

P.- 38.379

"Controlled Viscosity"

Clase 2523

9 JUL 1968

353724

Memoria descriptiva



9 JUL 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de DISTRENE LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ Británica

con domicilio en 105 Wigmore Street, Londres, Inglaterra

por: " POR UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIMERO DE ESTIRENO DE ELEVADA RESISTENCIA AL IMPACTO" (Clase internacional C08f)

4.7.68



La presente Invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de estireno de alta resistencia al impacto y a los polímeros así producidos. Se entiende por polímero de estireno, en toda esta Memoria descriptiva, cualquier homopolímero o copolímero de estireno, o de estireno sustituido con metilo en el núcleo, sólidos, con punto de reblandecimiento no inferior a 70°C, medido, dicho punto de reblandecimiento, según la Norma Británica (B.S.) 2782, parte 1, método 102C. Los copolímeros pueden obtenerse copolimerizando estireno con otros compuestos vinílicos aromáticos tales como orto, meta- o para- metil estireno; 2,4-dicloro estireno y  $\alpha$ -metilestireno, o con monómeros copolimerizables que no sean compuestos vinílicos aromáticos como acrilonitrilo, metacrilato de metilo e itaconato de dimetilo. Pueden también obtenerse composiciones valiosas a partir de copolímeros de orto-, meta- o para- metil estireno con monómeros copolimerizables que no son compuestos vinílicos aromáticos tales como acrilonitrilo, metacrilato de metilo e itaconato de dimetilo.

La producción de polímeros de estireno, reforzados con caucho, mediante técnicas que implican la polimerización de una solución de un caucho en una solución monómera que comprende o consiste en estireno, es bien conocida. Es también bien conocido, el que con objeto de obtener productos deseables, es esencial el someter la solución durante las etapas iniciales de la polimerización, a agitación "cortante". Esta agitación promueve la inversión de fase con el resultado de que el caucho contenido en la mezcla de polimerización se distribuye en toda la mezcla, en forma de partículas discretas. Una vez que ha tenido lugar la inversión de fase, no hay necesidad esencial de continuar la agitación "cortante"; sin embargo, puede seguirse esta agitación para controlar el tamaño de las partículas de caucho en el producto final y por tanto,



5 puede emplearse agitación adicional para controlar la naturaleza exacta del producto final.

Las técnicas conocidas han tropezado con dificultades cuando se han aplicado a la producción de polímeros de estireno que contienen más del 10%, aproximadamente del caucho de refuerzo.

Uno de los objetos de la presente Invención, es el de proporcionar un procedimiento práctico, comercialmente, para producir polímeros de estireno que contienen más del 10% en peso de caucho de refuerzo. Otro objeto, además, es el de proporcionar un procedimiento que dá origen a productos que tienen buen brillo y textura suave.

Por consiguiente, la presente Invención, es un procedimiento para producir un polímero de estireno de alta resistencia al impacto, que comprende el someter una solución al 10% en peso, por lo menos, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto", como se define en esta Memoria, en un material monómero que forma polímeros de estireno, a condiciones mediante las que se efectúa la polimerización con inversión de fase teniendo el cis --polibutadieno "alto" o el copolímero -cis-butadieno/estireno "alto" una viscosidad, medida en una solución del mismo al 5% en peso, en estireno, a 25°C, comprendida entre 10 y 45 centipoises, o 20 y 45 centipoises.

La presente Invención proporciona, más concretamente, un procedimiento para producir un polímero de estireno de alta resistencia al impacto, que comprende el someter una solución al 10% en peso, por lo menos, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto", como se define en esta Memoria, en un material monómero que forma polímeros de estireno, a condiciones mediante las que se efectúa la polimerización con inversión de fase, teniendo el cis -polibutadieno "alto" o el copolímero cis -bu

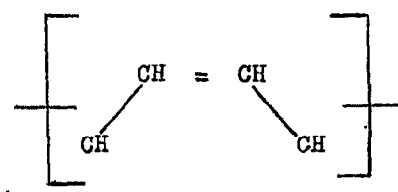


tadieno/estireno "alto" una viscosidad, medida en solución al 5% en peso, en estireno, a 25°C, comprendida entre 10 y 45 centipoises y una "viscosidad Mooney", determinada en las condiciones MLI+4, a 100°C que no es inferior a (10 + 0,4E) en la que E es el tanto por ciento en peso de estireno unido a dicho cis -polibutadieno o dicho copolímero de butadieno/estireno.

