

AÑO 1958

Expediente núm. _____



241219

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

241219

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de MONTECATINI, Societá Generale

per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Milán (Italia),

calle de Via F. Turati núm. 18

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERICA DE GRAN RESISTENCIA AL CHOQUE."

Nº 6794

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



241219

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERICA DE GRAN RESISTENCIA AL CHOQUE", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, nº 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es sabido que las substancias de alto peso molecular empleadas en la producción de materiales plásticos muestran en su mayoría, en el estado no orientado, fragilidad, es decir, resistencia baja al impacto, cuando se las utiliza a temperatura inferiores a su temperatura de transición de segundo orden.
5. Esta desventaja se presenta en particular con los compuestos de vinilbenceno, tales como el polistireno y polímeros de homólogos del estireno y de sus derivados (por ejemplo, monometil-estirenos, dimetilestirenos y cloroestirenos), cuando se emplean
10. a menos de 80-90°C.

241219



- La fragilidad del poliestireno y de los otros polímeros antes mencionados puede reducirse efectuando la polimerización en presencia de polímeros elastoméricos no saturados, en particular de los que, por contener un grupo aromático, muestran analogías estructurales y por consiguiente compatibilidad para la mezcla con el poliestireno, como por ejemplo los copolímeros de estireno-butadieno. Procediendo de este modo, sin embargo, además de reducir la fragilidad se reduce también la dureza del polímero.
- 5.
10. El invento que presentamos se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición polimérica de gran resistencia al impacto, procedimiento que comprende la polimerización de un compuesto de vinilbenceno a una temperatura de 50° a 130°C en presencia de polímeros lineales de alfa-olefinas de la fórmula $CH_2=CHR$ (en la cual R representa un grupo alquilo) o en presencia de copolímeros de dichas olefinas entre sí o con etileno, o en presencia de derivados peróxidos de tales polímeros o copolímeros.
- 15.
20. De preferencia el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado peróxido de un polímero o copolímero de dicha clase, el cual derivado peróxido tiene un contenido de oxígeno de 0,1 a 1% en peso. A más de eso, el vinilbenceno puede ser polimerizado en presencia de un derivado hidroperóxido del polímero o copolímero en cuestión.
- 25.
30. Según una primera finalidad del invento, el derivado de vinilbenceno puede polimerizarse en presencia de un polímero, no cristalizabile y substancialmente lineal, de una de las alfa-olefinas, propileno y buteno-1, o en presencia de un copolímero de dichas alfa-olefinas o de una de dichas olefinas o ambas con etileno, disolviéndose el tal polímero o copolímero

241219



en el compuesto de vinilbenceno antes de la polimerización en cuestión en una proporción del 5 al 20%, basada en el peso del compuesto de vinilbenceno.

5. Como se ha manifestado antes, el contenido de oxígeno del derivado peróxido oscila de preferencia entre 0,1 y el 1% en peso.

10. Para pesos moleculares promedios de los mencionados polímeros no cristalizables entre 5.000 y 10.000, es ventajoso que el contenido de oxígeno del derivado peróxido oscile entre 0,3 y 1%, es decir, que corresponda, en el caso de un polímero de propileno, a un grupo hidroperóxido aproximadamente por cada macromolécula de promedio. Con polímeros de alfa-olefinas de peso molecular promedio superior, el contenido de oxígeno puede limitarse a la proporción de 0,1 a 0,3%.

15. Los pesos moleculares que se indican en la especificación que presentamos son pesos moleculares promedios calculados según la ecuación

$$V = 1,18 \times 10^{-3} \times M_n^{0,65}$$

20. en la que M es la viscosidad intrínseca, expresada en cc/g, medida en tetralina a 135°C. Por lo tanto, los valores no son absolutos y no tienen significado más que para fines comparativos.

25. Según una segunda finalidad del invento que presentamos, el derivado de vinilbenceno puede polimerizarse a una temperatura de 70 a 130°C en presencia de una substancia polimérica parcialmente cristalina compuesta de un polímero isotáctico, o un polímero que contenga bloques de estructura isotáctica, de una o más alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHR (en la cual R representa un grupo alquilo), un copolímero de una o

241219



más de dichas alfa-olefinas con etileno o un derivado peróxido del mencionado polímero o copolímero.

