de desplazamiento de cade-
- 220.



- nas, tales como un mercaptán alcohílico elevado, del orden del mercaptán dodecilico que modere los pesos moleculares de los productos y, a la vez, ayude a iniciar la acción de los catalizadores en la polimerización. Sin embargo, éstos se usarán en cantidades algo menores de las empleadas cuando el butadieno se polimeriza para producir un elastómero para fines generales, ya que cualquier agente residual de desplazamiento de cadenas podría retardar indebidamente la reacción del estireno añadido para la copolimerización por adición. La polimerización puede realizarse a temperaturas comprendidas entre 40°C. y 80°C. o, en el caso de sistemas activados, puede realizarse entre límites que incluyen temperaturas inferiores, tales como de 0°C. a 80°C. La polimerización se aplicará corrientemente para una conversión de, por lo menos alrededor del 75% antes de añadir el estireno para la copolimerización por adición en la masa. Todo butadieno y comonomero asociado sin reaccionar pueden retirarse, y con preferencia se retiran del latex antes de añadir el estireno para la copolimerización por adición.
225. Al latex preparado como acaba de describirse, se le añade estireno en cantidad suficiente para constituir por lo menos el 10% del peso combinado de este estireno nuevamente añadido y del polímero o copolímero de butadieno que ya se encontraba en el latex. La polimerización se continúa, bien bajo la acción del catalizador primitivamente suministrado en la preparación del latex de polímero o copolímero de butadieno, o bien por la acción de catalizadores suplementarios del mismo tiempo. Las condiciones de polimerización se conservan hasta que la proporción de estireno copolimerizada por adición en el latex de polímero o copolí-
- 230.
- 235.
- 240.
- 245.
- 250.



28

mero de butadieno asciende a 10%-80% del copolímero de adición resultante total. El latex resultante puede coagularse inmediatamente para recuperar el copolímero de adición a fin de mezclarlo por molienda con los demás componentes, o bien puede utilizarse el latex para mezclar con los demás componentes en igual forma.

255.

POLIMERO O COPOLIMERO  
DE BUTADIENO.

La preparación de polímeros de este tipo es análoga al procedimiento que acaba de describirse en "COPOLIMEROS DE ADICION DE ESTIRENO EN POLIMEROS Y COPOLIMEROS MUCILAGINOSOS DE BUTADIENO" hasta la etapa inmediatamente anterior a la adición de estireno para copolimerización por adición. El tipo de monómeros empleados y las proporciones de los mismos serán iguales a los substratos del copolímero de adición, ésto es, los productos deben contener por lo menos el 50% de butadieno, estando constituido el resto por estireno y/o alfa-metil estireno, con no más del 10% de cualesquiera otros productos no saturados. Desde el punto de vista de las propiedades a bajas temperaturas de las composiciones finales a que este invento se refiere, los homopolímeros directos de butadieno, o los copolímeros que contengan de 90 a 100% de butadieno y de 0 a 10% de estireno, son los preferibles. No existe restricción especial en cuanto a la cantidad empleada de agentes de desplazamiento de cadenas, dado que no habrá reacción de copolimerización. En otros respectos, la preparación será la misma. No existe límite superior especial de la viscosidad del polímero o copolímero de butadieno. Se han usado con éxito polímeros con viscosidades Mooney superiores a 180-IM-4.

260.

265.

270.

275.

280.



Se han usado también polímeros blandos de viscosidad tan baja como 15-LM-4. El latex producido en la reacción de polimerización, puede coagularse y secarse para recuperar el material a fin de mezclarlo por molienda con los demás componentes, o puede usarse para mezclar con los demás ingredientes en forma de latex.

POLIMERO DE ESTIRENO.

Pueden ser sencillos homopolímeros resinosos de estireno, o copolímeros resinosos de éste con alfa-metil estireno. Estos copolímeros deben contener, por lo menos, el 55% de estireno copolimerizado en su masa. Además del estireno y/o alfa-metil estireno, las resinas pueden contener también pequeñas cantidades, por ejemplo no superiores al 10%, de otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con el estireno. Estos compuestos no saturados, incluyen compuestos sencillamente no saturados y compuestos doblemente no saturados y conjugados, tales como los esterres vinílicos del orden del cloruro vinílico, fluoruro vinílico, acetato vinílico; compuestos acrílicos, tales como los ácidos acrílico y metacrílico, esterres, amidas y nitrilos del orden del metacrilato metílico, acrilato etílico, fumaronitrilo y acilonitrilo; compuestos de vinilideno tales como el cloruro de vinilideno y el trifluorocloroetileno; compuestos cíclicos no saturados, tales como los cloroestirenos nucleares, el naftaleno vinílico, el carbazol vinílico, el acenaftileno; y no saturados conjugados, tales como el butadieno, isopreno, cloropreno, 2,3-diclorobutadieno, piperileno y similares. Estos dienos últimamente nombrados, tendrán una tendencia a reducir los puntos de deformación térmica de las composiciones finales. Para una lista más



- completa de los compuestos que se copolimerizan con el estireno, puede consultarse Krczil, "Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik, Vol. II, Mehrstoff-Polymerization" pags. 726 y 727, en los párrafos que figuran en el epígrafe
315. "Styrol". En forma masiva estas resinas se preparan corrientemente calentando el estireno y cualquier comonomero a temperaturas comprendidas entre 100°C. y 200°C., con aplicación de presión si es preciso para contener los monómeros. La polimerización puede realizarse también a temperaturas inferiores por la adición de catalizadores peroxílicos generadores de radicales libres, tales como el peróxido de benzoilo, péroxido de acetilo, peróxido de di-t-butilo, y similares. La polimerización puede realizarse también en emulsión, por las técnicas descritas anteriormente en "COPOLIMÉROS DE ADICION DE ESTIRENO EN POLIMEROS Y COPOLIMEROS MUCILAGINOSOS DE BUTADIENO", substituyendo el estireno y cualesquiera comonomeros al butadieno, y aplicándose el procedimiento hasta una fase inmediatamente anterior a la de adición del estireno que haya de copolimerizarse por adición.
320. En tales casos, resultará corrientemente un latex de poliestireno que o bien puede coagularse para obtener el poliestireno sólido y pulverulento, o puede usarse directamente para mezclar con uno o con ambos componentes restantes en forma de latex también. La variable más importante en el
325. poliestireno componente es su peso molecular (reflejado por su viscosidad, que es una función creciente del peso molecular). Desde los puntos de vista del tratamiento fácil y de la tenacidad de la plancha calandrada, son preferibles las resinas de viscosidad inferior, dotadas de viscosidades del orden de 1,8 a 2,5. En esta Memoria, la "viscosidad"
330. \*
335. \*
- 340.



28

dada para cualquier poliestireno indica la viscosidad relativa del poliestireno en una solución del tolueno al 1%. Existen indicaciones de que en algunos casos pueden ser ventajosas las mezclas de poliestireno de peso molecular elevado, y reducido.

