

275693

P.- 22.527
B.A. 6955/60 PD

275693



18 MAY. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 22 de Marzo de 1962, con el Núm. 275.693

en

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de DISTRENE LIMITED, entidad británica, establecida en Devonshire House, Mayfair Place, Piccadilly, Londres, Inglaterra.

por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
DE COMPOSICIONES DE POLISTIRENO "

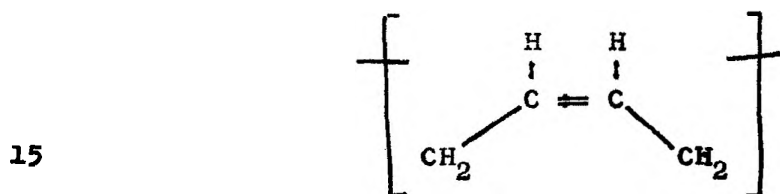
La presente invención se refiere a polímeros de estireno tenaces como se definen aquí.- Por polímero tenaz se quiere significar una composición que consiste principalmente en dicho polímero, pero que --
5 contiene una proporción menor de un agente de tenacidad, cuya presencia proporciona una mayor tenacidad a la composición resultante, es decir, posee una resistencia al impacto mayor y/o un alargamiento máximo más elevado antes de la rotura por tracción, y/o una flexi-
10 bilidad mayor que el polímero puro.- La presente inven

275693



tireno con 40 partes de itaconato de dimetilo, productos disponibles en el comercio, que se pueden utilizar para formar composiciones de acuerdo con la presente invención.

5 Por polímero de butadieno de elevado contenido en cis 1:4, se significa a lo largo de toda esta memoria, un polibutadieno o un copolímero de butadieno y estireno que contiene una proporción principal en peso de unidades de butadieno polimerizadas, en las
10 cuales, por lo menos el 30% de las unidades de butadieno polimerizado, tienen la fórmula



y la configuración estereo alrededor del doble enlace es "cis".- Se obtienen buenos resultados utilizando un polibutadieno de alto contenido en cis 1:4, en el
20 cual el 90% por lo menos de las unidades de butadieno polimerizado tienen la fórmula y configuración anterior.

Los polímeros de butadieno de elevado contenido en cis 1:4, son conocidos y se pueden preparar polimerizando butadieno 1:3, o copolimerizándolo con
25 estireno en presencia de catalizadores seleccionados, por ejemplo, alcohol litio o diversos catalizadores del tipo Ziegler.- Los sistemas usuales de polimerización en emulsión no dan lugar a estos polímeros de butadieno de elevado contenido en cis como se han definido
30 do arriba.

275693



18 MAY

La proporción de unidades de butadieno polimerizadas en cis 1:4 en un polímero de butadieno, se determina fácilmente por espectroscopia infrarroja.

5 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden preparar polimerizando o copolimerizando estireno o un estireno sustituido por metilo en el núcleo, en presencia del polímero de butadieno de elevado contenido en cis 1:4.- La polimerización se puede realizar en un sistema homogéneo disolviendo el polímero de butadieno en el monómero o mezcla de monómeros y, a continuación, dejando polimerizar o copolimerizar la solución.- Si se desea, puede estar presente un disolvente inerte para ayudar a la formación de una mezcla de polimerización homogénea.- La polimerización se puede realizar también con la solución del agente de tenacidad en el monómero o monómeros dispersados en una fase acuosa.

10

15

Alternativamente, el polímero de butadieno de alto contenido en cis 1:4, puede ser compuesto mecánicamente con el polímero de estireno por cualquiera de los métodos empleados usualmente para componer cauchos con poliestireno.

