

13 ABR. 1963 283976



P.- 23.945  
Nº. 60.419  
MS Serial 164.728

Case 8.439 -F

283976

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 7 de Enero de 1963, con el nº 283.976

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA  
COMPOSICION POLIMERA "

-----  
Esta invención se refiere a nuevas composiciones de materia que comprenden resinas y elastómeros y a un procedimiento para producir tales composiciones.

La solicitud de patente del solicitante número 275.058 demuestra que composiciones polímeras que contienen un polímero termoplástico derivado de monómeros aromáticos de vinilideno, tales como estireno, alfa-metilestireno o un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo y un elastómero de 1,4-polibutadieno estereoespecífico distribuido en él, muestran además de las mejoras en la re-

10

283976

13

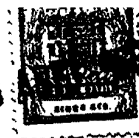


sistencia al alargamiento, al impacto y en la flexibilidad o módulo de elasticidad, mejoras sustanciales en varias propiedades físicas adicionales, que aumentan en gran manera la utilidad y duración de los artículos fabricados con, o que contienen, las nuevas composiciones polímeras. Entre las propiedades físicas que son mejoradas de acuerdo con dicha enseñanza, están:

	Tiempo de agrietado	Resistencia al impacto a baja temperatura
10	Tiempo de rotura bajo carga estática	Resistencia al esfuerzo térmico
	Resistencia a la flexión y módulo	

Estas propiedades pueden ser denominadas "propiedades a largo plazo" debido a que su efecto se hace evidente y se produce, solamente después de un uso prolongado de los artículos conformados a partir de las resinas.

Se ha descubierto ahora de acuerdo con la presente invención, que las composiciones polímeras termoplásticas que contienen un polímero estereoespecífico cauchoide de butadieno con una distribución estrecha del peso molecular y que consisten principalmente en el producto de adición 1,4, tienen inesperadamente propiedades a largo plazo aún mejores. Esto es cierto especialmente con las composiciones polímeras que han sido producidas de acuerdo con la presente invención mediante polimerización directa de los monómeros que forman el polímero termoplástico, en presencia del polímero cauchoide estereoespecífico, es decir por polimerización de una solución o dispersión del polibutadieno 1,4 estereoespecífico desea-



do con una distribución de peso molecular estrecha en el monómero o mezcla de monómero, con agitación por técnicas de polimerización en dispersión y/o en masa.

Las composiciones termoplásticas más preferidas de la presente invención, que muestran las mayores mejoras de propiedades, son las que contienen como polímero estereoespecífico cauchoide un polibutadieno que ha sido preparado por polimerización con catalizadores estereoespecíficos, tales como butil litio, alcohilos de aluminio, o combinaciones de alcohilos de aluminio y tetracloruro de titanio, cuyo polibutadieno tiene una distribución de peso molecular estrecha, consiste principalmente en polímero formado por una reacción de adición 1,4 con sólo una pequeña proporción, por ejemplo de un 15% en peso o menos, del polímero que es el formado por reacción de adición 1,2, y cuyo polímero de adición 1,4 consiste en una cantidad predominante de polímero trans-1,4 y una proporción menor de polímero cis-1,4.

La distribución de peso molecular estrecha conveniente se encuentra típicamente en productos como el polibutadieno modificado de Firestone, según fué comunicado en el Congreso Internacional patrocinado por la German Rubber Society, el 5 de Octubre de 1960, en Berlín Oeste, Alemania. Silas, Yates y Thornton han descrito métodos para la determinación de la distribución de la insaturación en el polibutadieno, en el Analytical Chemistry, 31, página 529 (1959).