- Como sea que en el caso de los polímeros substancialmente isotácticos o polímeros de bloque isotácticos de alfa-olefinas, se obtienen fácilmente polímeros de peso molecular muy alto (por lo general superior al de los correspondientes polímeros atácticos), es posible lograr a base de ellos productos muy buenos que contienen macromoléculas compuestas de una o más cadenas de poliestireno injertadas a una cadena muy larga de poliolefina, incluso empleando polímeros de olefina que contengan menos de un grupo peroxídico por cada 100 unidades monoméricas, o sea en la práctica no más del 0,2% del total de oxígeno peroxídico.
5. -olefinas, se obtienen fácilmente polímeros de peso molecular muy alto (por lo general superior al de los correspondientes polímeros atácticos), es posible lograr a base de ellos productos muy buenos que contienen macromoléculas compuestas de una o más cadenas de poliestireno injertadas a una cadena muy lar-
10. ga de poliolefina, incluso empleando polímeros de olefina que contengan menos de un grupo peroxídico por cada 100 unidades monoméricas, o sea en la práctica no más del 0,2% del total de oxígeno peroxídico.

- Sin embargo, a fin de reducir el tiempo de polimerización del hidrocarburo de vinilo es preferible emplear siempre poli-alfa-olefinas peroxidadas a un contenido de oxígeno mayor (por ejemplo, entre 0,2 y 1%), incluso cuando se usen poli-alfa-olefinas de alto peso molecular, por ejemplo entre 10.000 y 50.000.
15. ción del hidrocarburo de vinilo es preferible emplear siempre poli-alfa-olefinas peroxidadas a un contenido de oxígeno mayor (por ejemplo, entre 0,2 y 1%), incluso cuando se usen poli-alfa-olefinas de alto peso molecular, por ejemplo entre 10.000 y 50.000.

20. Además de las poli-alfa-olefinas pueden emplearse otros polímeros saturados que tienen cierta cristalinidad.

- Así, por ejemplo, pueden obtenerse resultados muy buenos a base de los copolímeros lineales de las alfa-olefinas con etileno que tengan un contenido de etileno suficientemente elevado. Unicamente cuando el contenido de etileno es superior al 50% en peso o igual a esta cifra, contienen las cadenas porciones suficientemente largas compuestas solamente de unidades monoméricas de etileno, las cuales muestran tendencia a disponerse en paralelo en zonas cristalinas, detectables a los rayos X; al examen con los infrarrojos, sin embargo, puede obser-
25. vado. Unicamente cuando el contenido de etileno es superior al 50% en peso o igual a esta cifra, contienen las cadenas porciones suficientemente largas compuestas solamente de unidades monoméricas de etileno, las cuales muestran tendencia a disponerse en paralelo en zonas cristalinas, detectables a los rayos X; al examen con los infrarrojos, sin embargo, puede obser-
30. yos X; al examen con los infrarrojos, sin embargo, puede obser-



241219

vase una ligera cristalinidad incluso con cantidades más bajas de etileno (40 a 60%).

La presencia en las cadenas poliméricas de unidades monoméricas que contienen átomos terciarios de carbono derivados de la alfa-olefina copolimerizada con etileno, hace fácil la preparación de productos peroxidados que puedan usarse para la polimerización de injerto del hidrocarburo de vinilo. También en este caso los polímeros de injerto tienen un bajo grado de fragilidad y gran resistencia al impacto.

- 5.
10. En calidad de polímero isotáctico o de polímero que contiene porciones isotácticas se prefiere emplear polibuteno-1 o polipenteno o, en general, polímeros de alfa-olefinas que tengan puntos de fusión no superiores a 130°C , como por ejemplo polímeros de bloque que posean cristalinidad moderada (por ejemplo, inferior al 40%) y que no sean más solubles en el estireno monomérico que los polímeros que son más cristalinos y más ricos en porciones isotácticas.

- 15.
20. En el caso del polipropileno es conveniente emplear un polímero de bloque compuesto de porciones isotácticas y tácticas y que posea cristalinidad inferior al 40%, el cual puede separarse de los polímeros crudos porque es insoluble en éter y soluble en el heptano en ebullición.

