

387654

27



387654

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 26 581.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES
TERMOPLASTICAS

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C.08
SUBCLASE F

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, Re-
pública Federal Alemana.

La presente invención se refiere a masas moldeables termoplásticas, resistentes a los impactos, de poliestireno, poliolefinas y un copolímero no reticulado preparado por polimerización en solución aniónica de

5. aromato de vinilo e hidrocarburo diénico, que, en caso



dado, pueden estar reticulados.

Se sabe que se pueden mejorar considerablemente las propiedades mecánicas del poliestireno modificándolo con caucho. Tales productos se han fabricado hasta

5. ahora bien por polimerización de una solución de caucho en estireno o bien mediante un mezclado íntimo de poliestireno y caucho. Si se emplea el primero de los procedimientos se logra un enlace químico entre la fase poliestireno y la fase caucho (injerto). Los productos

10. muestran una buena resistencia a los impactos y un excelente alargamiento a la rotura pero, tienen, una superficie mate. Si el poliestireno se mezcla mecánicamente con el caucho, entonces el enlace químico de las partículas de caucho con la fase poliestireno pasa a un se-

15. gundo plano. Por lo tanto, si se quiere obtener la misma resistencia a los impactos, que en los polímeros de injerto, se ha de incorporar una cantidad mucho mayor de caucho. Estos productos muestran, en efecto, una superficie perfectamente lisa, pero su alargamiento a la rotura es, considerablemente inferior que en los polímeros de injerto.

20. Por la patente francesa 1 457 763 es conocido que las mezclas de poliestireno con copolímeros bloque de butadieno y estireno tienen una resistencia a los impactos considerablemente mejor que las mezclas con cauchos habituales. Sin embargo, con ello aun no se logra el nivel de polímeros de injerto con una proporción de caucho comparable.

25. También se ha intentado preparar mezclas de poliestireno y polietileno. Para ello se mezcla, según la

30.



patente francesa 1 095 054, hasta un 5 % de polietileno en el poliestireno, lo que ha de conducir a productos con mayor flexibilidad. Sin embargo normalmente son muy poco compatibles el poliestireno y el polietileno, por lo que se forman productos muy poco homogéneos.

5. En la patente francesa 1 402 525 se describen mezclas de un polímero de injerto que se había obtenido por polimerización de una solución de caucho en estireno, con polietileno. Tales mezclas, si bien tienen una elevada estabilidad dimensional en calor y una resistencia a los impactos satisfactoria, dejan aún mucho que desear con respecto a su rigidez y alargamiento.

10. La invención tenía por cometido desarrollar masas moldeables termoplásticas altamente resistentes a los impactos, que muestran una superficie con alto brillo, así como una rigidez y alargamiento satisfactorios.

15. Se ha descubierto que se pueden obtener masas moldeables termoplásticas, resistentes a los impactos, con estas propiedades, a partir de mezclas de

20. A) un 70 a 99 % en peso de un homopolímero de estireno o de un copolímero de estireno con hasta un 60 % en peso de un estireno sustituido en el núcleo o en las cadenas laterales,

B) un 30 hasta un 1 % en peso de un componente blando compuesto de

25. 1^a. un polímero α -olefínico,
2^a. un copolímero ampliamente libre de gel y sin reticular, obtenido por polimerización de solución aniónica, de aromatos de vinilo e hidrocarburos diénicos, que, en caso dado, pue

30.



de estar total o parcialmente hidrogenado.

Una forma de realización preferente de la invención consiste en reticular la mezcla total o parcialmente.

5.

El componente A se compone preferentemente de poliestireno; pero también se pueden emplear copolímeros de estireno con hasta un 60 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de un estireno sustituido en el núcleo o en las cadenas laterales. Como comonomeros entran, por ejemplo, en consideración: el α -metil estireno, los estirenos metilados en el núcleo o clorados en el núcleo.

10.

El componente blando B se compone de una mezcla de un polímero α -olefínico con un copolímero en una proporción ponderal comprendida entre 15:1 y 1:3, preferentemente en una proporción comprendida entre 10:1 y 1:1. Dicho componente blando está contenido en la mezcla total en un 1 hasta un 30, preferentemente en un 3 hasta un 20 % en peso. En principio se puede incorporar también más de un 30 % en peso de componente blando, resultando entonces las masas moldeables, sin embargo, demasiado blandas e inadecuadas para muchas finalidades.

