

382473



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION

Lg. A. 12.415-SB

Memoria Descriptiva

sobre:

382473

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO DE GRAN RESISTENCIA AL IMPACTO.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones de moldeo de gran resistencia al impacto, basadas en copolímeros de injerto elástico-termoplásticos que contienen como base de injerto un "copolímero en bloque" de un caucho de etileno-propileno o un caucho

POOR QUALITY

382473



de terpolímero de etileno-propileno y un diano o un caucho polipentenámico.

5. Los polímeros de injerto de estireno sobre un caucho de homopolímero o copolímero diénico son conocidos como poliestirenos de elevada resistencia al impacto.

10. La elevada resistencia al impacto es también mostrada por los polímeros ABS, es decir, las composiciones de moldeo obtenidas por la polimerización de injerto de, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo sobre un homopolímero o copolímero de butadieno, seguido opcionalmente por la incorporación de un copolímero de estireno-acrilonitrilo preparado por separado.

15. El poliestireno de elevada resistencia al impacto posee una buena resistencia al impacto y buenas propiedades de flujo. Los polímeros ABS poseen las siguientes propiedades ventajosas adicionales: una tenacidad extrema, una alta rigidez, una buena estabilidad térmica, una elevada resistencia a los disolventes, un excelente lustre superficial y unas buenas propiedades del procesado.

20. Todas las composiciones de moldeo de gran resistencia al impacto que contienen homopolímeros o copolímeros diénicos pierden gradualmente sus propiedades mecánicas favorables y sufren de envejecimiento bajo las condiciones tecnoclimáticas. El envejecimiento es atribuible a la rotura del doble enlace carbono-carbono en el caucho mediante el oxígeno atmosférico bajo la influencia de aire y calor.

25. Por consiguiente, se han realizado diversos intentos para utilizar polímeros elastoméricos que no contienen ningún doble enlace, carbono-carbono, o solamente poseen muy pocos de ellos, con vista a mejorar la resistencia al

30.



382473

5. envejecimiento. Por ejemplo, han sido utilizados para este fin el acrilato de polibutilo, los copolímeros de acrilato de butilo con otros monómeros, tales como acrilato de etilo, viniliso-butiléter o incluso cantidades relativamente pequeñas de butadieno y otros monómeros que contienen también dobles enlaces carbono-carbono después de la copolimerización. Desafortunadamente, la composición de moldeo así obtenida es decididamente inferior en otras importantes propiedades (por ejemplo, resistencia al impacto a bajas temperaturas).
10. En comparación con los cauchos de acrilatos, los copolímeros de etileno-propileno y los terpolímeros de etileno-propileno tienen una temperatura de transición de segundo orden más pequeña, de modo que la resistencia al impacto no puede esperarse que sea compartida a bajas temperaturas
15. cuando estos cauchos se utilizan en la producción de composiciones de moldeo de elevada resistencia al impacto mediante polimerización de injerto. Por consiguiente, ya se han realizado diversos intentos para producir plásticos de dos fases semejantes al "poliestireno de gran resistencia al impacto" o ABS, con excelente resistencia al envejecimiento, a partir de cauchos de este tipo. Sin embargo dichos intentos se han encontrado con las siguientes dificultades:
20. 1.- Injerto por polimerización en emulsión.
25. El estireno y acrilonitrilo no pueden injertarse sobre dispersiones de copolímeros de etileno-propileno o terpolímeros de etileno-propileno en presencia de emulsionantes debido a la inestabilidad de los látices de caucho (atribuibles a un tamaño excesivo de partícula). Durante la reacción de polimerización por injerto se forman coagulos.
30. 2.- Injerto por polimerización en suspen-

382473



sión y en bloque.

Los copolímeros de etileno-propileno son insolubles en mezclas de estireno y acrilonitrilo. Por consiguiente, la polimerización en bloque, la polimerización en bloque-suspensión y la polimerización en suspensión de estireno y acrilonitrilo no es posible en presencia de estos cauchos.

5.

3.- Aunque la solubilidad de los copolímeros de etileno-propileno en la mezcla de monómeros, y el comportamiento del injerto, pueden mejorarse en algún grado mediante la peroxidación del componente de caucho previamente, un proceso de esta clase no puede llevarse a escala comercial.

10.

