

323919



-7-

323919

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 East Main Street, Midland, Michigan

U.S.A.

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE  
UN POLIMERO DE ESTIRENO DE GRAN RESIS-  
TENCIA AL IMPACTO"

Prioridad: Patente estadounidense, n. 439.950 del 15-3-65

R/G.



1

Este invento se refiere a la manufactura de polí-  
meros de estireno de gran resistencia al impacto. Conciérne  
especialmente a un polímero de estireno de gran resistencia  
al impacto con buenas propiedades de desmoldeo y/o elevado  
lustre y se refiere a un método de fabricación del mismo.

5

10

Es conocida la forma de preparar polímeros de es-  
tireno endurecidos o de gran resistencia al impacto incor-  
porando uniforme e íntimamente al poliestireno una pequeña  
cantidad de un caucho natural ó sintético, ya sea mezclando  
mecánicamente un polímero de estireno resinoso con el caucho  
a temperaturas elevadas, ya sea disolviendo el caucho en es-  
tireno monómero y calentando la solución a temperaturas ele-  
vadas para polimerizar el monómero y formar un producto re-  
sinoso termoplástico normalmente sólido. Los polímeros de  
gran resistencia al impacto son útiles para varios fines -  
y particularmente para la fabricación de artículos moldeados  
ó artículos configurados hechos a partir de láminas extrui-  
das, por ejemplo, por conformado o vacío, tales como vasos,  
envases, revestimientos de refrigeradores o forros de puer-  
tas de refrigeradores.

15

20

Con frecuencia, los artículos moldeados de políme-  
ros de estireno de gran resistencia al impacto se sacan con  
dificultad del molde y tienen un lustre inferior al deseado.

25

30

Se ha descubierto ahora que pueden prepararse fácil-  
mente polímeros de estireno de gran resistencia al impacto -  
con un elevado lustre mediante la incorporación íntima y --  
uniforme en el seno del polímero de estireno de una pequeña  
cantidad, por ejemplo de 0,5 a 10 preferiblemente de 0,5 a  
5 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero de  
estireno, de un copolímero de bloque o de injerto de una di-



1       lefina conjugada y un hidrocarburo aromático alquenílico,  
por ejemplo, un copolímero de bloque de un copolímero de  
injerto de estireno sobre polímero de butadieno, es decir,  
un homopolímero cauchífero de butadieno o un copolímero de  
5       butadieno y estireno, o un copolímero de injerto de butadie-  
no sobre polímero de estireno, como se describirá con más  
detalle más adelante,

El copolímero de bloque o copolímeros de injerto  
que mejoran el lustre son polímeros que contienen, químicamente  
10       combinados o en forma polimérica, del 50 al 90 por  
ciento aproximadamente, preferiblemente del 60 al 80 por  
ciento, en peso, de uno o más hidrocarburos aromáticos al-  
quenílicos, por ejemplo estireno y, correspondientemente, del  
50 al 10 preferiblemente del 40 al 20 por ciento, de una  
15       diofelina conjugada, tal como butadieno, y cuyos copolíme-  
ros son solubles en el estireno monómero y tienen una vis-  
cosidad intrínseca comprendida entre 1,0 y 1,7 decilitros  
por gramo, determinada en tolueno a 25 °C.

Los copolímeros de bloque e injerto y los métodos  
20       de preparación de los mismos son bien conocidos para los  
expertos en la materia. Por ejemplo, pueden prepararse copo-  
límeros de bloque de butadieno y estireno por un procedi-  
miento similar al empleado por M. Szwarc et al. en J. Am. Soc.  
Vol. 78, pag. 2656 (1956), o por el procedimiento empleado por  
25       Kuntz en J. Poly. Sci., Vol. 54, pags., 559-586 (1961).