345.

PREPARACION DE LAS COMBINACIONES.

Anteriormente se han indicado con detalle las proporciones a suministrar de los tres componentes esenciales de las combinaciones a que este invento se refiere. Las mezclas comprendidas en el amplio campo de las composiciones que constituyen el objeto de este invento, y más especialmente las que contienen un mínimo de 45% de la resina tipo estireno, constituyen una clase preferida. Las propiedades de estas composiciones preferidas, utilizando las materias polímeras del Ejemplo I, se representan en coordenadas trilineales en los gráficos fragmentarios de las figuras 1 a 3, en cada uno de los cuales el vértice superior (separado) representa el epipolímero; el vértice de la derecha (separado) representa el polímero o copolímero de butadieno, y el vértice de la izquierda, representa el poliestireno. Las composiciones preferidas, son las comprendidas dentro de la superficie limitada por la línea A, y las propiedades en el interior de esta superficie se representan en forma de isolíneas, cada una de las cuales es el lugar geométrico de composiciones dotadas de iguales valores para una propiedad dada, indicada por la naturaleza de la isolínea (de puntos, de trazo y puntos, etc.) como revelan las indicaciones inmediatas a la figura en la que aparece la isolínea; el valor numérico de la propiedad representada, se indica por la cifra adyacente a la isolínea. De los gráficos de las

350.

355.

360.

365.

370.



- 28
375. figuras 1 a 3, se desprende que dentro de esta superficie preferida, existe una combinación de excelencia en resistencia al choque, 3 libras/pie o superior; temperatura de resquebrajamiento,  $-20^{\circ}\text{C.}$ , o mejor; módulo de Young  $6.300/\text{cm}^2$ , o mejor; y dureza Rockwell, por lo menos en las composiciones mpas elevadas de poliestireno, de 10 o mejor (escala R). Se comprenderá desde luego, que los valores numéricos exactos representados en los gráficos trilineales en las figuras 1 a 3 se refieren solamente a las composiciones
380. integradas por el grupo especial de epipolímero, polibutadieno y poliestireno puesto de relieve en el Ejemplo I siguiente; sin embargo, se observarán las mismas tendencias cualitativas en sistemas integrados por otros grupos de epipolímeros, polímeros y copolímeros de butadieno y poliestireno, que están comprendidos en el alcance de este
385. invento.

- Con referencia al modo de preparar los materiales de este invento, un método conveniente consiste en mezclar íntimamente entre sí latex que contenga los distintos componentes, y añadir luego un agente coagulante
390. para hacer que todos los materiales se coprecipiten simultáneamente del latex mezclado. Este método tiene la ventaja de una medición fácil y exacta, de una mezcla más íntima y más segura, y de un ahorro de energía con respecto a la
395. mezcla en un molino. Puede usarse también, desde luego, como variante del método anterior, el mezclar los componentes sólidos por medio de un molino de rodillos de un molino Bambury o similar. No se ha observado gran diferencia en las propiedades, entre las composiciones preparadas por
400. los dos métodos.



- Las composiciones de acuerdo con este invento, pueden utilizarse en una gran variedad de aplicaciones, y las que contienen del 55% al 85% de poliestireno con respecto al peso de los tres componentes esenciales, resultan especialmente ventajosas para los tableros resistentes y semirígidos de espesores comprendidos entre 1,27 y 7,62 mm. aproximadamente, adecuados para usarse directamente como revestimientos, planos, etc., o para moldearlos ulteriormente para obtener chapeados sencillos o complicados, curvados, para la industria del automóvil u otros vehículos, guardabarros de automóviles, artículos de viaje y similares; sumideros y sifones y otros artículos para instalación sanitaria, cuerpos de contadores, etc., adornos arquitectónicos interiores, objetos comunes, emalleras y estantes, letras de adorno para rótulos, etc., estantes para tiendas, cajas de herramientas para talleres y puestos de reparación y muebles para receptores de radio y televisión. Las composiciones se calandran o laminan fácilmente a temperaturas moderadas para obtener planchas del tipo antes descrito, y resisten el trabajo necesario en caliente sin cambio apreciable en las propiedades o en el aspecto; las planchas pueden moldearse ulteriormente a temperaturas relativamente bajas y admiten estirados relativamente enérgicos sin adelgazamiento localizado. En los artículos fabricados y ya terminados, los materiales tienen una excelente estabilidad dimensional, y puntos de deformación térmica suficientemente elevados, corrientemente de 85 a 90°C. o todavía superiores, para conservar cualesquiera forma que se les haya comunicado. Sus excelentes resistencias al choque aseguran su independencia del agrietamiento
- 405.
- 410.
- 415.
- 420.
- 425.
- 430.



435. y de la rotura sometidos a cualquiera de los esfuerzos y choques que habrán de soportar en servicio. Esta excelente resistencia al choque se conserva incluso a bajas temperaturas, lo cual es importante en el caso de los tableros de los coches que pueden estar expuestos a temperaturas invernales.

440. Las composiciones a que este invento se refieren, pueden emplearse también para el moldeo por compresión e inyección de distintos objetos y, en esta aplicación, combinan la excelente resistencia a la dureza y la estabilidad dimensional del poliestireno con una resistencia mucho mejor al choque, una capacidad de soportar la fatiga por presión. Las composiciones destinadas a este objeto, deben contener, con preferencia, del 35% al 95% de poliestireno, con respecto al peso de los tres componentes esenciales. Las composiciones pueden expulsarse para formar cuentas, tiras de cierre, tuberías y análogos y, especialmente las mezclas que contienen poliestireno de peso molecular reducido, pueden expulsarse en forma de tubos o planchas de pequeño espesor que, por insuflación u otro medio, pueden estirarse con objeto de dar lugar a películas delgadas y flexibles para la envoltura, etc. Además, las composiciones pueden aplicarse directamente en forma de latex mezclados coprecipitándose primero al estado sólido, por ejemplo los latex mezclados pueden usarse para revestimiento e impregnación y para la obtención de películas de envoltura auto-sustentadoras.

455. Teniendo presente la discusión general anterior, figuran a continuación ejemplos detallados de la aplicación práctica de este invento. Todas las partes son en peso.

460.

EJEMPLO 1 -ESTUDIO DE LAS PROPORCIONES DEL POLIMERO.A - Preparación de la base o soporte.

465.	Butadieno (conteniendo como impureza alrededor del 2% de divinil-benceno)	100 partes
	Agua (desmineralizada)	330 "
	Copos de jabón (oleato y estearato de sodio)	7,5 "
	Persulfato potásico	0,7 "
	Mercaptán dodecílico	0,05"

470. Se observará que la fórmula anterior contiene una proporción de modificador (mercaptán dodecílico) inferior a la normal.