15.

20.

La poliolefina B₁ es preferentemente polietileno, pudiéndose emplear tanto un polietileno de alta presión, con un peso molecular medio entre 10000 y 50000, como también un polietileno de baja presión con un peso molecular entre 40000 y 1000000. Así mismo se pueden utilizar otras poli- α -olefinas, tales como polipropileno o poliisobutileno, así como los copolímeros de las α -olefinas

25.

30.

387654



entre si.

- El copolímero B₂ se compone de aromatos de vinilo y de hidrocarburos diénicos, preferéntemente en una proporción ponderal comprendida entre 10:90 y 90:10. Antes de comenzar el proceso de incorporación por mezcla deberá presentarse en un estado esencialmente libre de gel y sin reticular. Esencialmente libre de gel y sin reticular significa que como máximo un 10 % en peso, preferéntemente menos de un 1 % en peso, del copolímero queda como residuo insoluble cuando una parte en peso del copolímero se disuelve en 100 partes en peso de tolueno. Los copolímeros se obtienen por polimerización en solución aniónica de monómeros de aromato de vinilo con hidrocarburos diénicos. Como aromato de vinilo se emplea preferéntemente el estireno, pero también se pueden utilizar derivados del estireno, tal como el α -metilestireno o los estirenos sustituidos en el nucleo, en caso dado en mezcla con estireno. El hidrocarburo diénico preferente es el butadieno, pero igualmente es adecuado, el isopreno o el dimetil butadieno. La polimerización se efectúa en disolventes orgánicos y se inicia por iniciadores de efecto aniónico. Como disolventes entran en consideración los hidrocarburos, tales como el benceno o el etilbenceno, como iniciadores los alquillos metálicos, tales como el n-butil-litio. Los polímeros diénicos así obtenidos tienen esencialmente, una constitución lineal; tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha y se destacan por un contenido reducido en grupos de 1,2-vinilo. Preferéntemente la configuración de 1,2-vinilo la deberá tener menos de un 15% de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



los enlaces dobles procedentes del hidrocarburo diénico.

Ejemplos de copolímeros B₂, especialmente adecuados, son:

5. 1º. Los copolímeros bloque del tipo X-Y y X-(Y-X)_n donde X significa un aromato de vinilo, Y un hidrocarburo diénico y n un número entero, preferentemente 1. Tales copolímeros bloque se obtienen, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la patente US 3 149 182. Primeramente se polimeriza el estireno en solución de hidrocarburo en presencia de alquilos de litio y después se agrega el butadieno continuando la polimerización de una cadena de polibutadieno en la cadena de poliestireno ya formada en el extremo de la cadena "vivo". En caso dado se puede hacer que se constituya mediante adición de más estireno, otro bloque de estireno. La polimerización se la interrumpe mediante adición de un agente rompedor de cadenas, tal como alcohol, agua u oxígeno. Los pesos moleculares de los copolímeros bloque pueden oscilar entre amplios límites, pero con pesos moleculares muy bajos, inferiores a 10000, sólomente se logran valores mecánicos malos, para las mezclas mientras que con pesos moleculares muy altos, por ejemplo, superiores a 1 000000 resulta difícil la incorporación. El copolímero bloque deberá contener preferentemente entre un 15 y un 60 % en peso de aromatos de vinilo.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.
- 2º. Los copolímeros de aromatos de vinilo con hidrocarburos diénicos en distribución estadística.

Bajo determinadas condiciones del procedimiento, que se han descrito con mas detalle en las publicaciones de solicitudes de patente alemanas 1 130 169, 1 131 411