4.- Aunque resulta posible, mediante el empleo de un terpolímero de etileno-propileno, incrementar los rendimientos del injerto en la reacción de injerto al grado requerido, también se encuentran dificultades en este caso debido a la insolubilidad del terpolímero en los monómeros de injerto.

15.

Por consiguiente, no fué posible la obtención de productos de este tipo a escala comercial, aunque los componentes de partida y las propiedades de los productos que pudieron obtenerse de los mismos fueran conocidos.

20.

Ahora, se ha encontrado un proceso para la producción de composiciones de moldeo de elevada resistencia al impacto, mediante polimerización en bloque, en bloque-suspensión o en suspensión de monómeros olefinicamente insaturados, en presencia de un caucho y de un catalizador, en el que:

25.

A) de 1 a 20 % en peso de un copolímero en bloque de:

30.

a) 99 a 1 % en peso de bloques de copolí-

382473

5 ABO



mero de etileno-propileno o terpolímero de etileno-propileno,
y

5. b) 1 a 99 % en peso de bloques de un cau-
cho diénico o un caucho polipentenámico, se emplean como el
componente de caucho, y

B) de 99 a 80 % en peso de una mezcla de:

a) 90 a 50 % en peso de estireno, un α -
alquilestireno, un estireno alquilado en el núcleo, metacrilato
de metilo o una mezcla de los mismos, y

10. b) 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo, me-
tacrilonitrilo, metacrilato de metilo o una mezcla de los mis-
mos, se emplean como los monómeros olefinicamente insaturados.

El polímero en bloque (A) se obtiene a par-
tir de sus constituyentes a) y b) mezclando soluciones de los
cauchos a) y b) y tratando la mezcla resultante con haluros
15. de azufre, de acuerdo con la patente alemana nº 1.260.794 y
la patente USA Nº 3.374.191 (las cuales se incorporan en la
presente por referencia).

20. En contraste con las mezclas sin tratar
de los cauchos a) y b), las mezclas tratadas con haluros de
azufre según la patente alemana nº 1.260.794 son solubles en
las mezclas monómeras B, de tal modo que puede efectuarse los
procedimientos de polimerización antes indicados. Las mezclas
así tratadas son denominadas como "polímeros en bloque" debi-

25. do a que el tratamiento con haluros de azufre producen proba-
blemente un enlace entre el caucho a) y b). Según la invención,
no es solo posible el uso de polímeros de etileno-propileno pa-
ra la síntesis de composiciones de moldeo de gran resistencia
al impacto, sino que también es posible la obtención de polí-
meros de injerto con propiedades deseables mediante la selec-

30.

6
382473



ción apropiada del tipo y cantidad de los componentes del copolímero en bloque.

La invención se relaciona también con composiciones de moldeo con la siguiente composición:

5. A) de 1 a 20 % en peso de un copolímero en bloque consistente en:
- a) 99 a 1 % en peso de bloques de caucho de copolímero de etileno-propileno o de terpolímero de etileno-propileno, y
10. b) 1 a 99 % en peso de bloques de un caucho diénico o caucho polipentenámico, sobre el cual ha sido polimerizado por injerto:
- B) 99 a 80 % en peso de una mezcla monómera de:
15. a) 90 a 50 % en peso de estireno, un α -alquilestireno, un estireno alquilado en el núcleo, metacrilato de metilo o una mezcla de los mismos; y
- b) 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo o una mezcla de los mismos.
20. Se prefieren las composiciones de moldeo de la siguiente composición:
- A) de 1 a 20 % en peso de un polímero en
25. bloque de:
- a) 99 a 50 % en peso de bloques de caucho de etileno-propileno o caucho de terpolímero de etileno-propileno y
- b) de 1 a 50 % en peso de bloques de caucho diénico o caucho polipentenámico, sobre el cual se ha in-
- 30.

382473



ertado:

B) de 99 a 80 % en peso de una mezcla mo-

nómera de:

a) 90 a 50 % en peso de estireno, α -metil-

5.

estireno, metacrilato de metilo o una mezcla de los mismos, y

b) de 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo,

metacrilato de metilo o una mezcla de ellos.

En principio cualquier caucho diénico pue-

de combinarse con cualquier caucho de etileno-propileno o cau-

10.

cho de terpolímero de etileno-propileno para preparar el copo-

límico en bloque, siendo la única condición el que los elastó-

meros de partida sean solubles en disolventes adecuados.