475. La polimerización se realizó en un reactor que podía cerrarse, provisto de una envoltura de caldeo y de refrigeración y de un agitador de áncora. El agua, los copos de jabón, el persulfato potásico y el mercaptán dodecílico se introdujeron en este orden, agitando para disolverlos. A continuación se cerró el reactor, el espacio que en él quedaba sobre el líquido se purgó con vapor de butadieno, y se introdujo la cantidad de butadieno indicada en la fórmula. Luego se elevó la temperatura a 60° C. y se empezó la agitación; esta temperatura y la agitación se conservaron durante 24 horas, al cabo de las cuales la presión había descendido a 2,10 kg/cm<sup>2</sup>. Se dejó salir el butadieno sin interrumpir la agitación del contenido de la vasija de reacción. El latex que en ésta quedó, tenía alrededor del 30 % de butadieno dispersado en su masa.



490. B - Preparación del copolímero de adición.
- |  |            |
|--|------------|
| Latex de polibutadieno<br>(con un contenido de 30% de poli-<br>butadieno dispersado en un medio<br>acuoso; preparado como acaba de<br>describirse) | 200 partes |
| Estireno   | 40 "       |
| 495. -Persulfato potásico  | 2 "        |
| Agua (destilada)   | 80 "       |

El latex, el agua y el estireno y el persulfato potásico se introdujeron, a 25°C., en una vasija con tapa, en el orden indicado; el aire residual de la vasija se extrajo con nitrógeno y se cerró ésta. La carga se elevó a 45°C. y se agitó durante 18 horas a esta temperatura. El latex resultante se estabilizó por adición de un agente de fijación, y luego se filtró. El latex filtrado se usó para preparar composiciones de acuerdo con este invento.

500. C - Preparación de la composición.
- |  |   |   |
|--|---|---|
| Latex de copolímero de adición<br>(preparado como acaba de describirse)  | } |   |
| Latex de poliestireno<br>(la viscosidad relativa de la resina<br>en solución de tolueno al 1%, a 25°C.<br>es 40,3; el latex contiene el 25% de<br>poliestireno en peso.)                         | } | Suficiente<br>para conse-<br>guir propor-<br>ciones mate-<br>riales como<br>se indica en<br>la Tabla I. |
| 510. Latex GR-S normal<br>(latex que contiene un copolímero mu-<br>cilaginoso de 70% de butadieno y 30%<br>de estireno, en peso, constituyendo<br>dicho copolímero el 30% en peso del<br>latex.) | } |   |

515. Se preparó una serie de composiciones que contengan el copolímero de adición anterior, poliestireno y copolímero GR-S en distintas proporciones, como se indica en la Tabla I siguiente. En cada uno de los casos se mezclaron íntimamente entre sí cantidades de los latex antes indicados, calculadas para contener los polímeros en las



520. proporciones seleccionadas para la composición particular, y se coagularon por adición de una solución acuosa de cloruro cálcico al 1%. El coágulo se deshidrató en un filtro, se lavó con agua sobre éste, se secó y se molió en un molino de rodillos a 154 - 160°C. durante 20 minutos,

525. se preparó en forma de plancha de 4,8 mm. de espesor aproximadamente, y la plancha se enfrió y se pulió después en una prensa, a 177°C., en una máquina de platina plana siendo el ciclo 9 minutos de caldeo previo sin presión, 1 minuto sometida a la presión de 7 kg./cm<sup>2</sup>, 5 minutos de enfriamiento a la temperatura ambiente a la misma presión, y retirado de la prensa.

530. retirado de la prensa.

De las planchas cuyas composiciones estaban comprendidas en la superficie limitada por la línea A de las figuras 1 a 3, se prepararon luego paneles de revestimiento interior de puertas de automóvil, con apoyo para los brazos formando cuerpo con los mismos (Chevrolet 1950) calentando las planchas a 160°C., comprimiéndolas en troqueles de madera y dejándolas enfriar en éstos. El embutido en los apoyos para los brazos suponía un aumento de superficie de 600%, pero no se tropezó con inconveniente alguno dependiente de la disminución local. Los productos acusaron una excelente estabilidad dimensional, y prestaron un servicio satisfactorio.

535. La plancha preparada de la composición de la partida N° 21 de la Tabla I, se comprobó disparando sobre ella, a -40°C. a una distancia de 3,66 m. con munición de calibre 45. La perforación fué un taladro circular y limpio de 15,9 mm. de diámetro, y en la plancha no se observaron grietas radiales y sí solamente unas ligeras grietas centrales.

540. Análogamente se determinaron las propiedades mecánicas de las composiciones, por medio de muestras de las planchas; los datos figuran en la Tabla I.

550.



COMPOSICION			PROPIEDADES					Módulo de Young (libras/pulgada cuadrada a 25°C)	Punto de deformación (°C)	Parti- da o muestra N°
Porcentaje en peso	Poli- Copoli	GR-S	Resistencia al choque, Izod con ranuras por pulgada de ranura)	Dureza Rockwell (R esca la)						
	estimerode adición		25°C	-30°C	-40°C	-50°C				
100	0	0	0.3				116	450.000	96	1
90	0	10	0.7				105	335.000	93	2
85	15	0	0.3				107	364.000	95	3
80	0	20	Poco resistente y caseoso				-	-	-	4
77.2	13.7	9.1	4.3	0.8			87	286.000	95	5
70.8	12.5	16.7	4.9	1.1			67	226.000	94	6
70	30	0	0.3	-	-		91	294.000	91	7
65.4	11.5	23.1	4.2	1.5	-		37	173.000	90	8
65	20	15	4.2	1.4	0.6		53	204.000	89	9
63.6	27.3	9	14.9	1.5	0.8		67	200.000	93	10
58.3	25	16.7	6.0	4.8	1.5	0.6	42	159.000	92	11
53.8	23.1	23.1	6.0	5.6	2.8	0.6	11	120.000	90	12
50	50	0	0.3	-	-	-	59	174.000	83	13
45.5	45.5	9.1	5.1	4.4	2.0	0.4	31	130.000	74	14
41.6	41.6	16.7	5.8	6.1	6.3	0.7	7	103.000	82	15
38.5	38.5	23.1	6.0	7.8	8.6	7.0	-4	82.000	75	16
30	60	10			5.9			97.000		17
25	70	5			5.4			111.000		18
25	50	25			9.8			69.000		19
20	80	0			3.1			109.000		20
20	60	20			9.0			59.000		21
15	70	15			8.3			59.000		22
15	50	35			11.5			27.000		23
10	80	10			7.8			55.000		24
10	60	30			9.0			32.000		25
5	90	5	-		6.5		-	62.000	-	26
5	70	25	-		9.7		-	29.000	-	27
0	100	0	2.9		-		9	45.000	54	28
0	80	20	-		9.1		-	21.600	-	29
0	50	50	-		7.9		-	Demasiado blando para ensayo		30



EJEMPLO 2 -

VARIACION DE LA CONSTITUCION DE LOS  
DISTINTOS COMPONENTES POLIMEROS.