En pocas palabras, un copolímero de bloque de bu-  
tadieno y estireno se prepara mezclando butadieno y estire-  
no entre sí en un líquido anhidro inerte, tal como tolueno,  
heptano o xileno, en las proporciones deseadas, y añadiendo  
30       a la solución fría o refrigerada una pequeña cantidad, o la



323919

1 proporción deseada, de butil litio y polimerizando el monó-  
mero, Los copolimeros de injerto de estireno sobre polibu-  
tadieno, o sobre un copolímero de butadieno y estireno, se  
preparan fácilmente disolviendo el polímero en estireno mo-  
5 nómoro y calentando la solución mezclada con un catalizador  
iniciador de la polimerización, tal como peracetato de di-  
ter-butilo o perbenzoato de ter-butilo y polimerizando el mo-  
nómoro preferentemente hasta que se haya polimerizado del 10  
al 25 por ciento del mismo o más.

10 El polímero de estireno de gran resistencia al impac-  
to puede ser cualquier polímero termoplástico resinoso nor-  
malmente sólido preferiblemente que contenga, combinado qui-  
micamente o en forma polimérica, por lo menos el 63,75 por  
15 ciento en peso de un compuesto aromático monovinílico, no más  
del 21,25 por ciento en peso de un compuesto de vinilideno  
seleccionado del grupo formado por acrilonitrilo, metacrilato  
de metilo y alfa-metilestireno, y del 1 al 15 por ciento en  
peso de un caucho natural o sintético que sea un homopolímero  
cauchífero de butadieno o un copolímero con una mayor pro-  
20 porción en peso, por ejemplo del 50 por ciento en peso o más  
de butadieno y una proporción minoritaria de un hidrocarbu-  
ro aromático, monovinílico, tal como estireno.

25 El copolímero de bloque o de injerto mejorador del  
lustre puede ser incorporado íntima y uniformemente al polí-  
mero de estireno de gran resistencia al impacto en cualquier  
forma de las formas habituales, tal como termoplastificando los  
ingredientes poliméricos y mezclandolos mecanicamente entre  
sí en un mezclador Banbury, o sobre mezclador de cilindros o  
en una extruidora de plasticos. En una realización preferida,  
30 el copolímero se disuelve en el monómero o en una mezcla

323919-7



1 de monómero y polímero, por ejemplo una solución polimeri-  
zada parcialmente de estireno monómero y caucho, mezclado -  
todo ello con un diluyente inerte tal como etilbenceno, to-  
lueno, xileno o etiltolueno, o en ausencia de dicho dilu-  
5 yente, y se polimeriza el monómero para producir un políme-  
ro de estireno de gran resistencia al impacto que contiene  
el copolímero de bloque o de injerto mejorador del lustre  
incorporado en su seno uniforme e íntimamente.

10 Las composiciones de la invención son útiles para -  
la fabricación de vasos, envases, forros de puertas de re-  
frigeradores y otros artículos moldeados, extruídos y con-  
figurados tales como películas o láminas, que pueden ser -  
configuradas, por ejemplo, por conformado a vacío.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

15

Ejemplo 1

(A) Se polimeriza una solución que contiene 10 g -  
de butadieno y otros 10 g de estireno y 80 g de etilbence-  
no como disolvente y medio de reacción, mediante la adi- -  
ción de una pequeña cantidad de butil litio a la solución  
refrigerada, hasta llegar a un contenido en sólidos polimé-  
20 ricos del 14,5 por ciento (72,5 por ciento de conversión).

(B) Se diluye una porción de la solución con tolu-  
eno para formar una solución que contenga el 5 por ciento -  
en peso de polímero. En un tubo de centrífuga graduado de  
25 15 ml, se mezcla un ml de esta solución, 4,0 ml de una so-  
lución formada por el 10 por ciento en peso de "Diene", ho-  
mopolímero estéreo-específico de butadieno exento de gel y  
constituído por más del 90 por ciento de forma de adición  
1,4 y menos del 10 por ciento de estructura vinílica, consti-  
30 tuyendo la configuración cis-1,4 del 32 al 35 por ciento del políme