La relación o proporciones de caucho de polibutadieno estereoespecífico y de polímero termoplástico que componen las nuevas composiciones, pueden ser variadas

283976

43



dentro de amplios límites dependiendo de la naturaleza del polímero y de la naturaleza y grado de mejora de propiedades deseado. Los niveles de mejora de propiedades más satisfactorias son posibles, por lo general, con proporciones que abarcan desde 0,5 hasta 20 y preferiblemente desde 1% hasta 15% en peso de caucho de polibutadieno 1,4 estereoespecífico, basados en el peso de la composición polímera. Sin embargo, algunas veces puede ser conveniente más o menos que el margen indicado, por ejemplo si están presentes en las composiciones polímeras de la presente invención otros ingredientes. Generalmente, son posibles los mejores resultados con aquellas composiciones que contienen alrededor de 2% y hasta 10% del caucho de polibutadieno de la invención. De lo que precede se deduce que los radicales butadieno están presentes en el polímero de butadieno elastómero, tanto en la configuración cis como en la configuración trans. El término estereoespecífico o estereo-regular como se utiliza aquí, indica que las dos formas estéricas del radical del polímero tienen lugar con una cierta regularidad matemática. La regularidad reside en la alternancia de las formas a lo largo de la cadena de polímero. Cuál de los diversos polímeros estereoespecíficos sea utilizado depende principalmente de la mejora o mejoras de propiedades deseadas en la composición final o en los artículos fabricados con ella, en lo que se refiere a las propiedades a largo plazo, tales como tiempo de agrietado, tiempo de ruptura bajo carga estática, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al esfuerzo térmico, resistencia a la flexión y módulo. La resistencia al impacto a la temperatura am-

283976



biente y a una temperatura elevada, el alargamiento, la resistencia a la tracción, etc. dependen y son afectadas mucho menos por la elección de cualquiera de las formas estéricas específicas o relaciones específicas en una combinación de las formas estéricas y del grupo de regularidad, que el grupo de propiedades arriba mencionado.

La presente invención permite así mejorar grandemente una o más de las propiedades a largo plazo, sin afectar de manera adversa a las propiedades generales. Las mejoras inesperadas de las propiedades a largo plazo que se pueden obtener mediante la presente invención, no se consiguen generalmente mezclando o amasando los polímeros de butadieno elastómeros tal como se obtienen, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, ni con los materiales elastómeros o cauchoides, tal como han sido utilizados y se utilizan como componentes de composiciones polímeras termoplásticas para la mejora de la resistencia al impacto y al alargamiento. De acuerdo con la presente invención, los cauchos de polibutadieno 1,4 estereoespecíficos de margen de peso molecular estrecho, se utilizan en el estado puro, es decir sin vulcanizar o sin curar, es decir deben ser esencialmente lineales cuando se incorporan a la mezcla monómera.

Los polímeros termoplásticos sólidos con los que se pueden obtener los beneficios de la presente invención, incluyen los polímeros que derivan parcial o totalmente de monómeros aromáticos de monovinilo tales como estireno, vinil tolueno, cloroestireno, e incluyen polímeros tales como poliestireno, copolímeros de estireno con alfa-metilestireno, copolímeros de estireno con metacrilato de

283976



metilo o mezclas de estos polímeros.

De los copolímeros de estireno con alfa-metil estireno, se han encontrado satisfactorios los que tienen hasta 35% en peso de alfa-metilestireno y por lo menos 65% en peso de estireno en la molécula polímera. Particularmente útiles son los polímeros que contienen de aproximadamente 20 a 25% de alfa-metilestireno. Todos los copolímeros de estireno con metacrilato de metilo son adecuados para uso en las composiciones que constituyen la invención. Por ejemplo, estos copolímeros pueden contener en peso en la molécula polímera de 1 a 99% de estireno y de 99 a 1% de metacrilato de metilo.

Las nuevas composiciones polímeras de la presente invención pueden ser preparadas ventajosamente polimerizando el monómero o mezcla de monómeros convenientes en presencia del elastómero de polibutadieno 1,4 estereoespecífico deseado, especialmente mediante métodos de polimerización en masa, en ausencia de disolventes, o, si se desea, en presencia de disolventes.