590.

Partes en peso,  
de sólidos en  
el latex.

Latex de poliestireno . . . . . 65  
(viscosidad relativa variable como  
se indica en la Tabla II).

595.

Latex de copolímero de adición. . . . . 20  
(preparado como en el Ejemplo 1,  
excepto que la relación de esti-  
reno a latex de polibutadieno,  
se varió como se indica en la  
Tabla 2).

600.

Latex de copolímero butadieno-estireno. . 15  
(preparado como se indica en la  
Tabla 2).

605. Se preparó una serie de composiciones, empleando  
diferentes combinaciones de latex, y conteniendo diferen-  
tes copolímeros de adición, poliestireno y copolímeros  
de butadieno, como se indica en la Tabla 2. En cada uno  
de los casos los latex, en cantidades suficientes para  
proporcionar las cuantías de las sustancias polímeras  
610. respectivas que antes se indicaron, se mezclaron coagula-  
ron y prepararon en forma de planchas pulidas por presión,  
como en el Ejemplo 1. A continuación figuran las propie-  
dades de las diferentes composiciones.



NATURALEZA DE LOS DIFERENTES COMPONENTES.							
Viscosidad relativa del poliestireno en tolueno al 1%, a 25°C.	% de estireno en el copolímero de adición.	Copolímero de butadieno-estireno empleado	Resistencia al choque, Izod con ranura, a 25°C. -30°C		Dureza Rockwell (escala R)	Módulo de Young (libras/pulgada cuadrada a 25°C)	Partida o muestra traída N°
2.0	40	Nota 1	4.0	-	57	244.000	1
40.3	10	Nota 1	3.0	1.1	45	175.000	2
	20	Nota 1	4.2	1.4	49	168.000	3
	40	Nota 1	4.2	1.4	53	204.000	4
	(comparar Ejemplo 1 partida 9)						
47.0		Nota 2	1.5	0.2	87	270.000	5
	60	Nota 1	6.6	0.8	69	220.000	6
	40	Nota 1	4.9	1.4	58	191.000	7
		Nota 2	4.5	0.3	63	223.000	8
	80	Nota 1	3.7	0.5	84	275.000	9
630.		Nota 3	0.8	0.3	88	220.000	10

Nota 1. Copolímero GR-S de tipo comercial, con 70% de butadieno y 30% de estireno.

Nota 2. Este es un homopolímero del butadieno.

Nota 3. Este es un copolímero de partes iguales de butadieno y estireno, polimerizado en un sistema de jabón de colofonia, con una viscosidad Mooney de 100.

EJEMPLO 3 -

COMPOSICION PARA EL MOLDEO POR INYECCION.

Partes en peso, de sólidos en el latex

Latex de un poliestireno con una viscosidad relativa de 22,0 en solución de tolueno al 1%

80

640.



- Latex de copolímero de adición  
(como en el Ejemplo 1, conteniendo 40%  
de estireno en 60% de polibutadieno) 10
- Latex GR-S normal  
(como en el Ejemplo 1, 70% de butadieno  
y 30% de estireno). 10

645.

Con los ingredientes anteriores se preparó una chapa de composición, pulida a la prensa, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. La chapa tenía las propiedades siguientes: dureza Rockwell R, 87; módulo de elasticidad, 18.900 kgs./cm<sup>2</sup>; resistencia al choque Izod en

650.

libras/pie por pulgada de ranura, 1,5 a 25°C., 0,3 a -28,9°C. La composición se moldeó por inyección a 170°C. sometida a una presión de 1.400 kgs./cm<sup>2</sup>, para formar un agitador de máquina de lavar. El artículo moldeado acusó una excelente estabilidad dimensional, una buena resistencia al choque

655.

y una notable resistencia al desgaste, en condiciones de servicio.

#### EJEMPLO 4 -

#### NUEVO ESTUDIO DE LAS PROPORCIONES

660.

#### DE POLIMEROS.

Se preparó una serie de composiciones, empleando el latex de poliestireno, el latex de copolímero de adición y el latex de GR-S de la muestra 7 de la Tabla II, variándose las proporciones de los distintos latex para obtener

665.

las relaciones ponderales de poliestireno, copolímero de adición y GR-S indicadas en la Tabla III. Cada una de las composiciones se transformó en planchas por el procedimiento del Ejemplo 1. Las propiedades de los productos resultantes se indican a continuación en la Tabla III.



670.

T A B L A III

Relación ponderal poliestireno/copo límero de adición GR-S	Resistencia al choque, Izod (li bras/pie por pl gada de ranura a		Dureza Rockwell (escala R )	Módulo de Young (li- bras/pul- gada cua- drada a 25°C.)	Muestra o partida Nº
	25°C.	-30°C.			
675. 53/40/7	4.7	3.9	51	168.000	1
65/20/15 (Comparar Tabla II, partida 7)	4.9	1.4	58	191.000	2
72/15/13	4.5	1.2	69	253.000	3
680. 80/10/10 (Comparar Ejemplo III).	3.9	0.8	84	330.000	4

De la Tabla resulta evidente que las propiedades de las composiciones de este Ejemplo siguen las mismas tendencias cualitativas, con variación de las proporciones de los distintos componentes polímeros, que las composiciones del Ejemplo 1 encontrándose sin embargo desplazadas de los valores absolutos de las propiedades correspondientes de las composiciones del Ejemplo 1, a causa del distinto poliestireno empleado. Se observará también que los valores del módulo Young y de la resistencia al choque, en el caso de la Tabla III, muestra 4, son superiores a las del caso de la composición del Ejemplo 3 idéntica a la composición de la Tabla III, partida 4, excepto que se emplea un poliestireno de viscosidad inferior.

695. EJEMPLO 5 -

COMPOSICION QUE CONTIENE COPOLIMEROS DE ESTIRENO  
Y ALFA-METIL-ESTIRENO.

A - Preparación del copolímero de estireno-alfa-metil-estireno.

Estireno	58 partes
Alfa-metil-estireno	42 "
Agua	200 "
Copos de jabón (oleato y estearato de sodio)	2,0"
Persulfato potásico	0,4"

700.

28 ABR.



705. Se introdujeron los ingredientes anteriores en una botella de polimerización que se barrió con nitrógeno y se cerró herméticamente. El recipiente se agitó a 65°C. durante 18 horas. El latex resultante se coaguló con una solución acuosa de cloruro cálcico, se lavó con agua, se deshidrató en un filtro y se secó a 60°C. La resina resultante en solución en tolueno al 1%, tenía una viscosidad relativa de 4,5.

B - Mezclado.