La naturaleza y viscosidad del caucho de refuerzo empleado son esenciales en el procedimiento de la presente Invención.

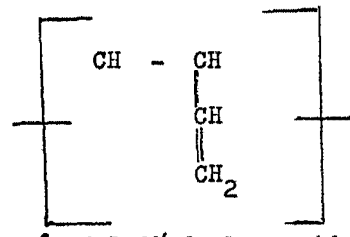
Se entiende por cis -polibutadieno "alto" o copolímero cis -butadieno/estireno "alto", un homopolímero de butadieno o un copolímero de estireno y butadieno que contiene una mayor proporción, en peso, de unidades de butadieno polimerizadas, en los que 30%, por lo menos de las unidades de butadieno polimerizadas, tienen estructura cis -1:4, es decir, pueden representarse por la fórmula es-

15 estructural



y no más del 10% de las unidades de butadieno polimerizadas tienen estructura 1:2, es decir, pueden representarse por la fórmula

20 estructural:



Preferiblemente, no más del 2% de las unidades de butadieno, polimerizadas, tienen la estructura 1:2.

El caucho de refuerzo de polibutadieno más preferido, para su empleo en el procedimiento de la presente Invención, es aquel en que el 90%, al menos, de las unidades de butadieno polimerizadas, tienen la estructura cis -1:4 y menos del 2% la estructura 1:2.

30 Puede emplearse cualquier material monómero que dé origen a un po



límero de estireno, como se define en esta Memoria. La presente -  
Invención es útil, en particular, para producir copolímeros de es-  
tireno y acrilonitrilo, reforzados con caucho, que contienen en-  
tre 10 y 30% de acrilonitrilo polimerizado. Una aplicación adicio-  
5 nal, particularmente útil, reside en la producción de terpolíme-  
ros de estireno,  $\alpha$ -metil estireno y acrilonitrilo, reforzados con  
caucho, que contienen entre 10 y 30% en peso de  $\alpha$ -metil estireno  
polimerizado y entre 10 y 30% en peso de acrilonitrilo polimeriza-  
do. Tales terpolímeros, reforzados con caucho, se caracterizan -  
10 por una elevada resistencia al calor.

El material monómero debe contener 10% en peso, por lo menos, del  
caucho de refuerzo de cis -polibutadieno "alto" o de cis -polibu-  
tadieno/estireno "alto". Preferiblemente no debe contener más del  
15% en peso del caucho. Se ha encontrado que no se obtiene ningún  
15 beneficio significativo empleando más del 20 en peso del caucho.

El caucho de refuerzo debe escogerse de tal manera, que su visco-  
sidad, medida en solución al 5% en estireno, a 25°C, se encuentre  
en la zona indicada. Por lo general, cuanto mayor sea la concen-  
tración del caucho en el material monómero, menor debe ser la vis-  
20 cosidad del caucho escogido. Por tanto, si ha de polimerizarse -  
una solución al 10% de caucho en un material monómero, el caucho,  
debe tener, preferiblemente, una viscosidad comprendida entre 40  
y 45 centipoises. Si ha de polimerizarse una solución al 15% en -  
peso del caucho, el caucho debe tener, preferiblemente una visco-  
25 sidad comprendida entre 20 y 25 centipoises.

Con objeto de poder obtener un polímero de estireno, reforzado -  
con caucho, con muy buenas propiedades, es aconsejable que la vis-  
cosidad "Mooney " del caucho crudo, determinada en las condiciones  
ML 1+4 a 100°C, no sea más baja de un valor especificado que de-  
30 pende de la composición del caucho que se está empleando. En el -



caso de un caucho de polibutadieno, la viscosidad "Mooney", no debe ser inferior a 10 y, preferiblemente, no menor de 20. En el caso de un caucho copolímero de butadieno/estireno, que contenga - 25% en peso de estireno unido, la viscosidad "Mooney" no debe ser inferior a 20 y, de preferencia, no inferior a 35. Más concretamente, la viscosidad "Mooney", no debe ser inferior a  $(10 + C,4 E)$  siendo E el tanto por ciento en peso de estireno unido, al caucho. Son bien conocidas, técnicas de producción de cis -polibutadieno "alto" y de cis -copolímeros de estireno y butadieno "alto". Regu-  
lando convenientemente las técnicas empleadas en la forma conocida, pueden producirse cauchos de alto contenido en cis, que tengan la viscosidad deseada.