- y 1 300 239, se logra fabricar estos copolímeros. En este caso, se efectúa la polimerización en disolventes orgánicos con ayuda de iniciadores órgano-metálicos, bien agregándose un disolvente polar o bien dosifican-
5. do el dieno de polimerización más rápida a una velocidad que es inferior a la velocidad de polimerización. También aque se forman copolímeros ámpliamente libres de gel, sin reticular. Deberán contener preferéntemente un 10 a un 60 % en peso de estireno.
10. 3^a. Copolímeros de injerto de monómeros de aromatos de vinilo sobre polímeros de dieno metalizados.
- En este caso se prepara priméramente, por polimerización en solución aniónica, un polidieno, por ejemplo, por polimerización de butadieno en solución de hidrocarburo con alquilos de litio. Este polidieno se metaliza
15. a continuación mediante reacción con productos orgánicos de metal alcalino. Sobre esta estructura básica metalizada, se injertan entonces los aromatos de vinilo en solución de hidrocarburo, estando comprendida la proporción de injerto entre polímero diénico y estireno pre-
20. feréntemente entre 40 : 60 y 90 : 10. En forma especial^l mente ventajosa el copolímero de injerto se prepara en un solo proceso de trabajo: el butadieno se disuelve en un hidrocarburo, se polimeriza con iniciador de alquil-litio,
25. se metaliza mediante adición de un complejo de metalización alquil-litio/alcoholato alcalino y a continuación se injerta con estireno. El copolímero de injerto forma
- do se compone de una estructura básica lineal de poli-1, 3-dieno, con una distribución muy estrecha del peso molecular, sobre la cual se han injertado a distancias re-
- 30.

lativamente regulares las cadenas laterales de poliestireno.

5. En lugar de polímeros diénicos se pueden metalizar también otros polímeros similares al caucho en solución de hidrocarburo e injertar con estireno, por ejemplo, los terpolímeros, el etilen-propilen-dieno.

10. Los copolímeros de aromato de vinilo e hidrocarburo diénico se pueden emplear también en forma hidrogenada. La hidrogenación de los enlaces dobles procedentes del hidrocarburo diénico, puede ser completa, pero también se puede realizar de manera que sólo se hidrogene una parte de los enlaces dobles. La hidrogenación se efectúa catalíticamente, por ejemplo según el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana 1 215 372. Por la hidrogenación se eliminan parcialmente o en su totalidad los enlaces dobles sensibles a la oxidación. Los productos de mezcla obtenidos con ellos tienen, por lo tanto, una mayor estabilidad al envejecimiento. Además muestran un brillo extraordinariamente elevado.

15. Los tres componentes de la mezcla se mezclan conjuntamente en un solo proceso de trabajo; pero también se pueden mezclar los dos componentes blandos B₁ y B₂ con una pequeña parte del componente duro A como "batch".

20. Preferentemente se emplea en este caso menos de un 40 % en peso de la cantidad total de A. Este "batch" se puede incorporar entonces en proporciones arbitrarias, según el grado de blandura deseado, en la parte principal del componente duro.

25. Durante la incorporación se pueden agregar lubri-

30.



cantes, estabilizadores y otros aditivos, por ejemplo, aceite mineral, estearato de butilo, etc. Como estabilizadores se pueden emplear, por ejemplo antioxidantes fenólicos o estabilizadores de ultravioleta.

5. Se obtiene una mezcla especialmente buena si, durante la mezcla, el copolímero de bloque B₂ se emplea en forma de una solución, por ejemplo, en hidrocarburos, retirándose de la fusión de polímero el disolvente en una zona de desgasificación conectada a continuación.
10. Dispositivos adecuados para mezclar los componentes son las máquinas de tornillos sin-fin, por ejemplo las extrusionadoras de doble husillo; así como las amasadoras que están dotadas de paletas amasadoras de giro hacia adelante y hacia atrás. Las temperaturas de elaboración se encuentran comprendidas normalmente entre 150 y 250°C.
15. En la técnica de mezcla es esencial lograr una distribución buena y homogénea del componente blando en el poliestireno. Las mezcladoras deberán estar constituidas por lo tanto de manera que para el componente blando B produzcan tamaños de partícula inferiores a 100 μ, preferentemente entre 1 y 10 μ.

- Una forma de ejecución especial de la invención consiste en reticular la mezcla total o parcialmente. Esta reticulación se puede efectuar durante, o después de la mezcla de los componentes. Se vuelve a señalar que el componente blando B₂ ha de presentarse, al comenzar el proceso de mezcla, esencialmente en forma sin reticular. Pero también se puede reticular el concentrado del componente blando con una parte del componente duro y solo entonces incorporar este "batch" a la parte prin-
- 25.
 - 30.



5. principal del componente duro. La reticulación misma se puede realizar en distintas formas; por ejemplo mediante adición de peróxidos, por irradiación con rayos ricos en energía, o por fuertes fuerzas mecánicas de cizallamiento, en presencia del oxígeno del aire.

También las sales metálicas de ácidos grasos orgánicos, tal como, por ejemplo, el propionato de cinc, parecen producir un efecto de reticulación.