En una realización preferida el procedimiento de la invención se emplea para producir productos polímeros termoplásticos que comprenden copolímeros injertados de polímeros estereoespecíficos cauchoides de butadieno 1,3, tales como homopolímeros estereoespecíficos de butadieno y copolímeros estereoespecíficos cauchoides de una mayor proporción en peso de butadieno y una proporción menor de un compuesto aromático de vinilideno monoetilénicamente no saturado, tal como estireno, vinil-tolueno, vinilxileno, etilvinilbenceno, isopropilestireno, cloroestireno o dicloroestireno. Los polímeros de butadieno estereoespecífi-

283976 13



cos son preferiblemente homopolímeros estereoespecíficos de butadieno, que consisten en una cantidad predominante de polímero formado por una reacción de adición 1,4 y una cantidad menor de polímero formado por una reacción de adición 1,2, prefiriéndose especialmente para obtener los mejores resultados, los homopolímeros estereoespecíficos de butadieno-1,3 que consisten principalmente, por ejemplo en 85% en peso o más de polímero formado por reacción de adición 1,4, con no más de 15 por ciento de polímero formado con una reacción de adición 1,2, cuyo homopolímero de adición 1,4 estereoespecífico de butadieno-1,3 tiene una distribución estrecha de peso molecular y en el cual el polímero de adición 1,4 consiste en una cantidad mayor, por ejemplo de 50 a 70 por ciento en peso, de polímero trans-1,4 y una cantidad menor, tal como de 30 a 50%, de un polímero cis-1,4. Estos últimos homopolímeros estereoespecíficos de butadieno 1,3 se emplean para producir las nuevas composiciones polímeras de la invención que tienen propiedades físicas y mecánicas mejoradas.

En la práctica, al emplear un homopolímero estereoespecífico de butadieno que consiste principalmente en polímero formado por una reacción de adición 1,4 y no más de 15 por ciento de un polímero formado por una reacción de adición 1,2, cuyo polibutadieno estereoespecífico es de una distribución de peso molecular estrecha, la proporción de copolímeros injertados en el producto final se mantiene a un valor entre aproximadamente 3, 5 y 6,5 veces tan grande como la cantidad de caucho de polibutadieno inicialmente utilizada, pero que no exceda de



aproximadamente 70% en peso del producto polímero.

En una realización preferida se emplea el procedimiento para la producción de productos polímeros o composiciones que comprenden los polímeros cauchoides estereoespecíficos de butadieno en cantidades de 0,5 a 20, preferiblemente de 1 a 15 aproximadamente, especialmente de 2 a 10 por ciento en peso, interpolimerizadas o copolimerizadas por injerto con una cantidad dentro del margen de 99,5 a 80% en peso de uno o más compuestos aromáticos de monovinilo de la serie del benceno que tienen el radical vinilo directamente unido a un átomo de carbono del núcleo aromático, tal como estireno, viniltolueno, es decir orto-, meta-, o para-viniltolueno, o mezclas de dos o más de tales isómeros o vinilxilenos isómeros, isopropilestireno, etilvinilbenceno, cloroestireno, 2,4-dicloroestireno, bromoestireno, fluoroestireno, o mezclas de cualesquiera dos o más de estos compuestos aromáticos de monovinilo, o mezclas de una cantidad predominante de uno cualquiera o más de tales compuestos aromáticos de monovinilo y correspondientemente no más del 50% en peso de uno o más compuestos de vinilideno, tales como alfa-metilestireno, para-metil-alfa-metilestireno o alfa-etilestireno, o acrilonitrilo o metacrilato de metilo.

Las composiciones de la presente invención pueden contener, si se desea, uno o más aditivos, tales como cargas, colorantes, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, lubricantes y semejantes, pudiendo ser fabricados con ellos artículos útiles, tales como varillas, muebles para aparatos de radio, forros para puertas de refrigeradores y tiras de refuerzo, frentes de televisión, tubos, ca-



jas, cierres, artículos domésticos, bandejas para sillas de niños, cajas y tapas para baterías, juguetes y azulejos para paredes, mediante técnicas usuales de formación que incluyen moldeado, extrusión y calandrado.