25. El polímero hidroperoxidado, cuando se le disuelve en el compuesto de vinilbenceno en proporción de 5 a 20% en peso, tiende a descomponerse a temperaturas superiores a 70°C , con formación de radicales libres, y actúa por consiguiente como iniciador de polimerización. Las cadenas de polímero del compuesto de vinilbenceno que se forman por polimerización del compuesto de vinilbenceno monomérico por efecto de dichos radicales libres, se injertan en grandes proporciones en las ca-
- 30.



241219

denas del polímero de alfa-olefina hidroperoxidado (por ejemplo, polibutileno o polipropileno), y el producto que así se obtiene presenta notables propiedades de resistencia al impacto. La reducción de la fragilidad de los polímeros de vinilbenceno se debe principalmente a la formación de cadenas de poli-vinilbenceno injertadas en las cadenas del polímero de alfa-olefina.

En efecto, si se disuelve en un compuesto de vinilbenceno un polímero de alfa-olefina el cual no contenga, o los contenga sólo en huellas, grupos peróxidos formados cuando el polímero se halla en contacto con aire, y se efectúa la polimerización, el polímero resultante presenta menor fragilidad únicamente si la polimerización se lleva a cabo a temperaturas elevadas, a las cuales se forman por efecto térmico los radicales libres y se desarrollan notables fenómenos de transferencia de cadenas, en virtud de los cuales las moléculas de los polímeros elevados se sueldan entre sí. (Véanse los Ejemplos 1 a 6 que se dan más adelante.) Por el contrario, si la polimerización se efectúa a temperatura baja en presencia de peróxido de benzilo u otros agentes iniciadores de una polimerización de radicales libres, el polímero resultante no está soldado al polímero de la alfa-olefina y la resistencia al impacto resulta generalmente baja, inferior a la del poliestireno ordinario. (Véanse los Ejemplos 2 y 3, más adelante).

El procedimiento a que se refiere este invento puede realizarse de diversas maneras. Por ejemplo, se disuelve en el compuesto monomérico de vinilbenceno, de preferencia bajo nitrógeno, el polímero peroxidado de alfa-olefina. En caso de que se empleen polímeros de solubilidad escasa, como los copolímeros de etileno-propileno, puede facilitarse la disolución del polí-



241219

mero de alfa-olefina agregando cantidades variables de hidrocarburos aromáticos, tales como el benceno o alquilbencenos, que sean buenos disolventes para el polímero y resulten miscibles con el compuesto monomérico de vinilbenceno.

5. La solución así obtenida, si se calienta, de preferencia a temperaturas entre 50 y 110°C, se polimeriza con formación de polímeros de vinilbenceno injertados a las cadenas del polímero de alfa-olefina empleado.

10. La polimerización puede efectuarse en masa o, de preferencia, en suspensión (polimerización perlada) o en emulsión. El tiempo de polimerización puede variar de 5 a 100 horas según la temperatura, el contenido de grupos peróxidos y el peso molecular que se desee.

15. Los copolímeros de alfa-olefinas se comportan como los homopolímeros. Por ejemplo, un copolímero de propileno-butileno se comporta como un polibutileno del mismo peso molecular. Los copolímeros de etileno-alfa-olefinas ricos en unidades monoméricas pertenecientes a las alfa-olefinas se comportan como los homopolímeros.

20. Al final de la polimerización puede resultar ventajoso aumentar la temperatura con objeto de completar la polimerización y destruir cualquier grupo hidroperóxido residual. En el caso de la polimerización efectuada en masa, el producto resultante se presenta como una masa compacta, brillante, mecanizable y muy dura, con grandes propiedades de resistencia al impacto.
- 25.

30. También puede obtenerse buenos resultados burbujeando oxígeno o mezclas gaseosas que contengan oxígeno a través de una solución compuesta disolviendo el polímero en un disolvente apropiado, como por ejemplo el benceno, el tolueno, el



24 1 2 1 9

heptano u otros hidrocarburos aromáticos, alifáticos o arilalquílicos. La reacción peroxidante se favorece en estas condiciones por la presencia de un peróxido, tal como el peróxido de dibutilo terciario o el peróxido de cumilo, o de un hidropéroxido, como el hidropéroxido de cumeno, agregado inicialmente a la solución en cantidad de 0,09 a 1% en peso del polímero disuelto.