Con preferencia se utiliza un polibutadie-

no con un componente con un enlace 1,4 en un exceso del 85 %

15.

como el componente b) de caucho diénico en el procedimiento se-

gún la invención, mientras que con preferencia, como componen-

te a) de caucho se utiliza un terpolímero de etileno-propile-

no. El polipentenamero es otro caucho b) preferido.

Para preparar los copolímeros en bloque

20.

A) los dos elastómeros iniciales pueden disolverse en un disol-

vente inerte, tal como un hidrocarburo alifático o aromático

(concentración: 5 a 15 % en peso), un haluro de azufre, prefe-

riblemente S_2Cl_2 , se añade a las soluciones combinadas a una

temperatura de reacción de 0 a 150°C, en una cantidad de 0,05

25.

a 5 % en peso, basado en el contenido en sólidos general, par-

ticular de la solución, y la mezcla de reacción se agita vigo-

rosamente durante un periodo de 0,5 a 10 horas. Sin embargo,

es también posible tratar solamente uno de los dos elastómeros

con el haluro de azufre, por ejemplo S_2Cl_2 , y añadir una so-

30.

lución del segundo elastómero después de un cierto tiempo (una



382473

5

a dos horas).

5. La formación de los copolímeros en bloque se refleja, por ejemplo, en un incremento en la viscosidad Mooney en comparación con la viscosidad Mooney de la mezcla de los componentes de partida. La diferencia entre las viscosidades Mooney es gobernada por la cantidad en la cual se añade el haluro de azufre y también por las otras condiciones de reacción.

10. El copolímero en bloque completado puede precipitarse de su solución introduciéndolo en alcoholes inferiores, tales como metanol o etanol. La solución puede también introducirse en agua hirviendo y el disolvente destilarse con vapor de agua. Es conveniente añadir una cantidad relativamente pequeña de un agente de anti-envejecimiento durante esta etapa de elaboración.

15. En general, los siguientes polímeros pueden ser empleados como componente diénico b) del copolímero en bloque: homopolímeros de butadieno, isopreno y piperileno y sus copolímeros, por ejemplo, con estireno, acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos y fumaratos, (en los cuales el componente éster comprende preferiblemente un alcohol alifático con 1 a 6 átomos de carbono). En general, el componente comonomero no deberá exceder del 50 % en peso, ya que de otro modo el comportamiento a bajas temperaturas de la composición de moldeado sería afectado adversamente. Es también posible la copolimerización de varios de los comonomeros antes mencionados con uno de los dienos ya citados o la utilización como comonomeros de los dienos mismos.

20. Como componente diénico para el copolímero en bloque pueden también utilizarse polímeros de segmentos de

30.



1977

382473

butadieno/estireno.

El componente diénico del copolímero en bloque o el polipentánmero deberá tener con preferencia una viscosidad Mooney (ML-4'-100°C) de 10 a 100 y con preferencia deberá ser soluble o prácticamente soluble en un disolvente inerte.

- 5.
- Los siguientes compuestos son componentes adecuados, saturados, elásticos como el caucho, para el copolímero en bloque: copolímeros de etileno-propileno obtenidos por copolimerización de 70 a 30 % en peso de etileno y 30 a 70 % en peso de propileno con catalizadores mixtos mediante el método Ziegler, y preferiblemente terpolímeros de etileno-propileno obtenidos por copolimerización de 69 a 35 % en peso de etileno, 30 a 65 % en peso de propileno y 0,5 a 10 % en peso de una o más multi-olefinas con al menos 5 átomos de carbono. Las multi-olefinas son olefinas que contienen como mínimo dos dobles enlaces no conjugados, por ejemplo, bis-ciclopentadieno, ciclo-octadieno, trivinilciclohexano, 2,5-hexadieno y 1,4-hexadieno.
- 10.
- 15.

- 20.
- La cantidad en la cual la multi-olefina está presente en los terpolímeros es gobernada por el grado requerido de injerto del polímero de injerto a preparar. Es menos crítico aquí que cuando solamente se emplea como base de injerto el terpolímero. El elastómero no deberá contener preferiblemente, como conjunto, más del 10 % en peso de multi-olefinas. En este caso, la viscosidad Mooney (ML-4'-100°C) deberá ser también de 10 a 100. El copolímero en bloque completado deberá poseer con preferencia igualmente, valores Mooney (ML-4'-100°C) de 10 a 100 y más preferiblemente de 10 a 50.
- 25.