710.	Copolímero de alfa-metil-estireno y estireno (preparado como acaba de describirse)	85 partes
	Copolímero de adición (exento de divinil-benceno, por lo demás preparado como se describe en el Ejemplo 1)	5 "
	GR-S (copolímero comercial de 70% de butadieno y 30% de estireno)	10 "

715. Los componentes anteriores se mezclaron entre sí en un molino de rodillos y se moldearon por inyección a 188°C. en muestras de ensayo de 76.20 x 12.7 x 2.54 mm. en las que se observaron las características siguientes.

T A B L A IV.

720.	Dureza Rockwell R	99
	Módulo de Young	24.990 kgs./cm <sup>2</sup>
	Temperatura de deformación térmica	106°C.
	Resistencia al choque, (Izod pies/libras por pulgada de ranura)	
	A 25°C.	2,1
	A 0°C.	1,7
725.	A -28,9°C.	1,2

730. El producto se moldeó también por inyección para obtener pequeños botes para pintura y tapas de resorte para los mismos. La resiliencia y la estabilidad dimensional de este material se demostró por la repetida aplicación y retirada de las tapas de los botes.

EJEMPLO 6 -

OTRAS COMPOSICIONES QUE INCLUYEN UN COPOLIMERO DE  
ESTIRENO Y ALFA-METIL-ESTIRENO.

A - Preparación del copolímero butadieno-estireno.

735.	Butadieno	90 partes
	Estireno	10 "
	Agua	200 "
	Oleato sódico	2 "
	Persulfato potásico	
	primitivo	0,25 "
740.	adición	0,15 "
	Mercaptán dodecílico	0,1 "

Los componentes anteriores, excepto la adición del persulfato potásico se introdujeron en una vasija de presión,

745. de acero inoxidable, provista de un agitador que funcionaba a 400 revoluciones por minuto. La temperatura se graduó a 50°C. durante 15 horas y luego se elevó a 64.5°C. Después de 4 horas a esta temperatura, se introdujo la adición de persulfato potásico. Se continuó luego la polimerización hasta

750. que el análisis de los sólidos del latex indicó que se había polimerizado el 85% del monómero, después de lo cual el latex se enfrió y estabilizó por adición de un estabilizador fenólico. La viscosidad Mooney ML del elastómero en el latex, era de 178.

B- Preparación del copolímero estireno-alfa-metil-estireno.

755.	Estireno	70 partes
	Alfa-metil-estireno	30 "
	Agua	200 "
	Copos de jabón (oleato y estearato de sodio)	2.0 "
	Persulfato potásico	0,4 "
760.	Mercaptan dodecílico	0,1 "



Los componentes anteriores se introdujeron en un receptáculo para presión de acero inoxidable, provisto de un agitador que funcionaba a 400 revoluciones por minuto. La temperatura se graduó a 65°C. y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante 18 horas. La resina contenida en el latex resultante tenía una viscosidad relativa de 2,4 en solución en tolueno al 1%.

765.

C - Mezclado.T A B L A V.

770.

Partes en peso, de sólidos  
en el latex.

Nº 1.

Nº 2.

Latex de copolímero butadieno-  
estireno

10

3,5

775.

Latex de copolímero estireno-  
alfa-metil-estireno

85

95

Latex de copolímero de adición  
(preparado como se describe  
en el Ejemplo 1, pero exen-  
to de divinil-benceno)

5

1,5

780.

Se prepararon dos composiciones, números 1 y 2, como indica la Tabla anterior. En cada uno de los casos los latex, en las proporciones indicadas, se mezclaron íntimamente y luego se coagularon por adición de una solución acuosa de cloruro cálcico. El coágulo se lavó con agua, en un filtro, se secó y luego se moldeó por inyección a 170°C. sometido a una presión de 1.400 kgs./cm<sup>2</sup>, preparándose muestras de ensayo de 76,2 x 25,4 x 2,54 mm. A continuación figuran las propiedades de estas muestras.

785.



790.

T A B L A VI.

		<u>COMPOSICION</u>	
		<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2</u>
	Dureza (Rockwell, escala R)	96	111
	Módulo de elasticidad (kgs./cm <sup>2</sup> )	23.380	30.240
795.	Temperatura de deformación térmica (°C)	95	98,5
	Resistencia al choque, Izod (libras/pie por pulgada de ranura)		
	A 25° C.	4,4	1,0
	A -25° C.	1,1	-
800.	Contracción después de 1 hora en agua hirviendo	0	0

EJEMPLO 7 -COMPOSICIONES PARA FINES GENERALES.T A B L A VII.

		Partes en peso, de sólidos en el latex.	
		<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2.</u>
805.	Latex de copolímero butadieno-estireno (el copolímero contiene 90% de butadieno y 10% de estireno, preparado como se describe en el Ejemplo 6.)	10	3.5
810.	Latex de poliestireno (viscosidad relativa del poliestireno en el latex 2,5)	85	95
815.	Latex de copolímero de adición, de 40% de estireno en 60% de butadieno, preparado como en el Ejemplo 1, pero sin contener divinil-benceno.	5	1.5

Se prepararon dos composiciones, números 1 y 2, como se indica en la Tabla anterior. En ambos casos, los latex, en las proporciones indicadas, se mezclaron y coagularon luego por adición de una solución acuosa de cloruro cálcico.

820.



cico. El coágulo se lavó con agua sobre un filtro, se secó y luego se moldeó por inyección a 170°C. sometido a una presión de 1.400 kgs./cm<sup>2</sup>, en forma de muestras de rueda de 76,2 x 25,4 x 2,54 mm. A continuación figuran las propiedades de estas muestras.

825.

T A B L A VIII.

		<u>COMPOSICION.</u>	
		<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2.</u>
830.	Dureza (Rockwell, escala R)	92	106
	Módulo de elasticidad (kgs./cm <sup>2</sup> )	23.380	30.240
	Temperatura de deformación térmica (°C)	88	91
	Resistencia al choque (Izod, libras/pie por pulgada de ranura)		
835.	A 25° C.	4,7	2,0
	A -25° C.	2,2	-
	Contracción después de 1 hora en agua hirviendo	6	6

EJEMPLO 8 -

ESTUDIOS DE COMPOSICION CON VARIAS COMBINACIONES DE COMPONENTES POLIMEROS.  
MOLDEO POR INYECCION.

840.

Se estudiaron combinaciones ternarias de diferentes copolímeros de adición, elastómeros de butadieno y poliestireno, en distintos grados de proporciones relativas de los componentes, como indican las Tablas VIII y IX.

845.

En la Tabla VIII, las composiciones se clasifican primero con respecto al copolímero de adición; segundo con respecto al elastómero de butadieno y tercero con respecto a la viscosidad del poliestireno usado.

850.