5. En vez de usar para la peroxidación corrientes gaseosas compuestas de oxígeno o que contengan oxígeno, es posible usar mezclas gaseosas que contengan oxígeno previamente ozonizadas hasta un contenido de ozono de 0,001 a 2%. En este caso se usan de preferencia, en calidad de disolventes para el polímero, substancias que no sean atacadas demasiado fácilmente por el ozono, evitando, por ejemplo, el empleo de substancias que contengan enlaces doble o átomos terciarios de carbono.

10. La peroxidación puede obtenerse también burbujeando una corriente de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno a través de la solución de polímero irradiada con rayos ultravioleta.

15. Toda la reacción de peroxidación del polímero descrita hasta aquí debe efectuarse mientras se mantiene la solución del polímero que ha de peroxidarse a temperaturas entre 10 y 100°C y se burbujean a través de ella las mezclas gaseosas oxidantes durante períodos de 3 a 30 horas, según el contenido de oxígeno y de ozono y según las condiciones escogidas para efectuar la peroxidación.

20. De hecho puede emplearse útilmente, en general, cualquier método de peroxidación que permita introducir del 0,1 al 1% de oxígeno peroxidico en los polímeros y copolímeros lineales de alfa-olefina.

25. 30.

241219



Si la peroxidación se efectúa sobre el polímero sólido (es decir, no disuelto en un disolvente), el polímero debe hallarse de preferencia en forma dividida, como por ejemplo en virutas, láminas delgadas, copos o polvo, o bien, para que la peroxidación se efectúe todavía más rápidamente, se prefiere emplear el polímero en forma dividida e impregnado homogéneamente con un peróxido, tal como el peróxido de benzoilo, o un hidroperóxido, tal como el hidroperóxido de cumeno.

La impregnación puede realizarse tratando el polímero con una solución de éter del peróxido o hidroperóxido escogido y evaporando luego el éter. Haciendo pasar una corriente de aire por la masa compuesta de virutas, copos o polvo del polímero impregnado a temperaturas entre 50 y 100^oC, se obtiene al cabo de pocas horas un producto peroxidado que tiene un contenido de oxígeno peroxídico variable según las condiciones en que se ha efectuado la peroxidación.

El invento que presentamos proporciona además un compuesto polimérico de gran resistencia al impacto, el cual comprende el producto de reacción de un compuesto de vinilbenceno con una sustancia polimérica amorfa o parcialmente cristalina que comprende un polímero isotáctico o un polímero que contiene bloques de estructura isotáctica, de una o más alfa-olefinas de la fórmula $CH_2=CHR$ (en la cual R representa un grupo alquilo), un copolímero de una o más de dichas alfa-olefinas con etileno o un derivado peróxido de tal polímero o copolímero.

Las composiciones poliméricas así obtenidas son estables y poseen propiedades que no varían perceptiblemente con el tiempo y difieren del poliestireno comercial de alto impacto preparado por copolimerización del estireno con cauchos no saturados.



241219

- Un estudio del comportamiento de estas composiciones cuando se las somete a vibraciones mecánicas revela que el valor de "amortiguación" a una temperatura dada, y la temperatura a la que la "amortiguación" alcanza el valor máximo, son constantes en el tiempo en el caso de un poliestireno injertado en poli-alfa-buteno, mientras que varían en el tiempo en el caso de un poliestireno de alto impacto preparado con ayuda de un caucho de butadieno.
- 5.

- Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento.
- 10.

E J E M P L O 1.

- Se polimeriza estireno en presencia de un polímero no cristalizable, amorfo, enteramente lineal, compuesto de la fracción insoluble en acetona pero soluble en éter de un producto obtenido por la polimerización de propileno en presencia de tetracloruro de titanio y trietilaluminio. Este polímero tenía una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) de 0,43 cc/g, correspondiente a un peso molecular de 9.000 aproximadamente.
- 15.

- a) Se disuelven 12 g de este polímero en 88 g de estireno. La mezcla se mantiene durante 51 horas a la temperatura de 70°C. En estas condiciones la polimerización del estireno es sólo parcial y se obtiene un producto que aparece en forma de una masa viscosa sin ningún interés práctico.
- 20.

- b) Se disuelven 10 g del mismo polipropileno en 90 cc de estireno. Se polimeriza en masa la mezcla manteniéndola durante 12 horas a 120°C, el producto obtenido se presenta en forma de una masa blanca, no transparente, de escasa dureza. El material moldeado resulta todavía frágil y no puede mecanizarse. La resistencia al impacto es de 14 kg cm/cm².
- 25.
- 30.