323919



1 ro y teniendo dicho polímero un índice Mooney de 55 ML 1 +  
4 (212°F/100°C), y 5 ml de una solución al 30 por ciento -  
en peso de poliestireno en tolueno, con una viscosidad ca-  
5 racterística de 18 centipoises determinada en una solución  
al 10 por ciento en peso del polímero en tolueno a 25°C. -  
La mezcla se centrifuga en una Centrifuga Clinica Interna-  
cional a la velocidad máxima. A intervalos de 5, 15 y 45 -  
minutos se detiene la centrifugación. Se observa y regis--  
tra el volumen de la solución de poliestireno clara (capa  
10 inferior). El volumen de solución clara resulta ser el si-  
guiente: 0,15 ml en 5 minutos; 0,7 ml en 15 minutos; y 1,1  
ml en 45 minutos.

Al poner a punto el ensayo que acabamos de describir  
se ha establecido que un volumen de líquido claro mayor de  
15 0,5 ml en 5 minutos o mayor de 2,5 ml en 15 minutos, o ma-  
yor de 6,5 ml en 45 minutos de centrifugación indica que el  
polímero producirá poca o ninguna mejora en el lustre del  
artículo moldeado o extruído cuando este polímero ensayado  
se incorpora uniforme e íntimamente al polímero de estireno de  
20 gran resistencia al impacto. Por otra parte, un volumen de lí-  
quido claro de 0,2 ml o menos, después de centrifugar durante  
un periodo de 45 minutos, indica que el polímero ensayado produ-  
cirá un excelente lustre en el producto moldeado o extruído -  
cuando aquél es incorporado al polímero de estireno de gran  
25 resistencia al impacto. En general, los polímeros que pre-  
sentan no más de 0,25 ml en 5 minutos, 1,0 ml en 15 minutos  
y 2,1 ml en 45 minutos, de solución clara, después de cen-  
trifugar, han resultado producir una sustancial mejora en  
el lustre de los artículos moldeados y extruídos hechos con  
30 polímeros de estireno de gran resistencia al impacto que

323919



1 contiene una pequeña cantidad, por ejemplo del 0,5 al 10 por  
ciento en peso aproximadamente, de un polímero de bloque o de  
injerto que cumpla el ensayo descrito.

5 (C) Se prepara una solución constituida por 58 g  
de caucho de polibutadieno estereoespecífico con un índice  
Mooney de 55 ML 1+4 (212  $\sigma_F/100 \sigma_C$ ), estando dicho caucho  
exento de gel, es decir, es un polímero amorfo constituido  
10 por más del 90 por ciento del producto de adición 1,4 y me-  
nos del 10 por ciento del producto de adición 1,2 o estruc-  
tura vinílica, estando constituido el producto de adición  
1,4 por el 35 por ciento aproximadamente de configuración  
cis-1,4 y correspondientemente por el 65 por ciento apro-  
ximadamente de configuración trans-1,4. La solución citada  
15 se prepara disolviendo el polibutadieno en 925 g de estire-  
no monómero a la temperatura ambiente, agitando la mezcla  
durante un periodo de unas 16 horas. La solución, junto con  
2 g de dímero insaturado de alfa-metilestireno, 5g de 2,6-  
di-terc-butil-4-metilfenol y 10 gramos de aceite mineral  
20 blanco, se coloca en una vasija de reacción de vidrio, de  
fondo redondo y 1,5 litros de capacidad, con un diámetro in-  
terno de 5,5 pulgadas (14cm) y provista de un agitador y un  
condensador de reflujo. El agitador está formado por un eje  
de acero inoxidable de 5/16 de pulgada (0,8 cm) de diámetro  
provisto de dos brazos transversales de 5/16 de pulgada (0,8  
25 cm) de diámetro y 3 pulgadas (7,6cm) de longitud, separados  
entre sí, a lo largo del eje, 1 1/2 pulgadas (3,8 cm), en-  
contrándose el brazo transversal más bajo situado en el  
extremo inferior del eje. El agitador es movido mediante un  
motor eléctrico con un control de velocidad variable, de  
30 forma que la agitación puede controlarse regulando la velo-