La Tabla IX repite muchos de estos datos, pero orde-



- nados principalmente con respecto a las relaciones de los componentes. Estas composiciones se prepararon mezclando latex de los componentes y coagulando los latex mezclados, por adición de una solución acuosa de cloruro cálcico al
855. 1%. El coágulo se deshidrató sobre un filtro, se lavó en el mismo sitio con agua, se secó, se molió en un molino de rodillos a 154-160°C. durante 20 minutos y se transformó en planchas. La plancha se dividió luego en cubos de unos 3,2 mm. de arista aproximadamente y los cubos se utilizaron
860. como suministro de resina en una prensa de moldeo por inyección, para formar muestras de prueba de 76,20 x 12,7 x 3,2 mm. La presión de moldeo fué de 1.400 kgs./cm<sup>2</sup> y la temperatura de moldeo, 193°C. Se determinaron las propiedades mecánicas de estas muestras de ensayo, que se indican en las Tablas VIII y IX, junto con las composiciones que constituían las respectivas muestras.
- 865.





TABLA IX.

32 Bar



RELACION DE PESOS C/A/B		NATURALEZA DE LOS COMPONENTES.		PROPIEDADES DEL PRODUCTO						
C	A B	A	B	C	D	E	F	G	H	I
		Copolímero de adición	Elastómero	Viscosidad relativa del poliestireno	Dureza Rockwell R	Módulo (libras/pulgada cuadrada)	Temperatura de deformación térmica. (°C)	Resistencia al choque, Izod (libras/pie por pulgada de ranura) a 25°C - 30°C.	Partida o muestra N°	
53	40 7	40% de estireno en 50% de polibutadieno; contiene una pequeña cantidad de divinil-benceno	Copolímero de 75% de butadieno y 25% de estireno; Mooney 40-50	31	58	171.000	90	-	1	
65	3.75 26.25	40% de estireno en 50% de polibutadieno; contiene una pequeña cantidad de divinil-benceno	Copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno; Mooney 40-50	47 1.6 3.0	55 74 71	173.000 313.000 224.000	80 90 91	3.5 -	2 3 4	
17.5	17.5	Igual, pero no contiene divinil-benceno	Polibutadieno de conversión elevada sin modificar Copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno; Mooney 150	4.7 <sup>a</sup> 4.1 <sup>a</sup> 5.1	59 62	233.000 -	85 -	3.1 -	5 6 7	
72	15 13	40% de estireno en 60% de polibutadieno; contiene una pequeña cantidad de divinil-benceno	Copolímero de 75% de butadieno y 25% de estireno; Mooney 50	20 47	72 15	263.000 250.000	88 92	0.7 -	8 9	
75	8 17	Igual.	Copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno; Mooney 50	1.7	67	287.000	90	0.5	10	
10	15	Igual, pero exento de divinil-benceno	Igual	2.5	62	275.000	81	1.1	11	
75	10 15	40% de estireno en 50% de polibutadieno; contiene una pequeña cantidad de divinil-benceno	Copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno; Mooney 40-50	2.5 2.5 2.6 2.6 2.5	67 62 64 65 70	268.000 275.000 281.000 -	- 92 -	1.0 1.1 1.2 0.8 0.8	12 13 14 15 16	
75	10 15	Igual, pero no contiene divinil-benceno	Polibutadieno de conversión elevada, sin modificar	4.7 <sup>a</sup> 4.7 <sup>a</sup> 5.1 <sup>a</sup> 5.1 <sup>a</sup>	77 77 77 69	272.000 272.000 268.000	85 85 89 82	0.9 3.1 2.1 0.9	17 18 19 20	





28 ABR 5

EJEMPLO 9 -

VARIACION DEL NIVEL DE POLIESTIRENO Y DE LA  
VISCOSIDAD CON DIFERENTES ELASTOMEROS DE  
B U T A D I E N O .

975.	Poliestireno (viscosidad relativa en solución de tolueno al 1%, según Tabla VI)	65, 70, 75 u 80 partes				
980.	<table border="0" style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black;"> <tr> <td style="padding-left: 10px;">(Copolímero de adición</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 10px;">(conteniendo 40% de estireno epipolimerizado en polibutadieno, preparado como se describe en el Ejemplo 1, excepto que los monómeros están exentos de divinil-benceno</td> <td rowspan="2" style="padding-left: 10px;">) 35, 30, 25 o 20 partes</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 10px;">Elastómero de butadieno (Según Tabla X)</td> </tr> </table>	(Copolímero de adición	(conteniendo 40% de estireno epipolimerizado en polibutadieno, preparado como se describe en el Ejemplo 1, excepto que los monómeros están exentos de divinil-benceno	) 35, 30, 25 o 20 partes	Elastómero de butadieno (Según Tabla X)	(lo suficiente para obtener un total de 100 partes con el poliestireno)
(Copolímero de adición	(conteniendo 40% de estireno epipolimerizado en polibutadieno, preparado como se describe en el Ejemplo 1, excepto que los monómeros están exentos de divinil-benceno	) 35, 30, 25 o 20 partes				
Elastómero de butadieno (Según Tabla X)						

Mezcla  
en partes  
iguales  
de

Se preparó una serie de composiciones utilizando

distintas combinaciones de poliestirenos, copolímeros de

adición y elastómeros de butadieno en diferentes proporcio-

nes dentro de los límites de la lista anterior, y como se

pone de manifiesto en la Tabla X. En el caso de cada compo-

sición, los latex del poliestireno escogido, el copolímero

de adición y el elástómero de butadieno, en proporciones su-

ficientes para proporcionar los componentes en las propor-

ciones seleccionadas para esta composición, se mezclaron ínti-

mamente entre sí, se coagularon por adición de una solu-

ción de cloruro de calcio al 1%, se deshidrataron y se lava-

ron con agua sobre un filtro, secándose después.

995.

1.000.

Las distintas composiciones se convirtieron luego en planchas, en un molino, hasta un espesor de 0,381 a 0,508 mm.

y se obtuvo un laminado de cinco capas que luego se prensaron entre sí en una prensa suave de platina plana, a 180°C. y a

7 kgs./cm<sup>2</sup> de presión. En la Tabla X figuran las composicio-

1005.

nes preparadas y las propiedades de las mismas.



35 (28)

28 ABR.



ELASTÓMERO DE BUTADIENO

POLIESTIRENO.

PROPIEDADES DE LAS COMPOSICIONES.

