

NO 1958

Expediente num. 243433

243433



243433

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

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, Società Generale per

l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Milán (Italia),

calle de Via F. Turati núm. 18

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIME-
RICAS DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO».

Nº 8796

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.

243433



243433

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES POLI-
MÉRICAS DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO", a favor de la firma
italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Minera-
ria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), via Filippo Turati
núm. 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a polímeros de estire-
no y de sus derivados substituídos en el anillo, los cuales
tienen una fragilidad más baja, y por tanto una resiliencia
más elevada que el poliestireno mismo, y a un procedimiento
para obtenerlos.

5.

Ya se ha propuesto reducir la fragilidad del poliesti-
reno llevando a cabo la polimerización del estireno en presen-
cia de sustancias elásticas, tales como, por ejemplo, caucho
natural o cauchos sintéticos obtenidos por polimerización no
estereo-específica de diolefinas y de copolímeros de estireno-

10.

243433



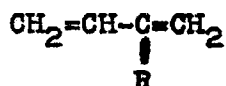
-butadieno y butadieno-acrilonitrilo.

Tales cauchos y copolímeros contienen las unidades monoméricas derivadas de las diolefinas en varios tipos de encadenamiento y sólo en parte con un encadenamiento 1,2.

5. Los productos así obtenidos, caracterizados por una resistencia al impacto más alta que el poliestireno común, son masas no transparentes con un color blanco apagado.

10. Las composiciones poliméricas de estireno que también tienen una alta resistencia al impacto y que, además, se caracterizan por el hecho de que sus propiedades no sufren alteración apreciable con el tiempo, contrariamente a lo que sucede con el poliestireno de alta resistencia al impacto preparado polimerizando estireno en presencia de cauchos, pueden ser obtenidos por el método divulgado en una solicitud anterior de la presente solicitante, polimerizando estireno en presencia de polímeros de alfa-olefinas de fórmula $CH_2=CHR$, en la cual R es un grupo alkilo, o copolímeros de tales olefinas entre sí y/o con etileno, en particular en presencia de derivados hidroperoxídicos de tales polímeros y copolímeros.

20. Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que operando en presencia de polímeros de diolefinas más o menos cristalinos o incluso amorfos tales como un polímero con enlace 1,2 lineal de butadieno, o de otras diolefinas conjugadas de fórmula general



25. (en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo inferior que tiene preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono), se puede obtener materiales con una resistencia al impacto muy notable.

243433



5. La invención proporciona una composición polimérica que tiene una alta resistencia al impacto y comprende un polímero de estireno o de un derivado de estireno substituído en el anillo combinado con un polímero de alto peso molecular y lineal con enlace substancialmente 1.2 o 3.4, de una diolefina conjugada que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior.
10. La invención proporciona además un método de preparar una composición polimérica del tipo descrita que comprende el polimerizar estireno o un derivado del mismo substituído en el anillo en presencia de un polímero de alto peso molecular y lineal con enlace substancialmente 1.2 o 3.4, de una diolefina conjugada que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y de un iniciador radical.
15. Los polímeros preferidos son aquéllos del butadieno que tienen enlace substancialmente 1.2, y del isopreno con enlace substancialmente 3.4.
20. De acuerdo con una característica preferida del método de la invención, se disuelve de 1 a 20% en peso del polímero en el estireno o derivado del mismo substituído en el anillo, efectuándose la polimerización a una temperatura de 50 a 120°C.
25. A la solución así obtenida, se puede añadir una cantidad de un iniciador radical, por ejemplo un compuesto de peróxido tal como peróxido de benzóilo, peróxido de p-cloro-benzóilo, correspondiente a 0.05 a 1% en peso. Calentando la solución a una temperatura de entre 50 y 120°C tiene lugar la polimerización con formación de cadenas de poliestireno injertadas sobre los enlaces vinílicos del polímero empleado. La polimerización
- 30.

243433



5. puede ser llevada a cabo asimismo en suspensión o emulsión. El tiempo de polimerización puede variar de 5 a 100 horas según la temperatura, según la cantidad de peróxido añadido y de acuerdo con el peso molecular deseado. La polimerización del estireno puede ser puesta en marcha también con iniciadores de un tipo diferente de los indicados anteriormente.