323919



1 cidad de rotación del agitador. La vasija de reacción se  
calienta sumergiendo los dos tercios inferiores de la misma  
en un medio líquido de transferencia de calor, por ejemplo  
trietilenglicol, mantenido a la temperatura de polimeriza-  
5 ción deseada. Después de colocar la solución de caucho de  
polibutadieno y estireno monomero en la vasija de reacción  
de vidrio calentada mediante el baño líquido de transferencia  
de calor, se agita la mezcla haciendo girar el agitador a la  
velocidad de 30 r.p.m., mientras se calienta a una tempera-  
10 tura de 116 °C durante un periodo de 4,5 horas. La solución  
contiene el 30 por ciento en peso de sólidos poliméricos.  
A la solución parcialmente polimerizada se añade, con agita-  
ción 67 g de la solución de polímero preparada en (A). A  
continuación, se colocan diversas porciones de la mezcla en  
15 unos frascos de vidrio de tapón a rosca de 1 1/4 pulgadas  
(3,1 cm) de diámetro interno y unas 5,5 pulgadas (14 cm)  
de longitud. La polimerización de la mezcla se prosigue sin  
agitación calentando la misma en los frascos de vidrio her-  
méticamente cerrados en las siguientes condiciones de tiempo  
20 y temperatura: 2 horas a 125 °C, 1 1/2 horas a 135 °C;  
1 1/2 horas a 150°C y 1/2 horas a 160°C. A continuación,  
el producto polimérico, todavía dentro de los frascos, se  
somete a un tratamiento térmico a la temperatura de 250°C  
durante 1 hora, después de lo cual se enfría en una caja de  
25 hielo seco. Se recupera el producto y se tritura o corta en  
forma granular y después se desvolatiliza calentándola en  
una estufa de vacío, a una temperatura de 150°C, durante  
un periodo de 2 horas, bajo una presión absoluta de 1 a 3 mm  
de mercurio. El producto desvolatilizado se enfría y se muele  
30 para formar gránulos. Porciones de productos desvolatilizados

323919



1 se extruyen a través de un aparato de ensayo de índices de  
 fusión Tinius-Olsen equipado con un orificio de 1/8 de pul-  
 gada (0,32 cm) de diámetro, a la temperatura de 200 °C, ba-  
 5 jo una carga de 10.000 g. Otras porciones del producto se  
 moldean por comprensión, formando barras de ensayo de 1/8 x  
 1/2 pulgadas (0,32 x 1,27cm) de sección transversal. Estas  
 barras de ensayo se utilizan para determinar los valaores de  
 la resistencia a la tracción y del alargamiento por ciento  
 del polímero, empleando porcedimientos similares a los des-  
 critos en ASTM, D 638-49T. La resistencia al impacto se de-  
 10 termina por un procedimiento similar al descrito en ASTM  
 D 256-47T. El producto tiene las propiedades indicadas en I  
 en la tabla siguiente. Con fines comparativos, se determina-  
 ron las propiedades similares de un polímero de estireno  
 15 de gran resistencia al impacto comercial que se dan en II

<u>Polímero nº</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
Polímero mejorador del lustre,%	1	0
Resistencia a la tracción, lb/in <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	3600(253)	3250(229)
Alargamiento,%	13	26
Resistencia al impacto, ft-lb(kg.cm/cm)	1,08(5,88)	1,17(6,37)
Lustre	bueno	malo

Ejemplo 2

(A) En cada uno de una serie de experimentos se pre-  
 paró un copolímero de bloque de estireno y butadieno emplean-  
 25 do un procedimiento similar al empleando en la parte A del  
 Ejemplo 1 y las proporciones en peso de estireno y butadieno  
 indicadas en la tabla siguiente. El copolímero de bloque fué  
 ensayado utilizando un procedimiento similar al empleado en  
 la parte B del Ejemplo 1, dándose en la tabla/siguiente el vo

323919



1 lumen de solución clara obtenido en el ensayo, así como la viscosidad intrínseca del copolímero de bloque.