- 30.
- Una mezcla monómera de injerto preferida

382473



consiste en 50 a 90 % en peso de estireno y de 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo.

5. Las propiedades de procesamiento de todos los plásticos termoplásticos de dos fases del tipo de poliestireno de gran resistencia al impacto o ABS están gobernadas principalmente por el peso molecular del polímero resinoso injertado o mezclado. Por consiguiente, pueden añadirse a los monómeros de injerto reguladores del peso molecular, tales como n- o. terc-dodecilmercaptan, con el fin de influenciar las propiedades de flujo de la composición final de moldeo.

10. Los copolímeros en bloque descritos anteriormente son solubles en la mezcla monómera de injerto. Por consiguiente, los procedimientos de fabricación convencionalmente utilizados para la producción de composiciones de moldeo de gran resistencia al impacto, por ejemplo, polimerización en bloque en un husillo de reacción o polimerización en suspensión puede también emplearse en este procedimiento.

15. Las composiciones de moldeo según la invención se preparan, sin embargo, preferiblemente, mediante un proceso de dos etapas que puede caracterizarse en la forma siguiente:

20. Una solución de 1 a 20 % en peso de copolímero en bloque en 99 a 80 % en peso de una mezcla monómera de injerto, se polimeriza, bien bajo calor o bien con iniciadores adecuados solubles en los monómeros, a una conversión de 20 a 25. 30 % en peso, basado en el monómero empleado, (es decir hasta la inversión de fases) después de lo cual el prepolímero así obtenido se suspende, con estabilizadores de suspensión adecuados, tales como acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado o hidroxietilcelulosa, en 1 a 5 veces su cantidad de agua, 30.

382473-5



y ulteriormente se efectua la reacción de polimerización en suspensión hasta completarse. En ambas etapas de polimerización, las temperaturas de reacción deberán ser de 80 a 180°C.

5. Los iniciadores adecuados son, por ejemplo, catalizadores formadores de radicales solubles en los monómeros tales como peróxidos y azo-compuestos, por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo. Con preferencia se utilizan combinaciones de iniciadores solubles en los monómeros de (i) un
10. iniciador de peróxido o azoico con una vida media inferior a 10 horas a 100°C, tales como peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo o azo-diisobutirodinitrilo, y (ii) un compuesto de peróxido que tiene una vida media superior a 10 horas a solamente 100°C, por ejemplo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido
15. de di-terc-butilo.

- El iniciador se utiliza con preferencia en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso aproximadamente, basado en la mezcla de reacción. Esta cantidad puede añadirse toda ella al comienzo de la primera etapa, o solamente puede añadirse
20. una parte y el resto al comienzo de la segunda etapa.

- Los polímeros de injerto que se acumulan en forma granulada o de perlas, dependiendo del método de producción, pueden opcionalmente liberarse de cualesquiera monómeros residuales aún presentes en los mismos en una forma conocida, opcionalmente después de secar, y a continuación pueden
25. procesarse adicionalmente.

- El ulterior procesamiento incluye la incorporación de dichos aditivos convencionales como, por ejemplo, anti-envejecedores, tales como di-terc-butil-p-cresol, lubricantes tales como alcohol estearílico o estearato de butilo,
- 30.



382473

agentes antistáticos y pigmentos adecuados.

5. El granulado obtenido después de esta combinación puede convertirse entonces en artículos de moldeo por inyección de cualquier tipo, empleando, por ejemplo, una máquina del moldeo por inyección con husillo o máquinas de moldeo por inyección del tipo de pistón, o alternativamente pueden procesarse en tubuladuras, laminados o secciones, es decir, productos semi-acabados, usando extruders de simple o doble husillo.

10. Es posible, en virtud del procedimiento según la invención, obtener materiales que muestran todas las propiedades de las composiciones de moldeo ABS junto con un comportamiento mejorado al envejecimiento.

15. El procedimiento según la invención se ilustra en los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son siempre partes en peso, a menos que se diga lo contrario.

Ensayos de disolución
=====

20. Con el fin de demostrar el significado puramente tecnológico del procedimiento de acuerdo con la invención, el comportamiento de solubilidad de diferentes polímeros se comparó entre sí en los ejemplos 1 a 6.