Son bien conocidas las técnicas mediante las que pueden polimerizarse soluciones de sustancias cauchíferas de refuerzo, en materiales monómeros que forman polímeros de estireno, en condiciones que hacen que tenga lugar la inversión de fase. En esencia, todas ellas necesitan que la solución se someta a agitación "cortante" durante las etapas iniciales de la polimerización. En el procedimiento de la presente Invención, cuando la concentración del caucho cis "alto", está comprendida entre 10 y 15% en peso, la inversión de fase tiene lugar cuando el 15-30%, aproximadamente, del material monómero, se ha polimerizado.

El procedimiento de la presente Invención se efectúa, más adecuadamente, calentando la solución del caucho de refuerzo en el material monómero o una parte de la misma a una temperatura comprendida entre 60 y 110°C en presencia de un catalizador de polimerización o a 110-135°C en ausencia de catalizador, mientras se somete la solución a agitación "cortante" mediante un agitador. La agitación "cortante" se mantiene hasta que se completa la inversión de fase. Después de esto, no es esencial el empleo de la agitación -



"cortante", sin embargo, puede emplearse para obtener el tamaño -  
adecuado de las partículas del caucho de refuerzo en la mezcla de  
polimerización.

Después de que se ha alcanzado el punto de inversión de fase, no  
5 es crítico el camino a seguir para efectuar la polimerización sub-  
siguiente. La mezcla, parcialmente polimerizada, puede, sencilla-  
mente, calentarse o bien en forma estática o mientras está pasan-  
do a través de una zona de polimerización, en un aparato adecuado.  
De otro forma, la mezcla parcialmente polimerizada puede disponer  
10 se como suspensión en agua y puede continuarse la polimerización,  
en suspensión, de manera que se obtiene el producto en forma glo-  
bular. Son bien conocidas las técnicas mediante las que se comple-  
ta la polimerización de material monómero, que forma polímeros de  
estireno, después de haber sido parcialmente polimerizado y haber  
15 tenido lugar la inversión de fase. Cualquiera de tales técnicas -  
pueden usarse en el procedimiento de la presente Invención.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la presente  
Invención.

EJEMPLO 1

20 Se disolvieron 120 gramos de caucho de polibutadieno en una mez-  
cla de estireno monómero (644 g) y acrilonitrilo (240 g). El cau-  
cho de polibutadieno tenía las siguientes propiedades:

	Microestructura	cis 1:4	98,8%
		Trans 1:4	0,4%
25		1:2	0,8%
	Viscosidad Mooney	ML 1+4, a 100°C	12
		Viscosidad a 25°C de una solu- ción al 5% en peso en estire- no, 36 centipoises.	

30 A la solución, así preparada, se añadió aceite mineral (10 g) y -



peróxido de lauroilo (2,5 g). La solución se colocó en una vasija cilíndrica de vidrio de 10 cm de diámetro interno y 20 cm. de altura. Se acopló a la vasija un agitador que constaba de cuatro impulsos de tres hojas, de acero inoxidable (diámetro total 8 cm.) montado sobre un eje de acero inoxidable (diámetro 1,1 cm.) El agitador se hizo funcionar a 100 revoluciones por minuto. Se pasó, por la superficie de la solución una corriente lenta de nitrógeno. La vasija de vidrio se calentó en un baño de aceite mantenido a una temperatura tal que la temperatura de la mezcla de polimerización era 64°C. Después que hubo transcurrido un periodo de 4,7 horas, se había polimerizado el 18,3% de la mezcla de monómeros y había tenido lugar la inversión de fase.

A la mezcla parcialmente polimerizada se añadió entonces la siguiente solución:

15 Estireno (16 g), acrilonitrilo (4 g), dímero del  $\alpha$ -metil estireno (2 g), "Antioxidante 2246" (Cianamida de U.K.Limited) (2 g), y peróxido de di-terc-butilo (0,6 g).