10. Especialmente ventajosa es la reticulación mediante adición de un 0,01 a 2 % en peso, referido a la mezcla, de peróxidos al mezclar los componentes. Los peróxidos se seleccionan convenientemente de manera que, al mezclar, en el tiempo usual de residencia que es de algunos minutos, se descompongan en su mayor parte a la

15. temperatura de elaboración. Sin embargo no se han de emplear peróxidos que se descompongan a temperaturas demasiado bajas, ya que entonces el componente blando se reticula antes de su mezcla con el poliestireno, lo que puede conducir a la formación de "stippen". Como peróxidos se pueden emplear, preferentemente, el peróxido di-

20. -terc.butílico, el peróxido dicumálico, el hidroperóxido terc.butílico, el peróxido metiletiletónico, el hidroperóxido p-metánico. La reticulación se efectúa probablemente dentro de los distintos componentes blandos y también entre los componentes blandos; tampoco se debe excluir un injerto adicional del poliestireno sobre el

25. componente blando.

30. La reticulación se puede realizar también mediante radiación con rayos ricos en energía, por ejemplo con rayos X, gamma, de electrones o de neutrones. Una descrip-

387654



- 11 -

27 ENB-874

ción detallada se encuentra en el tomo IV del manual sobre materiales sintéticos "Polyolefine" de Vieweg, Schley y Schwarz, Editorial Carl-Hanser, 1969, páginas 169-176.

5. Preferentemente se efectúa la reticulación con rayos β , empleándose, como fuente de rayos, un generador van de Graaff. La dosis de radiación usual se encuentra por debajo de 100 Mrad, preferentemente entre 2 y 20 Mrad. En este caso se reticulan, ante todo, los componentes poliolefínicos y polidiénicos del componente blando. Para la reticulación de los aromatos de polivinilo se necesitará una dosis de rayos considerablemente superior.
10. Las masas moldeables se destacan, en comparación con el poliestireno resistente a los impactos obtenido por mezcla de poliestireno con caucho, por una resistencia a los impactos mejorada con igual contenido en caucho. Como el aumento del contenido de caucho siempre trae consigo una disminución de la rigidez, las masas moldeadas según la presente invención, con igual resistencia a los impactos que el poliestireno resistente a los impactos tradicional tienen, una rigidez considerablemente mejorada. En comparación con el poliestireno resistente a los impactos que se obtuvo por polimerización de injerto de estireno en presencia de un caucho, las masas moldeadas muestran una mayor rigidez y un brillo mayor. Además, los procesos de mezcla según la presente invención son de realización considerablemente más sencilla que las polimerizaciones de injerto.
15. Las masas moldeables se destacan, en comparación con el poliestireno resistente a los impactos obtenido por mezcla de poliestireno con caucho, por una resistencia a los impactos mejorada con igual contenido en caucho. Como el aumento del contenido de caucho siempre trae consigo una disminución de la rigidez, las masas moldeadas según la presente invención, con igual resistencia a los impactos que el poliestireno resistente a los impactos tradicional tienen, una rigidez considerablemente mejorada. En comparación con el poliestireno resistente a los impactos que se obtuvo por polimerización de injerto de estireno en presencia de un caucho, las masas moldeadas muestran una mayor rigidez y un brillo mayor. Además, los procesos de mezcla según la presente invención son de realización considerablemente más sencilla que las polimerizaciones de injerto.
20. Las masas moldeables se destacan, en comparación con el poliestireno resistente a los impactos obtenido por mezcla de poliestireno con caucho, por una resistencia a los impactos mejorada con igual contenido en caucho. Como el aumento del contenido de caucho siempre trae consigo una disminución de la rigidez, las masas moldeadas según la presente invención, con igual resistencia a los impactos que el poliestireno resistente a los impactos tradicional tienen, una rigidez considerablemente mejorada. En comparación con el poliestireno resistente a los impactos que se obtuvo por polimerización de injerto de estireno en presencia de un caucho, las masas moldeadas muestran una mayor rigidez y un brillo mayor. Además, los procesos de mezcla según la presente invención son de realización considerablemente más sencilla que las polimerizaciones de injerto.
25. Las masas moldeables se destacan, en comparación con el poliestireno resistente a los impactos obtenido por mezcla de poliestireno con caucho, por una resistencia a los impactos mejorada con igual contenido en caucho. Como el aumento del contenido de caucho siempre trae consigo una disminución de la rigidez, las masas moldeadas según la presente invención, con igual resistencia a los impactos que el poliestireno resistente a los impactos tradicional tienen, una rigidez considerablemente mejorada. En comparación con el poliestireno resistente a los impactos que se obtuvo por polimerización de injerto de estireno en presencia de un caucho, las masas moldeadas muestran una mayor rigidez y un brillo mayor. Además, los procesos de mezcla según la presente invención son de realización considerablemente más sencilla que las polimerizaciones de injerto.
30. Las masas moldeables de mezclas que se reticula-