ELASTÓMERO DE BUTADIENO	Viscosidad.	Partes usadas	Dureza Rockwell R	Módulo de elasticidad, libras/pulgada cuadrada	Temperatura de distorsión térmica (°C)	Resistencia a la tracción por pulgada cuadrada	Resistencia al choque, Irod (libras/ft <sup>2</sup> )	Resistencia a la tracción (libras/ft <sup>2</sup> )	% de contracción a 165	Operación N°				
Copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno, en peso, copolimerizado a bajas temperaturas; viscosidad MOONEY 150.	1.6	65	57	216.000	82	8.6	4.8	4.1	1.3	3.7	3.1	21	23	1
	2.1	70	58	236.000	77	5.9	1.9	1.3	0.5	2.8	2.1	0.5	2.5	2
	2.5	65	59	212.000	82	8.6	4.8	3.6	4.0	2.1	1.5	0.5	6	3
		70	59	230.000	87	13.2	8.5	5.2	2.0	7.9	5.5	0.5	2.0	4
		75	72	247.000	81	9.7	5.2	3.2	3.5	1.9	0.8	2.0	4.0	5
		75	80	268.000	88	11.1	0.8	6.5	1.0	6.2	5.9	1.0	4.5	6
	5.0	65	69	218.000	87	10.6	4.9	4.5	1.0	1.4	1.0	0.5	2.5	7
		70	69	244.000	89	10.2	6.7	6.5	1.0	6.2	5.9	1.0	4.5	8
		70	77	312.000	83	11.1	0.9	1.1	1.0	0.7	1.0	1.0	2.5	9
		80	87	251.000	82	5.8	1.1	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	2.5	10
		70	73	277.000	89	8.8	1.1	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	2.5	11
		75	81	252.000	82	5.8	1.1	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	2.5	12
		70	71	209.000	85	8.6	3.6	3.7	1.5	2.9	2.5	1.5	3.0	13
		75	75	239.000	87	8.7	4.7	4.2	2.0	3.9	3.0	1.5	3.0	14
		70	62	208.000	81	8.7	4.3	3.7	1.5	3.1	2.5	1.5	3.0	15
		70	62	208.000	81	9.0	4.7	4.2	2.0	3.9	3.0	1.5	3.0	16
		75	74	249.000	91	11.6	6.9	5.1	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	17
		65	65	228.000	86	9.3	5.1	4.3	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	18
		70	77	248.000	88	11.4	7.1	7.1	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	19
		65	69	242.000	88	9.3	5.1	4.3	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	20
		65	60	208.000	85	11.4	7.1	7.1	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	21
		70	60	241.000	90	9.6	5.0	5.0	4.0	1.1	4.2	2.0	2.0	22
		70	71	230.000	83	7.6	3.2	4.2	3.7	3.0	3.0	2.0	2.0	23
		75	80	240.000	88	8.2	7.1	7.1	4.2	3.0	3.0	2.0	2.0	24
		75	80	265.000	87.5	1.2	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	25
		75	87	321.000	84	2.2	0.6	0.6	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	26
		75	81	289.000	85	0.7	0.9	0.9	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	27
		70	73	246.000	85	9.3	5.0	4.9	1.5	2.9	2.5	2.5	2.5	28
		65	62	237.000	85	11.3	7.2	6.2	1.5	6.6	5.3	1.5	1.5	29
		65	62	204.000	85	8.5	6.5	6.2	1.0	5.3	4.8	1.0	1.0	30
		75	80	265.000	85	5.9	2.0	1.4	2.0	0.9	0.9	2.0	2.0	31
		75	81	264.000	87	8.6	1.1	0.9	1.0	0.9	0.9	2.0	2.0	32
		75	81	226.000	83	3.7	1.2	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	33
		75	81	259.000	86	3.4	1.2	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	34
		75	83	265.000	86	3.4	1.0	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	35
		75	83	259.000	86	3.4	1.0	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	36
		75	83	259.000	86	3.4	1.0	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	37
		75	83	259.000	86	3.4	1.0	0.8	1.0	5.3	4.1	1.0	1.0	38

\* El poliestireno componente se obtenía tomando 10 partes de un poliestireno con una viscosidad de 57 y añadiéndola 55, 60, etc. partes de otro poliestireno para obtener el poliestireno total preciso. La viscosidad dada es la media tomada de las viscosidades de los dos poliestirenos.

EJEMPLO 10 -PLANCHA OPTIMA PARA EL MOLDEO ULTERIOR.

	<u>Partes de sólidos, en peso.</u>
1065. Latex de poliestireno (conteniendo resina de viscosidad 2,5)	75
1070. Latex de copolímero de adición (preparado como se describe en el Ejemplo, 1, pero exento de divinil-benceno)	10, 12,5 o 15
1075. Latex de copolímero butadieno/esti- reno 90/10	15, 12,5 o 10 (lo suficiente para obtener 100 partes de sólidos totales)

- Los componentes polímeros fundamentales indicados anteriormente parecen ser los mejores para la gran variedad de aplicaciones, y por tanto hubo interés en determinar las proporciones óptimas de los mismos para el moldeo ulterior de las planchas con un 75% de proporción de poliestireno. Se preparó una serie de composiciones de los latex anteriores, empleando proporciones para conseguir composiciones como se indica en la Tabla XI. En cada uno de los casos los latex se mezclaron y coagularon por adición de cloruro cálcico acuoso. El coágulo se lavó con agua sobre un filtro, se secó y molió durante 10 minutos en un molino de rodillos, calentado con vapor a una presión manométrica de 7,7 kgs./cm<sup>2</sup>. La composición se preparó en plancha de 4,8 mm. de espesor y se pulió en la prensa de platina plana, a 177°C.; el ciclo fué, 9 minutos de caldeo previo sin presión, 1 minuto a la presión de 7 kgs./cm<sup>2</sup>, 5 minutos de enfriamiento a la temperatura ambiente a esta última presión, y extracción de la prensa. A continuación figuran, en la Tabla
1080. las composiciones de los productos y sus propiedades.
- 1085.
- 1090.
- 1095.



T A B L A XI. 28 AB 5

Partes de copolímero de adición que se emplearon.	Partes usadas de copolímero butadieno-estireno	Dureza Rockwell R	Módulo (libras/pulgada cuadrada).	Temperatura de deformación térmica (°C).	Resistencia al choque, Izod (libras/pie por pulgada de ranura) a (°C)					
10	15	79	258,000	87	7.6	4.1	3.2	2.4	1.4	0.7
12.5	12.5	80	260,000	86	6.9	2.9	2.7	1.8	1.0	0.7
15	10	80	278,000	85	4.9	1.6	1.0	0.8	-	-

1105. La composición que contenía 10 partes de los copolímeros de adición pareció ofrecer la mejor combinación de propiedades.

De la descripción general anterior y de los Ejemplos específicos detallados resulta evidente que este invento proporciona composiciones nuevas dotadas de propiedades únicas y excelentes y de combinaciones de propiedades de las mismas características, especialmente elevada resistencia al choque, puntos de deformación térmica muy elevados, buenas propiedades a baja temperatura y estabilidad

1110. dimensional. Las composiciones pueden trabajarse por técnicas sencillas y económicas convirtiéndolas en una gran variedad de objetos útiles. Los materiales de partida esenciales para las composiciones, butadieno y estireno, se encuentran fácilmente y son económicos.