241219



- La resistencia al impacto señalada en este ejemplo y en los ejemplos siguientes se mide sobre muestras no melladas de 3 x 12,75 x 125 mm con un péndulo Charpy. Las mediciones efectuadas en las mismas circunstancias con muestras de poliestireno corriente dan valores de resistencia al impacto del orden de 10 kg cm/cm².
- 5.

E J E M P L O 2.

- Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un polipropileno lineal, amorfo, no cristalizabile, de viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) 0,436, correspondiente a un peso molecular de 9.000 aproximadamente. Se agrega a la solución peróxido de benzoilo en cantidad de 1% en peso, basada en el peso de la mezcla.
- 10.

- Se polimeriza en masa la mezcla manteniéndola durante 22 horas a 80°C. El producto obtenido es una masa blanca no transparente. La resistencia al impacto es de 7,5 kg cm/cm².
- 15.

E J E M P L O 3.

- Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un polibutileno amorfo no cristalizabile, de viscosidad intrínseca (en tetralina a 135°C) 2,8, correspondiente a un peso molecular de 155.000. Se agrega a la solución peróxido de benzoilo en cantidad de 1% en peso, referida al peso de la mezcla. La mezcla se polimeriza en masa manteniéndola durante 22 horas a 80°C.
- 20.

- El producto obtenido está en forma de una masa blanca no transparente. La resistencia al impacto es de 1,25 kg cm/cm².
- 25.

E J E M P L O 4.

- Se peroxida el mismo polipropileno empleado en el Ejemplo 1 disolviéndolo en un disolvente hidrocarburo aromático, de preferencia cumeno o p-cimeno, y poniendo la solución
- 30.



24 1 2 1 9

- de polímero en contacto con oxígeno molecular o con gases que contengan oxígeno, a temperaturas entre 50° y 120°C. Se agrega a la solución, en calidad de catalizador, metanol en cantidad de 1 a 4% en peso de la solución de polímero. El polipropileno obtenido de este modo presenta una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) de 0,235, correspondiente a un peso molecular de 3.700 aproximadamente, y contiene un grupo hidroperóxido por cada 88 unidades monoméricas. De este polipropileno peroxidado se disuelven 12 g en 88 g de estireno. Calentando la mezcla durante 51 horas a 70°C, ésta se polimeriza en masa. El producto obtenido es blanco, brillante, duro y mecanizable y, después de la granulación, puede trabajarse por un procedimiento ordinario de moldeo por inyección. Su resistencia al impacto es de 18 kg cm/cm².

15. E J E M P L O 5.

- Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de polipropileno amorfo peroxidado, tal como el descrito en el Ejemplo 4, que posee una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) de 0,363, correspondiente a un peso molecular de 7.100 aproximadamente, y que contiene un grupo hidroperóxido por cada 165 unidades monoméricas. Calentando la mezcla durante 44 horas a temperatura de 80°C, se polimeriza en masa. Resulta una masa blanca, brillante, muy dura, que es perfectamente mecanizable. Su resistencia al impacto es de 30 kg cm/cm².

25. E J E M P L O 6.

Este ejemplo se refiere a la polimerización de estireno en presencia de polibutílenos lineales no peroxidados.

- a) Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un polibutileno lineal amorfo, no cristalizabile, de viscosidad intrínseca 2,3 (medida en tetralina a 135°C), correspondiente a un



241219

peso molecular de 116.000 aproximadamente. La mezcla se calienta durante 48 horas a 80°C. El producto que así se obtiene se halla en forma de una masa blanda.

- b) Se disuelven en 88 g de estireno 12 g del mismo polibutileno y se polimeriza la mezcla manteniéndola a 120°C durante 24 horas. El producto resultante se halla en forma de una masa blanca, no transparente, que es menos frágil que el poliestireno corriente. Su resistencia al impacto es de 20 kg cm/cm².

10. E J E M P L O 7.

- Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un polibutileno amorfo no cristalizabile, peroxidado, cuya viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) es de 1,18, correspondiente a un peso molecular de 41.000 aproximadamente, y que contiene un grupo hidroperóxido por cada 240 unidades monoméricas. Se polimeriza en masa la mezcla calentándola a 80°C durante 48 horas. La masa que resulta es blanca, brillante y mecanizable y posee una resistencia al impacto superior a 100 kg cm/cm²; de hecho, las muestras no se rompen en la máquina de ensayo empleada (péndulo Charpy), la cual puede utilizarse para mediciones hasta 100 kg cm/cm². El producto tiene una dureza Rockwell, escala M, de 22.