ron muestran, en comparación con las mezclas sin reticular, una resistencia a los impactos mejorada y un brillo más elevado, además, se destacan por una relación especialmente favorable entre tenacidad y rigidez. Las masas moldeables se pueden emplear en todos los campos de aplicación usuales para el poliestireno resistente a los impactos, así, por ejemplo, para piezas de automóvil, piezas de frigoríficos, aparatos domésticos, máquinas de oficina y artículos de juguetería.

5. Las partes y los porcentajes mencionados en los ejemplos son en peso.

10. La resistencia a los impactos se midió a 20°C según DIN 53 453 en probetas normalizadas pequeñas (temperatura de inyección 240°C), la resistencia a la tracción, la resistencia a la rotura y el alargamiento según DIN 15. 53 455 en probetas escalonadas (temperatura de inyección 240°C).

Ejemplo 1

Se mezcló poliestireno, en forma granulada con un índice de viscosidad de 95, cuidadosamente con polietileno en forma granulada con un peso específico de 0,918 y un índice de fusión (MFI 190/2) de 1,5 y un copolímero bloque de estireno-butadieno del tipo X-Y-X (con un 30 % de estireno y un peso molecular medio del bloque de poliestireno X de 4.000 a 115.000 y del bloque de polibutadieno Y de 20.000 a 450.000) bajo adición de un 3 % de un aceite mineral que actúa como lubricante y un 0,2 % de un antioxidante fenólico, y a continuación se elaboró con una extrusora de dos árboles a unos 200°C y se granuló. La tabla 1 muestra las distintas

387654

- 13 -

27 ENE.



proporciones de mezcla y los valores medidos en las masas moldeables.

T A B L A 1

Mezcla	A ₁	B ₁	B ₂	Resistencia a la tracción	Resistencia a la rotura	Alargamiento	Resistencia a los impactos
a	95	2,5	2,5	320	260	25	30
b	90	5	5	280	200	30	42
c	80	10	10	300	180	36	49

Ejemplo 2 (Ensayo comparativo)

Los ensayos se realizaron de modo análogo al del ejemplo 1, se suprimió sin embargo el contenido en polietileno y se emplearon 5 o bien 10 partes del copolímero bloque.

Las propiedades se reflejan en la tabla 2. Los productos tienen una superficie mate.

10. Ejemplo 3 (Ensayo comparativo).

Los ensayos se realizaron de modo análogo al del ejemplo 1 suprimiéndose el copolímero bloque y empleándose 5 o bien 10 partes de polietileno. Los resultados se aprecian en la tabla 2.

15. Ejemplo 4

Este ensayo se realizó con el mismo preparado que el del ejemplo 1b; el copolímero bloque se introdujo sin embargo en forma de una solución al 30 % en etilbenceno mediante una bomba dosificadora en la fusión de los demás



30374

componentes, que se encontraba en la extrusionadora. Los vapores del disolvente se extrajeron en la parte desgasificadora de la extrusionadora, el material se confeccionó en la forma usual y se granuló. Las propiedades figuran en la tabla 2.

5.

Ejemplo 5

Se repitió el ensayo del ejemplo 4; para la reticulación se le agregó a la fusión de polímero, sin embargo, un 0,1 % de peróxido di-ter.butílico.

10.

Las propiedades de los productos figuran en la tabla 2. Se aprecia que se mejora la resistencia al impacto: al hacer la comprobación solamente se habían roto un 80 % de las barritas normalizadas pequeñas, mientras que en el ejemplo 4 se rompieron un 100 %. Además, el producto muestra un brillo mayor.

15.

Ejemplo 6

Se repitió el ensayo del ejemplo 4; el producto se reticuló después de la mezcla con rayos β en una dosis de 5 a 7 Mrad (fuente de rayos: generador van de Graeff). Los resultados figuran en la tabla 2.