10. La composición del presente invento, a diferencia de lo que sucede con los tipos de composiciones de poliestireno con alta resistencia al impacto conocidos hasta ahora, son translúcidas y, cuando se encuentran en forma de láminas moldeadas con un espesor de unos pocos milímetros, son casi transparentes. Son perfectamente termoplásticas y, por tanto, pueden ser trabajados como el poliestireno.

15. En el caso de polimerización en bloque, el producto obtenido es una masa translúcida, muy dura y compacta que puede ser mecanizada y tiene una alta resistencia al impacto.

20. Las características de alta resiliencia son debidas a la copolimerización o injerto y no a un efecto plastificante del polímero mezclado con el poliestireno. De hecho, no son obtenidas mezclando poliestireno con el polímero de diolefina, sino sólo si el estireno es polimerizado en presencia del polímero de diolefina con enlace 1.2 o 3.4.

25. La reactividad de los grupos laterales vinílicos, que es más alta que la de los enlaces dobles internos de la cadena principal, y su repetición regular en los polímeros de diolefinas con enlace substancialmente 1.2 o 3.4, hacen posible obtener mejores enlaces entre las cadenas poliméricas de diolefina y las cadenas de poliestireno que cuando se emplea cauchos de estireno-butadieno o con copolímeros de butadieno con otros monómeros, enlazándose largas porciones de las cadenas de polí.

30.



243433

mero diolefínico con el poliestireno en la mayor parte de su longitud.

5. Esto puede explicar el porqué de muy pequeñas cantidades de polímeros de diolefinas (de 4 a 6%) son suficientes en este caso para obtener un aumento considerable de la resiliencia.

10. Si la polimerización, en presencia de iniciadores radicales, es llevada a cabo a temperaturas moderadas (inferiores a 100°C) a pesar de la alta reactividad de los grupos vinílicos, no se experimenta ningún enlace transversal en un grado que pueda volver el producto difícil de trabajar.

Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1.

15. Se disuelve 5 g de un polibutadieno no cristizable y amorfo con enlace 1.2 y una viscosidad intrínseca de 1.41, en 96 g de estireno. A esta solución se añade una cantidad de peróxido de p-clorobenzoilo correspondiente a 0.4% en peso de la mezcla. Esta mezcla es polimerizada en ausencia de disolvente manteniéndola a 80°C durante 22 horas. El producto es una

20. masa translúcida brillante que puede ser trabajada fácilmente de acuerdo con las técnicas convencionales utilizadas para el poliestireno. Láminas con un espesor de 3 mm, obtenidas por moldeo, son suficientemente transparentes para permitir la lectura de un impreso colocado bajo ellas. La resistencia al impacto es de 40 kg cm/cm². La resistencia al impacto indicada en este

25. ejemplo y en los siguientes es determinada en probetas sin entallar de 2.5 x 12.7 x 125 mm, con un péndulo Charpy. (Las determinaciones en probetas de poliestireno convencional bajo las mismas condiciones da valores de resistencia al impacto de unos

30.



248433

mero diolefínico con el poliestireno en la mayor parte de su longitud.

Esto puede explicar el porqué de muy pequeñas cantidades de polímeros de diolefinas (de 4 a 6%) son suficientes en este caso para obtener un aumento considerable de la resiliencia.

Si la polimerización, en presencia de iniciadores radicales, es llevada a cabo a temperaturas moderadas (inferiores a 100°C) a pesar de la alta reactividad de los grupos vinílicos, no se experimenta ningún enlace transversal en un grado que pueda volver el producto difícil de trabajar.

Los ejemplos que siguen son ejemplos con facilidades para ilustrar la invención.

Ejemplo 1.

Se disuelve 1 g de un polidieno no cristizable (peso molecular 1.2 y una viscosidad intrínseca de 1.4), en 10 ml de estireno. A esta solución se añade una cantidad de carbón de poliacetileno correspondiente a 0.4% en peso de la mezcla. Esta mezcla es polimerizada en sucesión de disoluciones sucesivas a 60°C durante 22 horas. El producto es una masa translúcida brillante que puede ser trabajada fácilmente de acuerdo con las técnicas convencionales utilizadas para el poliestireno. Láminas con un espesor de 3 mm, obtenidas por moldeo, son suficientemente transparentes para permitir la lectura de un impreso colocado bajo ellas. La resistencia al impacto es de 40 kg/cm². La resistencia al impacto indicada en este ejemplo y en los siguientes es determinada en probetas sin entallar de 2.5 x 12.7 x 125 mm, con un péndulo Charpy. (Las determinaciones en probetas de poliestireno convencional bajo las mismas condiciones da valores de resistencia al impacto de unos

243433



10 kg cm/cm²). El producto tiene una dureza Rockwell de 80 (escala L.).