20. E J E M P L O 8.

- Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un polibutileno amorfo no cristalizabile, peroxidado, que posee una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) de 0,36, correspondiente a un peso molecular de 7.000 aproximadamente, y que contiene un grupo hidroperóxido por cada 142 unidades monoméricas. Se polimeriza en masa la mezcla calentándola a 80°C durante 48 horas. El producto se presenta en forma de una ma-

30.



241219

sa blanca, mecanizable y muy dura, que posee una resistencia al impacto de 34 kg cm/cm^2 y una dureza Rockwell, escala M, de 42.

E J E M P L O 9.

5. 12 g de un polibutileno amorfo no cristalizabile, peroxidado, que posee una viscosidad intrínseca (medida en tetralina a 135°C) de 1,18, correspondiente a un peso molecular de 41.000 aproximadamente, y que contiene un grupo hidroperóxido por cada 240 unidades monoméricas, se disuelven en 88 g de metilestireno que tiene el grupo alquilo enlazado al núcleo bencénico. Se polimeriza en masa la mezcla calentándola durante 18 horas a temperatura de 120°C . El producto obtenido se presenta en forma de una masa blanca, no quebradiza, la cual muestra sin embargo menor grado de dureza que los productos obtenidos en las mismas circunstancias con empleo de estireno en vez de metilestireno.
10. 15.

E J E M P L O 10.

20. 12 g de un copolímero de etileno-propileno lineal, amorfo, no cristalizabile y peroxidado, que contiene etileno y propileno en una relación de peso de 1 por 1 y posee una viscosidad intrínseca (medida en benceno a 25°C) de 0,8 y un contenido de oxígeno de 0,15%, se disuelven en 108 g de una mezcla de estireno-benceno que contiene 88 g de estireno. La polimerización se efectúa a 80°C durante 48 horas. El producto de la polimerización, después de evaporado el disolvente, se presenta en la forma de copos blancos muy duros y posee una resistencia Izod al impacto (sin mella) de 41 kg cm/cm^2 y una dureza Rockwell, escala L, de 60
- 25.

E J E M P L O 11.

30. 12 g de un poli-alfa-buteno lineal entero, compuesto



241219

de la fracción que no es extraíble con éter de un polímero de buteno-1 de elevado peso molecular, lineal y parcialmente isotáctico que posee una cristalinidad del 55% aproximadamente (según se determina con los rayos X) y una viscosidad intrínseca de 3,30 (determinada en tolueno a 75°C), se disuelven en 88 g de estireno. La mezcla se calienta a 90°C durante 48 horas. El producto obtenido aparece como una masa blanda que no tiene ningún interés práctico.

5. Se disuelven en 88 g de estireno 12 g de un poli-alfa-
10. -buteno lineal entero, compuesto de la fracción que no es extraíble con éter de un polímero de buteno de elevado peso molecular, lineal y parcialmente isotáctico que posee una cristalinidad del 55% aproximadamente (según se determina con los rayos X) y una viscosidad intrínseca de 3,30 (determinada en tolueno a 75°C). Calentada a 125°C durante 24 horas, la mezcla se polimeriza en masa. El producto resultante aparece en la forma de una masa muy dura, que puede mecanizarse y posee una resistencia al choque de 8,5 kg cm/cm². La resistencia al choque indicada en este ejemplo y en los ejemplos siguientes se mide en muestras no melladas de 3 x 12,75 x 125 mm con un péndulo Charpy.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 12.

- a) 20 g de poli-alfa-buteno lineal, parcialmente isotáctico, con una cristalinidad del 55% aproximadamente (medida a los rayos X) y que consiste en la fracción que no es extraíble con éter de un polímero lineal de buteno de alto peso molecular, con una viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 75°C) de 3,3 se humectan con 50 cc de una solución al 1% (en volumen) de hidroperóxido de cumeno en éter. Después de evaporado el éter, el producto está impregnado de hidroperóxi-
- 25.
- 30.



241219

do de cumeno. A continuación se le calienta a 80°C y se pasa por la masa, durante 16 horas, una corriente de aire con una velocidad de paso de 60 litros por hora.