1120.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,



- son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto
1125. no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMBINACIONES MULTICOMPUESTAS DE MATERIAS POLIMERAS"; caracterizándose por lo siguiente:
1130. 1º - Procedimiento para la obtención de combinaciones multicompuestas de materias polímeras, caracterizado porque dichas combinaciones comprenden:
1135. (A) Una resina tipo estireno 5 a 95%, basado en el peso total de los ingredientes A, B, y C de esta lista.
1140. (B) Un copolímero de adición de estireno en un elastómero de butadieno 20 a 95% basado en el peso de los ingredientes (B) y (C) de esta lista.
- (C) Un elastómero de butadieno 5 a 80% basado en el peso de los ingredientes (B) y (C) de esta lista.
1145. comprendiendo dicha resina (A) de estireno, poliestireno o un copolímero de estireno que contenga, por lo menos, 60% de estireno, hasta el 40% de alfa-metil estireno, y hasta el 10% de otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con él y comprendiendo dicho copolímero (B) de adición, un copolímero de adición de 10% a 80% de estireno en un homopolímero de butadieno, o un copolímero de adición de 10% a 80% de estireno en un copolímero de butadieno que contenga por lo menos 60% de butadieno con hasta el 40% de estireno, hasta el 40% de alfa-metil estireno y hasta el 10%
1150. de otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con él, y comprendiendo dicho elastómero (C) de butadieno, un homopolímero de butadieno o un copolímero de buta-
- 1155.



1160. dieno que contenga, por lo menos, 60% de butadieno y hasta el 40% de estireno, hasta el 40% de alfa-metil estireno y hasta el 10% de otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con él; siendo todos los porcentajes de monómeros anteriores, sobre la base de los copolímeros y copolímeros de adición en los que están contenidos.

1165. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente o componente (A) es un copolímero de estireno-alfa-metil estireno que contenga por lo menos 60% de estireno, hasta el 40% de alfa-metil estireno y hasta el 10% de otros compuestos copolimerizables con él.

1170. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (C) comprende un copolímero de 90% de butadieno con 10% de estireno.

1175. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (B) comprende un polímero de adición de 20% a 80% en peso de estireno en polibutadieno.

1180. 5º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque el componente (C) es un copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno, en peso.

1185. 6º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5, caracterizado porque el componente (A) es un copolímero de 70 partes de estireno y 30 partes de alfa-metil estireno.

7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combinaciones



comprenden, en peso:

1190. Poliestireno 85%
- Un copolímero de adición de 20% a 80% en peso del copolímero de adición, de estireno en polibutadieno 5% y
- Un copolímero de 90% de butadieno con 10% de estireno, en peso 10%.
1195. 8º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combinaciones comprenden, en peso:
- Poliestireno 95%
1200. Un copolímero de adición de 40%, en peso, del copolímero de adición, de estireno en polibutadieno 1,5% y
- Un copolímero de 90% de butadieno con 10% de estireno, en peso 3,5%.
- 9º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combinaciones comprenden, en peso:
1205. Un copolímero de 70 partes de estireno y 30 partes de alfa-metil-estireno 85%
- Un copolímero de adición de 40% de butadieno en 60% de polibutadieno, en peso 5%, y
1210. Un copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno, en peso 10%.
- 10º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combinaciones comprenden, en peso:
1215. Un copolímero de 70 partes de estireno y 30 partes de alfa-metil-estireno 95%
- Un copolímero de adición de 40% de butadieno en 60% de polibutadieno, en peso 1,5%, y
1220. Un copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno, en peso 3,5%.
- 11º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combinaciones



comprenden, en peso:

1225. Poliestireno 65%
- Un copolímero de adición de 40%, en peso,  
del copolímero de adición de estireno  
en polibutadieno 17,5%, y
- Polibutadieno 17,5%.
1230. 12º - Procedimiento, según lo especificado en  
la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combina-  
ciones comprenden, en peso:
- Poliestireno 75%
1235. Un copolímero de adición de 40%, en peso,  
del copolímero de adición, de estireno  
en polibutadieno 10%, y
- Un copolímero de 90% de butadieno con 10%  
de estireno en peso 15%.
- 13º - Procedimiento, según lo especificado en
1240. la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combina-  
ciones comprenden en peso:
- Poliestireno 95%
- Un epipolímero de 40%, en peso, del epipo-  
límero, de estireno y polibutadieno 1,5%, y
1245. Un copolímero de 90% de butadieno con 10%  
de estireno, en peso 3,5%.
- 14º - Procedimiento, según lo especificado en
- la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combina-  
ciones comprenden, en peso:
1250. Un copolímero de 70% de estireno con 30% de  
alfa-metil estireno 85%
- Un copolímero de adición de 40% de estireno  
en 60% de polibutadieno, en peso 5%, y
1255. Un copolímero de 90% de butadieno y 10% de  
estireno 10%.
- 15º - Procedimiento, según lo especificado en
- la reivindicación 1, caracterizado porque dichas combina-  
ciones, comprenden, en peso:



1260. (A) Un copolímero de 70% de estireno con 30% de alfa-metil estireno 95%
- (B) Un copolímero de adición de estireno en elastómero de butadieno 1,5% y
- (C) Un copolímero de 90% de butadieno y 10% de estireno 3,5%.

1265. 16ª - Procedimiento para la obtención de combinaciones multicompuestas de materias polímeras; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

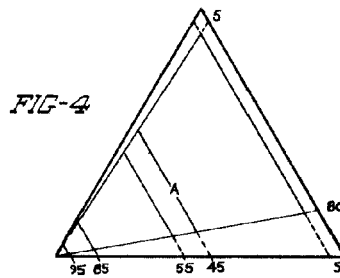
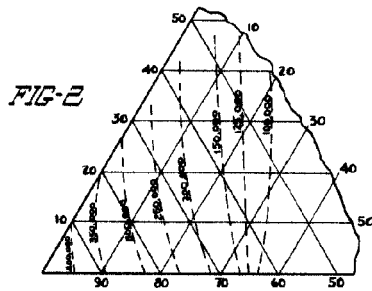
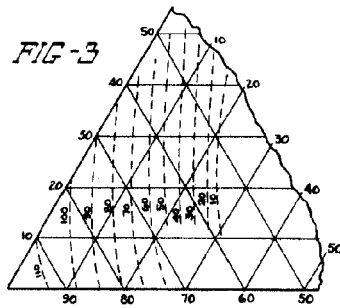
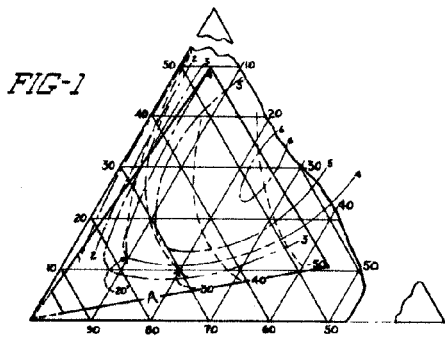
Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 ABR. 1953

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER Co.,

R.P. de J. GOMET ACERO y MODET

2080



Madrid, 28 ABR. 1953

J. P. de J. GOMEZ ACEBO y MODEY