La mezcla resultante se introdujo en una vasija de polimerización de forma cilíndrica, de acero inoxidable, de 4,5 litros de capacidad aproximada, 15,2 centímetros de diámetro y 25,7 centímetros de profundidad. La vasija se equipó con un eje de agitador, descentrado, introducido en la vasija a una profundidad de 24,1 cm. Se acopló al extremo del eje, un impulsor de empuje ascendente de tres hojas y un impulsor semejante, de empuje descendente, 8,9 cm. por encima del impulsor inferior. Cada impulsor barría un cilindro de 8 cm. de diámetro. Antes de añadir la mezcla parcialmente polimerizada, se introdujo en la vasija de polimerización, de acero inoxidable, una solución de poli(alcohol vinílico) (4,5 g. de "Moviol N 70 - 88" fabricado por la Farbwerke Hoechst), sulfosuccinato de dihexilo y sodio (0,2 g. de "Menoxol MA", fabricado por Hardman &





limerizado. El producto de polimerización en suspensión, se encontraba en la forma, inaceptable, de partículas grandes, semejantes a judías, en lugar de pequeños glóbulos, esféricos.

#### EJEMPLO 2

5 Se disolvieron 120 gramos de caucho de polibutadieno, en estireno monómero (864 g.). El caucho de polibutadieno fué idéntico al descrito en el Ejemplo 1. A la solución así preparada se añadió aceite mineral (15 g), dímero del  $\alpha$ -metil estireno (3 g) y peróxido de di-terc-butilo (0,3 g). La solución se colocó en una vasija cilíndrica de vidrio de 10 cm. de diámetro interior y 20 cm. de altura. A la vasija se acopló un agitador constituido por siete varillas horizontales de acero inoxidable (0,6 cm. de diámetro; 7,6 cm. de longitud) montadas en un eje vertical de acero inoxidable (0,6 cm. de diámetro) separadas 2,0 cm. El agitador se hizo funcionar a 40 revoluciones por minuto. Se pasó una corriente lenta de nitrógeno a través de la superficie de la solución. La vasija de vidrio se calentó en un baño de aceite, mantenido a una temperatura tal, que la temperatura de la mezcla de polimerización era 112°C. Después de transcurrido un periodo de 5,1 horas, el 33,2% del monómero se había polimerizado y había tenido lugar la inversión de fase. Se añadió entonces a la mezcla parcialmente polimerizada, una solución de 2,6-di-terc-butil p -cresol (2 g) en estireno (16 g). Se completó la polimerización en solución acuosa, como se describió en el Ejemplo 1, excepto que el esquema fué el siguiente:

Tiempo, horas	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	4
Temperatura, °C	115	125	130	135	145	155
Velocidad del agitador r.p.m.	500					

Los glóbulos de poliestireno, reforzados con caucho, obtenidos al enfriar y filtrar la mezcla de reacción, se lavaron con agua y se-



caron. Los glóbulos fueron entonces reducidos a gránulos mediante pasos sucesivos a través de un dispositivo de extrusión y desvolatilización, y un cortador de filamentos. Se encontró que moldeados por compresión de los gránulos, poseían las siguientes propiedades:

Resistencia a la tensión	B.S. 2782-301J	160 Kgs/cm <sup>2</sup>
Punto de reblandecimiento (Vicat)	B.S. 2782-102D	95,5°C
Resistencia al impacto (Izod)	A.S.T.M. D-256	0,18 Kgm/cm. de muesca.

El procedimiento descrito en los Ejemplos puede variarse empleando otros cauchos de refuerzo descrito generalmente, con anterioridad, como un cis copolímero "al azar" de estireno y butadieno "alto", que contenga una mayor proporción en peso de unidades de butadieno polimerizadas, en el que al menos, el 30% de las unidades de butadieno polimerizadas, tengan estructura cis-1:4 y no más del 10% de las unidades de butadieno polimerizadas tengan estructura 1:2.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 11 de Mayo de 1.967 nº 21916/67, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

- 1.- Un procedimiento para la producción de un polímero de estireno, de elevada resistencia al impacto, que comprende el someter -



9 JUL

una solución al 10% en peso, por lo menos, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto" (como se ha definido en la Memoria) en un material monómero que forme polímeros de estireno, a condiciones mediante las que se efectúa la polimerización con inversión de fase, teniendo el cis -polibutadieno "alto" o el copolímero cis -butadieno/estireno "alto", una viscosidad, medida en una solución del mismo al 5% en peso, en estireno, a 25°C, comprendida entre 10 y 45 centipoises.