(B) En cada uno de una serie de experimentos se añadió una carga de la solución de copolímero de bloque preparada en la parte A anterior sobre una solución de caucho de polibutadieno estéreo-específico disuelto en estireno monomero semejante a la empleada en la parte C del Ejemplo 1, en una cantidad correspondiente al uno por ciento en peso de copolímero de bloque sobre el peso de solución total. La polimerización del monómero se lleva a cabo empleando el procedimiento de la parte C del Ejemplo 1. El producto polimérico se extruye en forma de hilo de 1/8 de pulgada (0,32 cm) de diámetro, como se describe en el Ejemplo 1. Se observa el lustre del hilo extruído. Los resultados se indican en la Tabla I.

TABLA I

Ensayo nº	Polímero de bloque		Viscosidad Intrínseca /gramo	Ensayo de lustre	
	Estireno %	Butadieno %		Volumen de líquido claro, mililitros	lustre
1	50	50	--	0,6	regular
2	60	40	--	0,05	Bueno
3	70	30	1,04	0,1	Excelente
4	80	20	1,30	0,3	Bueno
5	nada				malo

Ejemplo 3

(A) Se disuelve en 97 partes en peso de estireno una carga de 3 partes en peso de un copolímero estéreo-específico constituido por el 90% de butadieno y el 10% de estireno. Se añade como catalizador o iniciador de la polimerización una carga de 0,05 % sobre el peso de la solución de



65

1 peracetato de ~~ter~~-butilo. La solución se calienta a una --  
temperatura de 90°C, sin agitación, y se polimeriza el mo-  
nómero hasta que la solución contiene el 9 por ciento en -  
peso de sólidos poliméricos. El copolímero de injerto pre-  
5 senta 0,3 ml de líquido claro cuando se ensaya por el pro-  
cedimiento empleado en la parte B del ejemplo 1.

(B) Una carga de la solución de copolímero de in-  
jerto preparada en la parte A se añade a una solución de -  
polibutadieno en estireno similar a la empleada en la parte  
10 C del ejemplo 1 y en cantidad correspondiente al uno por -  
ciento en peso del copolímero de injerto, basado sobre el  
peso de la solución de polibutadieno y estireno. La solu-  
ción resultante se polimeriza y se recupera el polímero en  
la forma descrita en la parte C del Ejemplo 1. El producto  
15 tiene buen lustre.

Ejemplo 4

Se introduce en forma continua y a una velocidad  
de unas 20 libras (9 kg) por hora en una instalación de -  
aparatos que comprenden un prepolimerizador una solución  
20 consistente en el 5,7 % en peso de caucho " diene ", ésto  
es, polibutadieno estéreo-específico con un índice Moony  
de 55 ML 1 + 4 (212°F/100°C) como el empleado en el Ejemplo  
1, disuelto en estireno monómero, junto con el 0,2 por --  
ciento en peso de la solución de alfa-metilestireno dímero  
25 0,25 por ciento en peso de aceite mineral blanco, 0,2 por  
ciento en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 1 por -  
ciento en peso de un copolímero de bloque preparado a par-  
tir de una mezcla del 70 por ciento de estireno y 30 por -  
ciento de butadieno, por un procedimiento similar al emplea  
30 do en la parte A del Ejemplo 1, en cuyo aparato la solución

323919



1 se agita y se calienta a una temperatura de 105°C y se po-  
limeriza parcialmente. La solución parcialmente polimeriza  
da se saca del prepolimerizador en forma de solución que -  
contiene alrededor del 10 por ciento en peso de sólidos po-  
5 liméricos y se hace pasar a través de una primera zona de  
polimerización donde se calienta a temperaturas comprendi-  
das entre 105 y 135°C y se polimeriza hasta formar una so-  
lución que contiene alrededor del 45 por ciento en peso de  
sólidos poliméricos. Esta solución parcialmente polimeriza  
10 da se saca de la primera zona de polimerización y se intro-  
duce en una segunda zona de polimerización donde se calien-  
ta a temperaturas comprendidas entre 135 y 160°C, con los -  
que la polimerización es prácticamente completa. El mate-  
rial resultante se pasa a una zona de calefacción donde se  
15 calienta a unos 240°C y después se introduce en una zona -  
de desvolatilización donde se calienta en forma de hilos -  
finos, a vacío, para vaporizar y eliminar los ingredientes  
volátiles del polímero. Se recupera el polímero de la zona  
de desvolatilización y se corta o muele en forma de gránu-  
20 los. Se moldean unas porciones de producto polimérico y se  
ensayan para determinar sus propiedades. En otro ensayo de  
la invención se repite el ejemplo, con la excepción de que  
se utiliza como agente mejorador del lustre un copolímero -  
de bloque preparado a partir de una mezcla del 80 por cien-  
25 to de estireno y 20 por ciento de butadieno por el procedi-  
miento descrito en la parte A del Ejemplo 1.