20

La cantidad de polímero de butadieno de alto contenido en cis 1:4 presente en las composiciones de acuerdo con la presente invención, puede ser variada ampliamente, siempre que el polímero de estireno permanezca como el componente principal en peso de la composición, y el polímero de butadieno de alto contenido en cis 1:4 permanezca como un componente menor en peso.- Lo más adecuado es que el polímero de butadie-

25

30

275693



no de alto contenido en cis 1:4, alcance de 1 a 20% en peso del polímero de estireno.- Las composiciones preferidas contienen de 1 a 10% en peso del polímero de -
5 butadieno de alto contenido en cis 1:4, basado en el peso del polímero de estireno.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden contener cualquiera de los aditivos normalmente presentes en las composiciones basadas en polímeros de estireno.- Estos aditivos son, por
10 ejemplo, plastificantes, lubricantes, antioxidantes, materiales para dar color, cargas inertes y, si se desea, otros agentes de tenacidad.- Los siguientes ejemplos ilustran la preparación y propiedades de composiciones de acuerdo con la presente invención.

15

EJEMPLO 1

Se añadió a estireno monómero, 5,9% de su peso de un polibutadieno, en el cual, por lo menos, el
20 90% de las unidades polímeras recurrentes fueron unidades 1:4 que tenían la configuración cis, y el 3,2% de su peso de parafina líquida ligera como lubricante.-
Después de varias horas de agitación a la temperatura ambiente para efectuar la disolución del caucho, se dejó
25 polimerizar la mezcla, mientras se agitaba a 112°C durante 6 horas.- La mezcla parcialmente polimerizada viscosa se transfirió, a continuación, a un recipiente que se cerró herméticamente por medio de una tapa rosca-
30 da y se sometió al programa de calentamiento siguiente, en una estufa termostáticamente controlada, para completar la polimerización: 48 horas a 115°C, 24 horas a --
150°C, 3 horas a 200°C.

075693



El poliestireno tenaz resultante, se moldeó por compresión en hojas delgadas, y se calentó en una estufa de vacío a una presión de 4 mm. de mercurio, durante 2 horas a 150°C, para eliminar cualquier monómero sin reaccionar.- A continuación, se moldeó por compresión el material en probetas de ensayo adecuadas para la determinación de sus propiedades físicas.

A título de comparación, se repitió el experimento completo, utilizando en lugar del polibutadieno de alto contenido en cis 1:4, una muestra seca de polibutadieno "ordinario" obtenido por coagulación de un látex de polibutadieno comercial que había sido preparado por polimerización a baja temperatura de butadieno, utilizando un catalizador de peróxido.

Los resultados obtenidos fueron comparados, también, con las propiedades de un poliestireno tenaz de calidad comercial.

Propiedades	Poliestireno tenaz por polibutadieno-cis 1:4	Poliestireno tenaz por polibutadieno "ordinario"	Poliestireno tenaz comercial
Contenido en materia volátil, % en peso	3,7	3,6	3,5
Viscosidad de la solución (10% en peso en tolueno) cp.	51	51	51
Alargamiento a la rotura, %	45	32	32
Resistencia al impacto de Charpy, ergs/cm ² x 10 ⁻⁶	14	12	9
Punto de reblandecimiento, °C	85	86,5	83,5

275693



Se observará que el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto son mejorados por el empleo de un polibutadieno de alto contenido en cis 1:4.

EJEMPLOS 2 a 4

5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero empleando 5,3 o 7,5% en peso de agente endurecedor, y disminuyendo hasta 2,0% la cantidad de parafina ligera líquida.- Además, cada tanda incorporaba 0,2% en peso de alfa-metil estireno dímero, como agente de transferencia de cadena.- El procedimiento seguido fué, esencialmente, el descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que el periodo de calentamiento de 48 horas a 115°C, fué sustituido por un periodo de 18 horas a 108°C, y uno de 30 horas a 115°C.- Se prepararon también por moldeo por inyección, probetas de ensayo para la determinación de la resistencia al impacto por el péndulo de Izod, a lo largo de un intervalo de temperaturas.

Se utilizó el mismo polibutadieno de alto contenido en cis 1:4 descrito en el Ejemplo 1 y se ensayaron, a título de comparación, un polibutadieno comercial en emulsión y una muestra de un polibutadieno en el cual, por lo menos, el 85% de las unidades de butadieno polimerizadas eran unidades trans-1:4.- Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I.