- Después de lavarlo varias veces con metanol, a fin
5. de eliminar el hidroperóxido de cumeno o sus productos de descomposición, el polímero posee un contenido de oxígeno hidroperoxídico de 0,24%, una viscosidad intrínseca de 1,38 (determinada en tolueno a 75°C) y una cristalinidad del 55% a la inspección con los rayos X. (Por oxígeno hidroperoxídico se entiende ordinariamente el oxígeno total que existe en los grupos peróxidos, considerándolos todos ellos como grupos hidroperóxidos. El oxígeno se determina iodimétricamente dando por supuesto que cada mol de yodo corresponde a un grupo hidroperóxido (-OOH)).
- 10.

- b) Se disuelven en 88 g de estireno 12 g del polibuteno peroxidado. Calentada a 90°C durante 48 horas, la mezcla se polimeriza en masa. El producto se presenta como una masa blanca, muy dura, que puede mecanizarse fácilmente y tiene una resistencia al choque de 40 kg cm/cm², más una dureza Rockwell, escala L, de 77.
- 15.

20. E J E M P L O 13.

- a) Se introduce en una autoclave agitadora de acero inoxidable con 2,180 litros de capacidad una solución que contiene, en 300 cc de cumeno, 12 g de poli-alfa-buteno consistente en la fracción que no es extraíble con éter de un polímero de buteno-1 lineal, parcialmente isotáctico, de alto peso molecular y que posee una cristalinidad de 55% aproximadamente (a la inspección por los rayos X) y una viscosidad intrínseca de 2.98 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C).
- 25.

- A esta solución se agregan 15 cc de metanol. Se lleva la temperatura a 75°C, se inyecta aire en la autoclave has-
- 30.



241219

ta una presión de 22 atmósferas y se continúa la absorción de oxígeno hasta que la presión haya bajado a 19 atmósferas. Se prosigue removiendo la mezcla por un total de 9 horas y luego se descarga la autoclave. El polímero, que se precipita con metanol de la solución y se separa del disolvente, presenta un contenido de oxígeno peróxido de 0,4%.

5. b) 12 g de polibuteno, peroxidado tal como se describe en a y que posee una cristalinidad de 45% aproximadamente (determinada por los rayos X) y una viscosidad intrínseca de 0,652 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C), se disuelven en 80 g de estireno. Calentada a 90°C durante 48 horas, la mezcla se polimeriza en masa. Se obtiene una masa blanca, muy dura, que puede mecanizarse fácilmente y posee una resistencia al choque de 55 kg cm/cm² y una dureza Rockwell, escala M, de 48.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 14.

- a) Se impregnan con 25 cc de una solución al 1% de peróxido de benzoilo en éter 10 g de polibuteno lineal parcialmente isotáctico que posee una cristalinidad de 55% aproximadamente (determinada a los rayos X) y una viscosidad intrínseca de 3,3 (determinada en tolueno a 75°C). El polímero, que después de la evaporación del éter queda impregnado de peróxido de benzoilo, se peroxida calentándolo a 80°C y pasando por la masa una corriente de aire a una velocidad de paso de 60 litros por hora, durante 6 horas.
- 20.
- 25.

- Después de repetidos lavados con metanol, a fin de eliminar el peróxido de benzoilo o sus productos de descomposición, el polímero tiene un contenido de oxígeno hidroperoxídico de 0,28%, una viscosidad intrínseca de 1,27 (determinada en tolueno a 75°C) y una cristalinidad de 50% (determinada a
- 30.



241219

los rayos X).

- b) 12 g de este polibuteno peroxidado se disuelven en 88 g de estireno y se calienta la solución a 90°C durante 48 horas. Se obtiene una masa blanca que puede mecanizarse fácilmente y posee una resistencia al choque de 40 kg cm/cm².
- 5.

E J E M P L O 15.

Se peroxidan 6 g de copolímero de etileno-propileno (relación molar de etileno a propileno, 2:1) que posee una cristalinidad del 10%, determinada a los rayos X.

10. El producto peroxidado, que contiene 0,2% de oxígeno peroxídico y posee ligera cristalinidad, según determinación por los rayos X, se disuelve en una mezcla de 44 g de estireno y 15 g de benceno.

15. La solución, calentada a 80°C durante 50 horas, se polimeriza dando, después de la eliminación del benceno, un material de copos blancos, muy duro, que presenta una resistencia al choque de 30 kg cm/cm².