25. Con este fin, se introdujeron 8 partes de caucho elastómero en 92 partes de una mezcla de 74 partes de estireno y 18 partes de acrilonitrilo y la mezcla se agitó durante 8 horas a 20°C y 40°C. La solubilidad se observó visualmente al principio.

Estos ensayos de solubilidad se llevaron a cabo con:

382473



Ensayo 1
=====

Un cis-polibutadieno con un componente con enlace 1,4-cis de 89 %, y una viscosidad Mooney (ML-4'-100°C) de 45 (producto comercial, Buna CB 11 (R)).

5.

Ensayo 2
=====

Un copolímero de etileno-propileno que comprende aproximadamente 46 % en peso de etileno y 54 % en peso de propileno, teniendo un valor Mooney (ML-4'-100°C) de 40 (producto comercial, Vistalon 405 (R)).

10.

Ensayo 3
=====

Un terpolímero de etileno-propileno que comprende 60 % en peso de etileno, 40 % en peso de propileno y 1,2 moles % de dicitopentadieno con un valor Mooney (ML-4'-100°C) de 41.

15.

Ensayo 4
=====

Un copolímero en bloque de:
80 partes en peso del cis-polibutadieno mencionado en 1, y

20.

20 partes en peso del terpolímero de etileno-propileno mencionado en 3,

con una viscosidad Mooney de 61, preparado como sigue:

Una solución de 80 partes en peso de cis-

382473

- 14 -



polibutadieno en 800 partes en peso de tolueno se introdujo en un recipiente de vidrio de reaccion, equipado con mecanismo de agitacion, termómetro y un conducto anular situado en la base y re-entrando en la tapa, con una bomba entre las mismas.

5. La solución se liberó del aire y agua burbujeando nitrógeno a través de la misma, durante 10 minutos, a un régimen de 1 litro por minuto. Después de conectar la bomba, se añadió inmediatamente, aguas arriba de la bomba, 0,4 % en peso de S_2Cl_2 (basado en el cis-polibutadieno) en forma de una solución al 10 % en peso en tolueno, en el tiempo requerido por el líquido para completar un circuito. La solución se bombeó alrededor, durante otros 60 minutos, sufriendo un incremento en temperatura a 50°C. A continuación se añadió, sin interrumpir la circulación, una solución de 20 partes en peso de caucho de terpolímero de etileno-propileno en 200 partes en peso de tolueno, la cual había sido previamente liberada del agua y oxígeno burbujeando nitrógeno a través de la misma. Transcurridos otros 30 minutos, se introdujo una solución del copolímero en bloque resultante en 5.000 veces la cantidad de etanol y se precipitó.
- 10.
- 15.
- 20.

El copolímero en bloque se secó luego en un armario de secado en vacío a una temperatura de 60°C.

Ensayo 5
=====

25. Un copolímero en bloque de:
80 partes en peso del terpolímero etileno-propileno mencionado en 3, y
20 partes en peso del cis-polibutadieno mencionado en 1, con una viscosidad Mooney (ML-4'-100°C) de 64,



382473

obtenido por el método descrito en 4, añadiéndose primeramente la solución del terpolímero y a continuación la solución del cis-pilibutadieno.

Ensayo 6

5.

Una mezcla de:

80 partes en peso del terpolímero de estireno-propileno mencionado en 3, y

20 partes en peso del cis-polibutadieno mencionado en 1, preparado por el método descrito en 4, con la excepción de que no se añadió $S_{2}Cl_{2}$.

10.

En la tabla 1 se muestra la solubilidad

de los polímeros antes mencionados en la mezcla de estireno-acrilonitrilo. Solamente el cis-polibutadieno (1) y los copolímeros en bloque según la invención (4,5) son solubles en la mezcla de estireno/acrilonitrilo.

15.

382473



T A B L A 1
=====

Ensayo	Polímero	Solubilidad a 20°C	Solubilidad a 40°C
1	cis-polibutadieno	soluble	soluble
2	copolímero etileno-propileno	insoluble	insoluble
3	terpolímero etileno-propileno	insoluble	insoluble
4	copolímeros en bloque de 80 partes en peso de cis-pilibuta- dieno CB 11 20 partes en peso de terpolímero etileno-propileno EP 1	soluble	soluble
5	copolímero en bloque de 80 partes en peso de EP 1 20 partes en peso de CB 11	no completa- mente solu- ble	soluble
6	mezcla de 80 partes en peso de EP 1 20 partes en peso de CB 11	insoluble	insoluble

382473



EJEMPLO 1
=====

Los siguientes compuestos se introdujeron en un autoclave de acero refinado equipado con un agitador de elevada velocidad productor de un elevado gradiente de cizalladura o esfuerzo cortante, dos tabiques de flujo y un termómetro:

5.