T A B L A I

Ejemplo	2	3	-
Naturaleza del caucho	Polibutadieno cis 1:4	Polibutadieno cis 1:4	Polibutadieno no en emulsión
Caucho, % en peso de estireno	5,3	5,3	5,3
Contenido en materia volátil, % en peso	2,3	3,5	2,8
Viscosidad de la solución a 25°C. (al 10% en peso en tolueno), c.p.	28	29	29
Alargamiento a la rotura, %	37	38	26
Resistencia al impacto del péndulo de Charpy, ergios/cm ² x 10 ⁻⁶	12	15	9
Resistencia al impacto por el péndulo de Izod m.kg/cm de huella, a			
20°C	0,23	0,20	0,16
-40°C	0,18	0,16	0,05
Punto de reblandecimiento °C.	85	80,5	84

275693



4	-	-	-
Polibutadieno cis 1:4	Polibutadieno en emulsión	Polibutadieno trans 1:4	Un poliestireno comercial tenaz
7,5	7,5	7,5	
3,1	2,2	3,4	3,1
29	26	26	28
49	28	4	24
12	13	4	9
0,27 0,22	0,20 0,1	(no determinado)	0,20 0,04
85	87,5	84,5	85

8 Bis



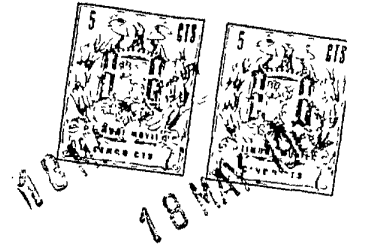
275693

EJEMPLOS 5 y 6

Se repitieron los procedimientos de los -
Ejemplos 3 y 4, pero, en el Ejemplo 3, se empleó un po
libutadieno en el cual el 73%, aproximadamente, de las
5 unidades polímeras eran unidades 1:4 que tenían la con
figuración cis, y en el Ejemplo 4, el polibutadieno em
pleado era de un tipo en el cual el 34% aproximadamen-
te de las unidades polímeras, eran unidades 1:4 que te
nían la configuración cis.- Las propiedades de los po
10 límeros de estireno tenaces, se muestran en la Tabla 2.

T A B L A 2

Ejem plo	Naturaleza del caucho	(Caucho,%)en peso (de esti-)reno	(Contenido en) (materia volá) (til, % en) (peso	(Viscosidad) de la solu-) ción a 25°C) (10% en pe-) so en tolu-) no c.p.)
4	Polibutadie no, 73% de cis 1:4	7,5	3,9	32
5	Polibutadieno 34% de cis 1:4	7,5	2,4	28



275693

Alargamiento a la rotura, %	Resistencia al impacto del péndulo de Charpy, ergios/cm ² x 10 ⁻⁶	Punto de reblandimiento, °C	Resistencia al impacto del péndulo de Izod m.Kg/cm de hue- lia 20°C -40°C
46	17	81,5	0,23 0,19
33	13	87	0,20 0,16

10 Bis

275683



18 MAY

EJEMPLO 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se reemplazó por alfa-metil es tireno el 20% en peso del estireno monómero.- El copo-
5 límero tenaz obtenido, tenía las siguientes propieda-
des:

	Contenido en materia volátil, % :	36
	Viscosidad de la solución, c.p. :	22
	Punto de reblandecimiento, °C :	87
10	Resistencia al impacto del pé- dulo de Charpy, ergios/cm ² x10 ⁻⁶ :	9

EJEMPLO 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1,
15 con la excepción de que se reemplazó por itaconato de
dimetilo el 30% en peso del estireno monómero.- La --
mezcla se dejó polimerizar mientras se agitaba a 105°C
durante 16,5 horas.- A continuación, se aplicó a la -
mezcla el siguiente programa de calentamiento, en un -
20 recipiente cerrado herméticamente: 48 horas a 105°C, -
24 horas a 125°C, 24 horas a 150°C, 3 horas a 170°C.