20.

T A B L A 2

Ejemplo	A ₁	B ₁	B ₂	Resistencia a la tracción	Resistencia a la rotura	Alargamiento	Resistencia a los impactos
1 b	90	5	5	280	200	30	42
2 a	95	-	5	330	290	27	21
2 b	90	-	10	270	220	33	32
3 a	95	5	-	275	180	16	6
3 b	90	10	-	260	180	12	5
4	90	5	5	260	190	34	49
5	90	5	5	260	180	30	55
6	90	5	5	280	190	36	59

POOR QUALITY



387654

Ejemplo 7

5. 20 partes de un poliestireno con un índice de viscosidad 95 se mezclaron con 5 partes de un polietileno de peso específico 0,918 y 5 partes de un copolímero bloque de estireno-butadieno del tipo X - Y (con un 50 % de estireno) con adición de 3 partes de lubricante y 0,2 partes de antioxidante en una extrusidora a unos 200°C, y se granuló.

10. 30 partes de esta mezcla (batch) se agregaron a continuación, en una extrusidora, a 200°C, a 70 partes de poliestireno. La tabla 3 muestra las propiedades de los productos.

Ejemplo 7a

15. Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 7, pero se empleó un copolímero bloque de butadieno-estireno del tipo X-Y con un 50 % de estireno en el que los enlaces dobles, procedentes del butadieno, estaban hidrogenados selectivamente.

Ejemplo 8

20. En este ensayo se reticuló el batch del ejemplo 7 por radiación con rayos β (dosis 7 Mrad) y solo entonces se mezcló con la cantidad principal del poliestireno.

Ejemplo 8a

25. En este ensayo se radió el "batch" del ejemplo 7a con rayos β (dosis 7 Mrad) y solo entonces se mezcló con la cantidad principal del poliestireno.

Ejemplo 9

En este ensayo se reticuló la mezcla final del ejemplo 7 por radiación.

387654



Ejemplo 10

5. El ensayo se realizó de modo análogo al del ejemplo 7. En lugar del copolímero de dos bloques se empleó sin embargo, un copolímero de injerto que se obtuvo por polimerización de una solución de 50 partes de un polibutadieno metalizado (peso molecular aproximadamente 200 000, por molécula en promedio 6 átomos de litio) en 50 partes de estireno.

10. Las propiedades de los productos figuran en la tabla 3.

Ejemplo 11

15. Este ensayo se realizó de modo análogo al del ejemplo 7. Como componente blando B₂ se empleó en este caso un copolímero de 25 partes de estireno y 75 partes de butadieno en distribución estadística. Este copolímero se había obtenido por polimerización de una solución de butadieno y estireno en hexano con ayuda de butil-litio como catalizador, a temperaturas de unos 100°C, preparándose al principio solamente una parte del butadieno de polimerización más rápida y agregándose el resto del butadieno en el transcurso de la polimerización.

20.

T A B L A 3

Ejemplo	Resistencia a la tracción	Resistencia a la rotura	Alargamiento	Resistencia a los impactos
7	290	190	15	18
7a	300	225	21	25
8	360	230	33	39
8a	380	270	35	42
9	330	210	21	29
10	200	195	19	17
11	250	160	34	30

**POOR
QUALITY**

387654



Ejemplo 12

Se mezclaron 89 partes de poliestireno, 3 partes de polietileno y 8 partes de un copolímero bloque de estireno-butadieno del tipo X-Y-X (contenido en estireno un 25 %, parte en gel inferior a un 1 %) con adición de un 3 % de lubricante y un 0,2 % de antioxidante en una extrusora a 200°C, se elaboró y se granuló.

5.

Las propiedades del producto figuran en la tabla 4.

10. Ejemplo 13 (Ensayo comparativo)

Se preparó un poliestireno resistente a los impactos mezclando 89 partes de poliestireno con 8 partes de un copolímero de emulsión de un 23 % de estireno y un 77 % de butadieno.

15.

Se mezclaron 97 partes de este poliestireno resistente a los impactos, bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 12, con 3 partes de polietileno con adición de lubricante y antioxidante. Las propiedades de los productos figuran en la tabla 4.