6.765,0 partes en peso de una solución de:
600,0 partes en peso del copolímero en
bloque según el ensayo 5.

10.

7,5 partes en peso de dodecilmercaptan y
7,5 partes en peso de di-terc-butil-p-cre-
sol en .

6.150,0 partes en peso de una mezcla monó-
mera consistente en

15.

4.800 partes de estireno y
1.350 partes de acrilonitrilo
Una vez que el aire se ha desplazado con
nitrógeno, la mezcla se activa con:

20.

375,0 partes en peso de estireno
3,75 partes " " " peróxido de di-
terc-butilo, y

7,50 partes en peso de peróxido de benzoi-
lo.

25.

Se conecta el agitador y se ajusta una tem-
peratura de reacción de 75 a 80°C.

Después de alcanzar una conversión del 30
% (basado en el contenido total en sólidos), la mezcla de reac-
ción se enfría a 40°C y se reactiva con:

375,0 partes en peso de estireno

382473 5



- 7,5 partes en peso de peróxido de di-terc-butilo y
- 11,5 partes en peso de peróxido de benzoi-lo.
5. La solución resultante se suspende en una mezcla de:
- 24,000 partes en peso de agua desalada
 - 36,0 partes en peso de un acetato de poli-vinilo parcialmente hidrolizado (Moviol (R) 50/88).
10. 4,8 partes en peso de un n-dodecilbenceno-sulfonato (sal sódica), y
- 19,2 partes en peso de cloruro sódico
- y la reacción de polimerización en suspen-sión se efectuó usando la siguiente secuencia de temperaturas:
15. 7 horas a 75°C, 2 horas a 90°C, 3 horas a 110°C y 5 horas a 130-150°C.
- El polímero en perlas resultante, que se acumuló en un rendimiento del 98 % aproximadamente, se filtró con succión, se lavó con agua y se secó en vacío a 70°C.
20. El producto de reacción seco se fundió en un husillo, se liberó de los monómeros residuales y se procesó ulteriormente en un granulado añadiéndose después 0,5 % en pe-so de estearato cálcico (basado en el polímero sólido) y 0,5 % en peso de 2,6-di-terc-butil-p-cresol. El granulado resultante
25. se convirtió en una máquina de inyección con husillo en unas pequeñas barras de ensayo, standard, de las cuales se determina-ron sus datos físicos que se muestran bajo 7 en la table 2.

EJEMPLO 2
=====

382473-5



5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó, como base de injerto, el copolímero en bloque descrito en el ensayo 4. En la tabla 2, en 8, se indican los datos físicos determinados en pequeñas barras de ensayo, standard.

Ejemplo comparativo A
=====

10. Si el copolímero en bloque del ejemplo 1 es reemplazado por un cis-polibutadieno según el ensayo 1, siendo el procedimiento igual al descrito en el ejemplo 1, se obtienen los datos indicados en la tabla 2, bajo A, a partir de las correspondientes mezclas de ensayo.

T A B L A 2
=====

Ejemplo Nº	1	2	A
Contenido en base de injerto (en %)	8,0	8,0	8,0
Resistencia al impacto con entalladura según DIN 53453 kp cm/cm ² 20°C	10,5	10,3	9,5
Resistencia al impacto según DIN 53453 kg cm/cm ² 20°C	65,0	64,3	67,2
Dureza con indentación de la según DIN 53456 kp/cm ²	1050	1010	1030
Estabilidad térmica bajo carga según Vicat °C DIN 53460	98	97	98

382473



5. De una forma ruda no existe ninguna diferencia entre las propiedades mecánicas más importantes de las composiciones de moldeo de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 y aquellas de las composición de molde según el ejemplo comparativo A producida con cis-butadieno como base de inerte. Sin embargo, la comparación de las resistencias al impacto de las composiciones de moldeo según el ejemplo 1 y ejemplo comparativo A, después de un envejecimiento artificial, es decir, después de una irradiación con Xenon de acuerdo con la especificación DIN 53.389, usando un mecanismo de experimentación a una humedad relativa de 65 a 70 % en la cámara de ensayo, demuestra que la composición de moldeo según el ejemplo 1 es considerablemente mejor, tal como se indica en la tabla 3.