5 Las partes y porcentajes se expresan en toda la descripción, en partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

10 Se preparó una solución que consistía en 5,8% en peso de caucho de polibutadieno estereoespecífico con un índice Mooney de 35 ML 1+4 (100°C) (Firestone Synthetic Rubber & Latex Company, "Diene") cuyo caucho estaba exento de geles, es decir era un polímero amorfo que consistía en más de 90 por ciento de producto de adición 1,4  
15 y aproximadamente 7,5 por ciento de producto de adición 1,2 o estructura de vinilo, comprendiendo la configuración cis-1,4 el 32 a 35 por ciento del polímero y 94,2 por ciento en peso de estireno, disolviendo el polibutadieno  
20 en estireno monómero a la temperatura ambiente y agitando la mezcla durante un período de aproximadamente 16 horas.

A. Una carga de 700 gramos de la solución juntamente con 0,2 por ciento en peso de dímero no saturado de alfa-metilestireno y 0,5 por ciento en peso de 2,6-di-tert-butil-4-metil fenol, se colocó en un recipiente de  
25 reacción de vidrio de fondo redondo de 1,5 litros de capacidad, con un diámetro de 15 cm y equipado con un agitador y un condensador de reflujo. El recipiente de reacción se calentó sumergiendo las dos terceras partes inferiores del  
30 recipiente en una masa de un medio líquido de transferen-

283976



cia de calor, por ejemplo trietilén-glicol, mantenido a una temperatura de polimerización deseada.

Después de colocar los 700 gramos de la solución del caucho de polibutadieno y estireno monómero en el recipiente de reacción de vidrio calentado por medio del baño líquido de transmisión de calor, se agitó la mezcla a 114-116°C, durante un período de 5,5 horas. La conversión fué del 31,6%. La mezcla parcialmente polimerizada se retiró del recipiente de polimerización y se colocaron porciones de la mezcla en frascos de vidrio de tapón roscado de 32 mm de diámetro interior por 15 cm de altura. Se continuó la polimerización de la mezcla sin agitación, calentando la mezcla en los frascos de vidrio cerrados en condiciones de tiempo y temperatura como se indican a continuación: 2-1/2 horas a 125°C; 1-1/2 horas a 135°C; 1-1/2 horas a 145°C; y 1-1/2 horas a 165°C. Después se sometió el producto polímero a un tratamiento por calor a una temperatura de 285°C, durante un período de 20 minutos y se dejó enfriar seguidamente hasta la temperatura ambiente. El producto se trituró o se cortó en forma granular y se desvolatilizó calentando el mismo en una estufa de vacío a una temperatura de 150°C y durante un período de 2 horas bajo una presión absoluta de 1 a 3 mm de mercurio. El producto desvolatilizado se enfrió y se molió hasta una forma granular. El rendimiento fué del 95,7%. Se moldearon por compresión partes del producto desvolatilizado, a temperaturas entre 150 y 160°C, bajo una presión aproximada de 700 kilos por cm<sup>2</sup>, para formar barras de ensayo de 0,3 x 1,3 cm de sección transversal. Estas barras de ensayo se utilizaron para determinar la resistencia a la tracción,

283476



el límite elástico y el tanto por ciento de alargamiento del polímero, empleando procedimientos similares a los descritos en ASTM, D638-49T. La resistencia al impacto se determinó por un procedimiento similar al descrito en ASTM D256-47T. Para determinar la temperatura de reblandecimiento de Vicat se utilizaron otras barras de ensayo moldeadas.