A título de comparación, se repitió el ex-
perimento entero, utilizando, en lugar del polibuta-
dieno de alto contenido en cis 1:4, una muestra de un
25 copolímero comercial de estireno-butadieno en emulsión,
que contenía aproximadamente el 23,5% en peso de esti-
reno combinado, teniendo menos del 30% de las unidades
de butadieno polimerizado la estructura cis-1:4 ante-
riormente mencionada.

30 Los copolímeros de estireno tenaces obteni-
dos tenían viscosidades en solución (al 10% en peso en
tolueno, a 25°C) de 16 c.p.- En la Tabla 3 se dan otras

275693



propiedades.

T A B L A 3

5	(Agente de tenacidad)	(Polibutadieno de)	(Copolímero de)
	()	(alto contenido -)	(estireno/buta)
	()	(en cis.)	(dieno.)
	()	()	()
	(Materia volátil)	(4,2)	(4,4)
	()	()	()
10	(Alargamiento a la)	(32%)	(10%)
	(rotura.)	()	()

EJEMPLO 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó, como agente de tenacidad, un copolímero de una proporción menor de estireno, (aproximadamente 20% en peso del copolímero) con una proporción mayor de butadieno.- El 40% aproximadamente de las unidades de butadieno recurrentes del copolímero, poseían la estructura cis 1:4.- El peso de agente de tenacidad empleado, fué de 11,8% del peso de monómero de estireno.- A título de comparación, se repitió el experimento entero, utilizando, en lugar del copolímero de estireno-butadieno de alto contenido en cis 1:4, un copolímero de estireno-butadieno producido por un procedimiento usual en emulsión.- En este copolímero, menos del 30% de las unidades de butadieno eran unidades 1:4 con configuración cis.

La resistencia al impacto por el péndulo de Charpy del polímero tenaz por el copolímero de estireno-butadieno de alto contenido en cis 1:4, era de 20×10^6

275693



ergios/cm², en contraste con el valor de 16×10^6 ergios/cm² obtenido para el otro polímero tenaz.

5 Se observará que el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto a bajas temperaturas de las composiciones de acuerdo con la presente invención, son considerablemente mejoradas con respecto a las de las composiciones comparativas.- Las composiciones de acuerdo con la presente invención, son valiosas, en particular, para utilizarlas en, por ejemplo,
10 "unidades de congelación a baja temperatura".

15

--- N O T A ---

20 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

25 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones que comprenden una proporción principal de un polímero de estireno, como se ha definido aquí y como agente de tenacidad, una proporción menor de un polímero de butadieno con elevado contenido en cis 1:4, como se ha definido aquí.

30 2.- Mejoras según el punto 1, en las cua

275693

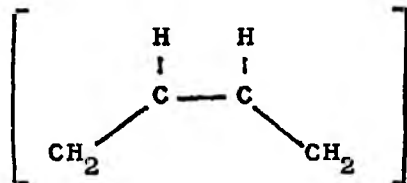


les el polímero de estireno es poliestireno.

3.- Mejoras según el punto 1, en las cuales el polímero de cis 1:4-butadieno es un polibutadieno y, por lo menos, el 90% de las unidades de butadieno po-

5

limerizadas de él, tienen la fórmula



10

y la configuración estérica alrededor del doble enlace es cis.

4.- Mejoras según los puntos 1, 2 ó 3, - en las cuales el peso del polímero de butadieno con elevado contenido de cis 1:4 asciende hasta el 1 al 10% del peso del polímero de estireno.

15

5.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, que comprende disolver el polímero de butadieno con elevado contenido de cis 1:4 en estireno o en un estireno metil-sustituído en el núcleo, o en una mezcla de monómeros que contienen estireno, o en un estireno metil sustituído en el núcleo y someter la solución a condiciones de polimerización.

20

25

6.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICA-

275693



ACION DE COMPOSICIONES DE POLISTIRENO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 18 MAY. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburg
For Poder.

E.F.G.