10.

T A B L A 3

Ejemplo Nº	1	A
Tiempo de irradiación en horas	Resistencia al impacto DIN 53.453 20°C kp cm/cm ²	Resistencia al impacto DIN 53.453 20°C kp cm/cm ²
0	65	67,2
50	56	15,4
100	50	13,8
150	40	10,8

3824735



Por el método descrito en el ensayo 4, se prepararon los siguientes copolímeros en bloque:

EJEMPLO 3

5. Un copolímero en bloque de:
50 partes en peso de un terpolímero de estileno-propileno según el ensayo 3 y,
50 partes en peso de copolímero de butadieno-estireno con 25 % en peso de estireno estadísticamente distribuido y una viscosidad Mooney de 58, el cual, después del
10. tratamiento con S_2Cl_2 tenía una viscosidad Mooney de 80.

EJEMPLO 4

15. Un copolímero en bloque de:
50 partes en peso de polipentenámero, valor Mooney 58, y
50 partes en peso de un terpolímero de estileno-propileno-bisciclopentadieno que contiene a los monómeros en una relación en peso de 50 : 45 : 5 y que tiene un valor Mooney de 48, con una viscosidad Mooney de 65 después de la reacción con S_2Cl_2 .
20. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, bajo las condiciones de dicho ejemplo, se injertaron sobre estas bases de injerto, 90 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo (75 partes en peso de estireno, 25 partes en peso de acrilonitrilo). Después de un procesamiento adicional
25. en pequeñas muestras de ensayo standard como en el ejemplo 1, se obtuvieron los datos que en la tabla 4 se indican.

382473
T B L A 4
=====



Ejemplo Nº	3	4
Resistencia al impacto con entalladura kp/cm/cm ²	12,5	13,4
Resistencia al impacto kp cm/cm ² DIN 53.453	90,8	95,6
Dureza kp/cm ² DIN 53.456	960	910

NOTA
=====

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania Nº P 19 39 894.8 de 6 de agosto de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO DE GRAN RESISTENCIA AL IMPACTO, caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento para la producción de

15.

382473

- 5



5. composiciones de moldeo de gran resistencia al impacto, caracterizado porque comprende polimerizar en bloque, en bloque-suspensión o en suspensión, en presencia de un catalizador, un componente de caucho constituido por 1 a 20 % en peso de un copolímero en bloque de 99 a 1 % en peso de bloques de un copolímero de etileno-propileno o un caucho de terpolímero de etileno-propileno, y 1 a 99 % en peso de bloques de un caucho diénico o un caucho polipentenámico; y un monómero olefínicamente insaturado constituido por 99 a 80 % en peso de una mezcla de 90 a 50 % en peso de estireno, un alfa-alkilostireno, un estireno alquilado en el núcleo, metacrilato de metilo, o una mezcla de los mismos y 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo o una mezcla de los mismos.
- 10.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de caucho se obtiene por copolimerización en bloque de 99 a 50 % en peso de bloques de un caucho de etileno-propileno o un caucho de terpolímero de etileno-propileno y de 1 a 50 % en peso de bloques de un caucho diénico o caucho polipentenámico.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de caucho se obtiene por copolimerización en bloque de 99 a 50 % en peso de bloques de un caucho de terpolímero de etileno-propileno que comprende 69 a 35 % en peso de etileno, 30 a 65 % en peso de propileno y 0,5 a 10 % en peso de una multiolefina con al menos 5 átomos de carbono, y de 1 a 50 % en peso de polibutadieno con un componente de enlace 1,4 superior al 85 %.
- 25.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de caucho se obtiene por copolimerización en bloque de 99 a 50 % en peso de bloques de



382473

un caucho de terpolímero de etileno-propileno que comprende de 69 a 35 % en peso de etileno, 30 a 65 % en peso de propileno y 0,5 a 10 % en peso de una multiolefina con al menos 5 átomos de carbono y de 1 a 50 % en peso de un polipentenámero.

5.

5.- Procedimiento para la producción de composiciones de moldeo de gran resistencia al impacto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 5 AGO 1977

10.

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmado por GARCIA BRAVO