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =



24 1 2 1 9

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 5.370 (parcial), de fecha 9 de abril de 1.957:

5. 1. Un procedimiento para preparar una composición polimérica de gran resistencia al choque, el cual comprende la polimerización de un compuesto de vinilbenceno a una temperatura de 50° a 130°C en presencia de polímeros lineales de alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (en la cual R representa un grupo alquilo) o en presencia de copolímeros de dichas alfa-olefinas entre sí o con etileno, o en presencia de derivados peróxidos de tales polímeros o copolímeros.
10. 2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado peróxido de dicho polímero o copolímero, teniendo el tal derivado peróxido un contenido de oxígeno de 0,1 a 1% en peso.
15. 3. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado hidroperóxido de dicho polímero o copolímero.
20. 4. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado peróxido o hidroperóxido de dicho polímero o copolímero, conteniendo el derivado en cuestión un grupo peróxido o hidroperóxido, por lo
- 25.



241219

menos, por cada macromolécula.

5. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado peróxido de dicho polímero o copolímero, obteniéndose el derivado peróxido en cuestión por la disolución del polímero o copolímero en un disolvente orgánico y el burbujeamiento de oxígeno o mezclas gaseosas que contengan oxígeno a través de tal solución.
10. 6. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un polímero, no cristalizable y substancialmente lineal, de una de las alfa-olefinas, propileno y buteno-1, o en presencia de un copolímero de dichas olefinas o de una o ambas de dichas alfa-olefinas con etileno, disolviéndose dicho polímero o copolímero en el compuesto de vinilbenceno antes de la mencionada polimerización en cantidad de 5 a 20%, referida al peso del compuesto de benceno.
15. 7. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el polímero o copolímero o derivado peróxido, según el caso de que se trate, se disuelve en el compuesto de vinilbenceno antes de la mencionada polimerización en cantidad de 10 a 15%, referida al peso del compuesto de vinilbenceno.
20. 8. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual se agrega un hidrocarburo aromático, tal como el benceno, para facilitar la disolución del derivado peróxido, copolímero o polímero de olefina.
25. 9. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el polímero o copolímero tiene un peso molecular de 2.000 a 500.000.
- 30.



24 1 2 1 9

10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el compuesto de vinilbenceno es estireno.
5. 11. Un procedimiento para preparar una composición polimérica de gran resistencia al choque o impacto en conformidad con la reivindicación 1, el cual comprende la polimerización de un compuesto de vinilbenceno, de preferencia estireno, a temperatura de 70 a 130°C en presencia de una sustancia polimérica parcialmente cristalina compuesta de un polímero isotáctico o de un polímero que contenga bloques de estructura isotáctica, de una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (en la cual R representa un grupo alquilo), un copolímero de una o más de dichas olefinas alfa con etileno o un derivado peróxido de tal polímero o copolímero.
10. 12. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 11, en el cual se agrega a la solución un peróxido, tal como el peróxido de dibutilo terciario o el peróxido de cumeno, o un hidroperóxido, tal como el hidroperóxido de cumeno, en cantidad de 0,09 a 1% en peso del polímero o copolímero disuelto.
15. 20. 13. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11, en el cual el compuesto de vinilbenceno se polimeriza en presencia de un derivado peróxido del polímero o copolímero en cuestión, obteniéndose dicho derivado peróxido por disolución del polímero o copolímero en un disolvente que sea inerte al ozono y por burbujeo de una mezcla gaseosa que contenga oxígeno, previamente ozonizada hasta un contenido de ozono de 0,001 a 2%, a través de dicha solución.
25. 30. 14. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la sustancia poli-



241219

mérica es un polímero de buteno-1 o penteno, o un derivado per-
óxido de los mismos.

5. 15. Un procedimiento en conformidad con las reivindica-
ciones 1 y 11, en el cual la substancia polimérica es un copolí-
mero de propileno con etileno o un derivado peróxido de los mis-
mos, siendo el contenido de etileno del 60% en peso por lo me-
nos.

10. 16. Un procedimiento para preparar una composición po-
limérica de gran resistencia al choque.

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
la cual consta de veintidós hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid, a 8 de abril de 1.958.

15. MONTECATINI, Societá Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS
P. R.

tr:sb
.m.m.