2.- Un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el cis -polibutadieno "alto" o el copolímero cis -butadieno/estireno "alto", tiene una viscosidad, medida en solución al 5% en peso del mismo, en estireno, a 25°C, comprendida entre 20 y 45 centipoises.

3.- Un procedimiento para la producción de un polímero de estireno, de elevada resistencia al impacto, que comprende el someter una solución al 10% en peso, por lo menos, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto" (como se ha definido en la Memoria), en un material monómero que forme polímeros de estireno, a condiciones mediante las que se efectúa la polimerización con inversión de fase, teniendo el cis -polibutadieno "alto", o el copolímero cis -butadieno/estireno "alto", una viscosidad medida en solución al 5% en peso, en estireno, a 25°C comprendida entre 10 y 45 centipoises y una "viscosidad Mooney", determinada en las condiciones ML 1+4, a 100°C, que no es inferior a  $(10 + 0,4E)$ , en la que E es el tanto por ciento en peso de estireno unido a dicho cis -polibutadieno "alto" o dicho copolímero de butadieno/estireno.

4.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el 90%, por lo menos, de las unidades de butadieno polimerizadas del cis -polibutadieno "al



to" o del copolímero cis -butadieno/estireno "alto", tienen estructura cis 1:4 y menos del 2% de las unidades de butadieno polimerizadas, tienen estructura 1:2.

5 5.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho material monómero, que forma polímeros de estireno, contiene en solución, entre 10 y 15% en peso del cis -polibutadieno "alto" o del copolímero cis -butadieno/estireno "alto", sobre la base del peso total de la solución.

10 6.- Un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 5, en que el material monómero, que forma polímeros de estireno, contiene en solución, 10% en peso, sobre la base del peso total de la solución, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto", que tienen una viscosidad medida en solución al 5%, en estireno, a 25°C, comprendida entre 40 y 45 centipoises.

20 7.- Un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 5, en el que el material monómero, que forma polímeros de estireno, contiene en solución, un 15% en peso, sobre la base del peso total de la solución, de un cis -polibutadieno "alto" o un copolímero cis -butadieno/estireno "alto", que tienen una viscosidad medida en solución al 5% en estireno, a 25°C, comprendida entre 20 y 25 centipoises.

25 8.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea un cis -polibutadieno "alto", que tiene una viscosidad "Mooney" no inferior a 20.

30 9.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que se emplea un copolímero cis -butadieno/estireno "alto", con 25% en peso de estireno unido y -



que tiene una viscosidad Mooney no inferior a 35.

10.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de -  
las reivindicaciones precedentes, en que el material monómero, -  
que forma polímeros de estireno, es el estireno.

5 11.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de -  
las reivindicaciones 1 a 9, en que el material monómero, que for-  
ma polímeros de estireno, es una mezcla de acrilonitrilo y estire-  
no, en proporciones tales, que da lugar, cuando se polimeriza, a  
un polímero que contiene entre 10 y 30% en peso, de acrilonitrilo  
10 y entre 90 y 70% en peso de estireno.

12.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de -  
las reivindicaciones 1 a 9, en que el material monómero, que for-  
ma polímeros de estireno, es una mezcla de  $\alpha$ -metil estireno, acri-  
lonitrilo y estireno, en proporciones tales, que dá lugar, cuando  
15 se polimeriza, a un polímero que contiene entre 10 y 30% en peso  
de  $\alpha$ -metil estireno, entre 10 y 30% en peso de acrilonitrilo y en-  
tre 80 y 40% en peso de estireno.

13.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 2,-  
en esencia, como se describe anteriormente, respecto al Ejemplo 1.

20 14.- Un procedimiento, como se reivindica en una cualquiera de -  
las reivindicaciones 1 a 12, en esencia, como se describe ante- -  
riormente respecto a uno cualquiera de los Ejemplos específicos.

15.- Polímeros de estireno, siempre que se preparen por el proce-  
dimiento reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones -  
25 precedentes.

16.- Un procedimiento para la producción de un polímero de estire-  
no de elevada resistencia al impacto.

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



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola -  
cara.

Madrid, 9 JUL. 1968

Alberto de Etxebarria  
Per. Posar