Otras porciones del producto se extruyen en forma -  
de lámina plana de unos 60 mils (0,15 cm) de espesor y se  
conforman a vacío para hacer forros de puertas de refrige-  
30 radores. Se observan los forros y se determina su lustre con

323919.



1 un aparato Hunter, Modelo D-36 "medidor de lustre de claridad de imagen".

El producto tiene las propiedades siguientes:

	<u>Ensayo nº</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
5	Copolímero	Ninguno	70E-30B	80E-20B
	Cantidad, %	0	1	1
	Resistencia a la tracción límite, lb/in <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	3200 (225)	3400 (239)	3800 (267)
10	Resistencia a la tracción a la ruptura, lb/in <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	3300 (233)	3500 (246)	3500 (246)
	Alargamiento, %	23	21	15
	Resistencia al impacto, lb-ft (Kg. cm/cm)	1,1 (5,99)	1,1 (5,99)	0,95 (5,17)
	Punto de ablandamiento Vicat 2F (°C)	209 (98,5)	210 (99)	210 (99)
15	Viscosidad del fundido	4100	4300	4400
	Lustre (máximo)	2	63,1	42,2
	Lustre (pendiente)	0	53,4	29,0

Ejemplo 5

20 Se prepara un copolímero de bloque añadiendo a 210 partes en peso de una solución de 191 partes en peso de tolueno y 19 partes en peso de isopreno, 0,5 ml de una solución 0,5 N de butil litio y polimerizando el monómero, añadiendo a continuación 40 partes en peso de estireno y calentando la mezcla en baño de vapor para polimerizar el estireno. El

25 producto es un copolímero de bloque de isopreno y estireno con una viscosidad intrínseca de 1,39 decilitros por gramo. Cuando se ensaya por el procedimiento empleado en la parte B del Ejemplo 1 se obtiene un volumen de líquido claro de

30 0,1 ml. Un polímero de estireno reforzado con caucho que contiene un uno por ciento en peso de dicho copolímero de

323919



1 bloque uniformemente dispersado en su seno y preparado por un procedimiento similar al empleado en la parte C del Ejemplo 1, resulta tener un lustre excelente.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- REIVINDICACIONES -

10 1. Un procedimiento de preparación de un polímero de estireno de gran resistencia al impacto que consiste en incorporar uniforme e íntimamente alrededor de 1 a 20 partes en peso de un elastomero seleccionado entre el grupo formado por caucho natural, homopolímero de butadieno y copolímeros cauchíferos de butadieno, a las correspondientes 99 a 80 partes en peso de un polímero de estireno termoplástico resinoso normalmente sólido, caracterizado porque 15 en el seno de dicho polímero de estireno de gran resistencia al impacto se incorpora uniforme e íntimamente de 0,5 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de dicho polímero de estireno de gran resistencia al impacto de un copolímero seleccionado entre el grupo formado por (a) copolímeros de bloque y (b) copolímeros de injerto de una 20 diolefina conjugada y un hidrocarburo aromático alquenílico en forma de combinación química del 30 al 90 por ciento en peso de hidrocarburo aromático alquenílico y del 70 al 10 por ciento de diolefina conjugada.

25 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el copolímero es un copolímero de bloque de estireno y butadieno.

30 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el copolímero es un copolímero de injerto de estireno y un polibutadieno estéreo-específico.