EJEMPLO 2

Se preparó un producto polímero por polimerización de una solución de 10 por ciento en peso de caucho de polibutadieno estereoespecífico similar al empleado en el Ejemplo 1, y 90 por ciento en peso de una mezcla de partes iguales en peso de estireno monómero y orto-vinitolueno, en mezcla con 0,5 por ciento en peso de dímero no saturado de alfa-metilestireno y 0,5 por ciento de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, por un procedimiento similar al empleado en el Ejemplo 1. El producto polímero fué sometido a un tratamiento por calor a 285°C, durante un período de 30 minutos. Los resultados obtenidos y las propiedades del producto fueron las siguientes:

Conversión al final de la agitación	31,2 por ciento
Tiempo de tratamiento por calor a 285°C	30 minutos
Rendimiento de polímero	95 por ciento
Resistencia a la tracción	176,4 kilos/cm <sup>2</sup>
Límite elástico	145,6 kilos/cm <sup>2</sup>
Alargamiento	23 por ciento
Resistencia al impacto	0,16 metros-kilos
Punto de reblandecimiento de Vicat	104°C

Viscosidad en fusión

7600

EJEMPLO 3

13   
283976

5 Se preparó un producto polímero polimerizan-  
do una solución de 2% en peso de un caucho de polibutadie-  
no estereoespecífico similar al empleado en el Ejemplo 1,  
y 98% de estireno monómero en mezcla con 0,5% de aceite mi-  
neral incoloro, 01% de dímero no saturado de alfa-metiles-  
tireno y 0,5% de 2,6-di-ter-butil-4-metil fenol, por un pro-  
cedimiento similar al empleado en el Ejemplo 1.- Los re-  
sultados obtenidos y las propiedades del producto fueron  
10 las siguientes:

	Conversión al final de la agitación	33,6 por ciento
15	Tiempo de tratamiento por calor a 285°C	30 minutos
	Rendimiento de polímero	93,2 por ciento
	Resistencia a la tracción	265'30 kg/cm <sup>2</sup>
	Límite elástico	265'16 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	16,1 por ciento
20	Resistencia al impacto	0,1 metros-kilos
	Punto de reblandecimiento de Vicat	96,6°C
	Viscosidad en fusión	2000
	Viscosidad en solución (10%)	21,2 cps.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en E.U.A. el 8 de enero de 1962, bajo el número 164.728  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente es-  
tatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

283976

283976

5 Los puntos de invención propia y nueva,  
que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la producción  
de una composición polímera, que comprende dispersar un  
caucho elastómero de 1,4-polibutadieno que tiene una res-  
tringida distribución del peso molecular en un monómero  
aromático vinílico o en una mezcla que tiene por lo me-  
nos un monómero aromático vinílico y someter la disper-  
sión o solución así obtenida a condiciones de polimeri-  
zación.

15 2.- Un procedimiento según el punto 1, ca-  
racterizado porque se realiza con agitación de manera que  
se produzca un producto homogéneo que contiene el compo-  
nente elastómero uniformemente distribuido por todo el  
polímero termoplástico.

20 3.- Un procedimiento según cualquiera de  
los puntos 1 ó 2, caracterizado porque la polimerización  
se realiza en presencia de un disolvente que se elimina  
después de terminada la polimerización.

25 4.- Un procedimiento según cualquiera de  
los puntos 1 a 3, caracterizado porque se emplea como  
elastómero un polibutadieno que tiene una restringida  
distribución del peso molecular.

30 5.- Un procedimiento según cualquiera de  
los puntos 1 a 4, caracterizado porque se emplea como  
elastómero un polibutadieno que contiene de 50 a 70% en

283970

13 ABR 1963



peso de los enlaces cis-1,4,

5 6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque se emplea un producto estereoespecífico de 1,4-polibutadieno con una restringida distribución del peso molecular y que ha sido  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
preparado por el método de polimerización de Firestone de modo que tenga una cantidad predominante de los enlaces trans-1,4-polímero.

10 7.- Un procedimiento para la producción de una composición polímera termoplástica, que comprende un polímero sintético y un 1,4-polibutadieno elastómero que tiene una restringida distribución del peso molecular en esencia como se describe en la Memoria.

15 8.- Un procedimiento para la producción de una composición polímera termoplástica, que comprende un polímero sintético y un 1,4-polibutadieno elastómero que tiene una restringida distribución del peso molecular, en esencia como se describe en la Memoria con referencia particular a los Ejemplos.

20 9.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION POLIMERA.

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

25 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

13 ABR. 1963

P.A.

Alfredo de Euzkadi  
Por Poder