Si el estireno es polimerizado en presencia del mismo polibutadieno, pero en ausencia de iniciadores de polimerización, los resultados no son satisfactorios según es demostrado por los siguientes ensayos:

5. a) Se disuelve 4 g del mismo polibutadieno según se ha descrito anteriormente, en 96 g de estireno. La mezcla es mantenida a 80°C durante 48 horas. La polimerización del estireno tiene lugar sólo en parte y se obtiene un producto en forma de masa viscosa, el cual no tiene ningún interés práctico.

10.

b) Se disuelve 4 g del mismo polibutadieno en 96 g de estireno. La mezcla es polimerizada durante 24 horas a 120°C. El producto obtenido es una masa no transparente y blanca, con una dureza Rockwell de 50 (escala L). La resistencia al impacto es de 13 kg cm/cm².

15.

EJEMPLO 2.

Se disuelve 4 g de polibutadieno con enlace 1.2 y una cristalinidad de aproximadamente 40% determinada por rayos X, consistente en una mezcla de polímeros isotácticos y sindiotácticos (aproximadamente 50:50) y que tiene una viscosidad intrínseca de 1.9, determinada en tolueno a 30°C, en 96 g de estireno. Entonces se añade a la solución una cantidad de peróxido de p-clorobenzoílo correspondiente a 0.4% en peso de la mezcla. La mezcla es polimerizada a 80°C durante 48 horas. El producto obtenido es una masa brillante y translúcida. Tiene una resistencia al impacto de 40 kg cm/cm².

20.

25.



243433

E J E M P L O 3.

5. Se disuelve 6 g de poliisopreno con enlace 3,4, consistente en la fracción, extraíble con éter, de un producto de polimerización de isopreno obtenido de acuerdo con el método descrito en solicitudes anteriores de la demandante, y que tiene una viscosidad intrínseca de 1.7, determinada en tolueno a 30°C, en 94 g de estireno. Entonces se añade a la solución una cantidad de peróxido de p-clorobenzóilo correspondiente a 0.4% en peso de la mezcla. La mezcla es polimerizada a 80°C durante 48 horas. El producto obtenido es una masa translúcida perfectamente trabajable. Láminas de un espesor de 2-3 mm, obtenidas por moldeo, son perfectamente transparentes. Tiene una resistencia al impacto de 40 kg cm/cm² y una dureza de 64. (escala Rockwell L).

15. E J E M P L O 4.

20. Se disuelve 7 g del poliisopreno empleado en el ejemplo 3, en 93 g de estireno. Entonces se añade a la solución una cantidad de peróxido de p-clorobenzóilo, correspondiente a 0.4% en peso de la mezcla. La mezcla es polimerizada a 80°C durante 48 horas. El producto obtenido es una masa translúcida perfectamente trabajable. Tiene una resistencia al impacto mayor que 100 kg cm/cm² y una dureza de 56. (escala Rockwell L).

243433



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 11.585 del 2 de agosto de 1.957:

5. 1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas de alta resistencia al impacto, el cual comprende el polimerizar estireno o un derivado de estireno sustituido en el anillo, en presencia de un polímero de alto peso molecular y lineal con enlace substancialmente 1,2 o 3,4, de una diolefina conjugada que tiene la fórmula
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
 en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y un iniciador radical.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la polimerización es efectuada en presencia de un polímero de butadieno que tiene un enlace substancialmente 1,2.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la polimerización es efectuada en presencia de un polímero de isopreno que tiene un enlace substancialmente 3,4.
20. 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se disuelve 1 a 20% en peso del polímero en el estireno o derivado de estireno sustituido en el anillo, efectuándose la polimerización a una temperatura de 50 a 120°C.
25. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se emplea un peróxido tal como peróxido de benzoilo o peróxido de p-cloro-benzoilo como iniciador.



243433

6. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas de alta resistencia al impacto.

Según se describe y reivindica la presente memoria descriptiva, que consta de nueve hojas foliadas y escritas

5. a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1^o de Agosto de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

p. a.

JAI ME ISERN MIRALLER

p. p

tr:mo
n:mr
m:m.m.