20. Ejemplo 14 (Ensayo comparativo)

Se preparó poliestireno resistente a los impactos por polimerización de una solución de 8 partes de polibutadieno en 89 partes de estireno y 6 partes de etilbenceno. Se mezclaron 97 partes de este poliestireno resistente a los impactos con 3 partes de polietileno con adición de lubricante y antioxidante bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 12. Las propiedades figuran en la tabla 4. Si bien el producto tiene una elevada resistencia a los impactos posee sin embargo una superficie consideráblemente más mate que el producto del ejemplo 12.

25.

30.



Ejem plo	Resistencia a la trac- ción	Resistencia a la rotura	Alarga- miento	Resistencia a los impactos
12	560	470	31	40
13	330	230	27	19
14	490	430	13	52

Ejemplo 15

Se mezclaron 90 partes de poliestireno con 5 partes de un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (vease el ejemplo 1) y 5 partes de un terc. polímero de etileno, propileno y dicitopentadieno que contenía aproximadamente un 75 % de etileno y un 1,3 % de enlaces dobles.

La mezcla se radió con 7 Mrad. El producto tiene una resistencia a los impactos de 65, una resistencia a la tracción de 270, una resistencia a la rotura de 185 y un alargamiento de 20.

- N O T A -

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, con fecha 29 de enero de 1970, bajo el número P 20 03 916.1, 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 pa-



tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables termoplásticas, resistentes a los golpes; caracterizado porque en una primera etapa, se polimeriza, en solución aniónica, una mezcla de compuestos vinilaromáticos e hidrocarburos diénicos; en una segunda etapa, se mezcla el copolímero resultante, ampliamente libre de gel y sin reticular, con un polímero de una alfa-olefina, para obtener un componente blando B; y en una tercera etapa, se incorpora este componente B, en una cantidad del 1 al 30 % en peso aproximadamente, en un 70 a un 99 % en peso aproximadamente de un componente duro A que se obtiene a partir de un homopolímero de estireno o de un copolímero de estireno con hasta un 60 % en peso de un derivado de estireno sustituido en el núcleo o en la cadena lateral.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente A se mezcla poliestireno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como polímero de α -olefina se mezcla el homopolímero de una olefina con 2 a 4 átomos de carbono.

- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como polímero de α -olefina se mezcla polietileno de alta presión con un peso molecular comprendido entre 10.000 y 50.000.

- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como polímero de α -olefina se mezcla polietileno de baja presión con un peso molecular com-

MLC

387654



prendido entre 40.000 y 1.000.000.

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el copolímero obtenido en la primera etapa es un copolímero en bloque del tipo X-Y, donde X significa estireno e Y butadieno, estando comprendida la proporción en estireno entre un 15 y un 60 % en peso.
10. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el copolímero obtenido en la primera etapa es un copolímero de injerto con 10 a 60 partes en peso de estireno por 90 a 40 partes en peso de un polibutadieno metalizado.
15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero obtenido en la primera etapa es un copolímero de un 10 a 60 % en peso de estireno y un 90 a 40 % en peso de butadieno, estando repartidas estadísticamente las unidades de monómeros en la cadena de polímero.
20. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el copolímero obtenido en la primera etapa está total o parcialmente hidrogenado.
25. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los enlaces dobles del copolímero obtenido en la primera etapa, que proceden del hidrocarburo diénico, están hidrogenados selectivamente.
30. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla está total o parcialmente reticulada.
- 12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente B se mezcla como "batch" con una parte del componente A que asciende a menos

MGE

387654



de un 40 % en peso de la cantidad total de A, y éste se incorpora entonces en la parte principal del componente A.

5. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque una solución del copolímero obtenido en la primera etapa se mezcla con el componente A y copolímero obtenido en la primera etapa, y el disolvente se vuelve a eliminar.

10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque a la mezcla de los componentes A y B se le agrega de un 0,01 a un 2 % en peso referido a la mezcla, de un peróxido y la mezcla se homogeniza a continuación a temperaturas entre 150 y 250°C.

15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque un concentrado del componente blando B y una pequeña parte del componente duro A se radia con rayos B en una dosis de rayos de 2 a 20 Mrad y el concentrado se mezcla a continuación con la parte principal del componente A.

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la reticulación por radiación se efectúa con rayos ricos en energía.

18.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 JUN. 1973

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-

m/e

J. GOMEZ ACEBO Y FERRER
E. G. Gómez L. G. G. Ferrer
[Handwritten signature]