

401915



P.- 50.792

Int. Cl. ² : <u>CO8F</u>	GT-662-Spain
MEMORIA DESCRIPTIVA	SECCION TECNICA CLASIFICACION I. P. C. CLASE _____ SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en One General Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA PREPARAR RESINAS QUE TIENEN EX-
CELENTES RESISTENCIAS AL CHOQUE, MODULOS DE
FLEXION Y CARACTERISTICAS DE DEFORMACION POR
CALOR" (Clase Internacional CO8f)

401915



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los esfuerzos anteriores para desarrollar un grupo específico de propiedades físicas en un tipo particular de producto polímero han demostrado que las mejores propiedades individuales se presentan activadas en homopolímeros, y que cualquier intento para producir una combinación de propiedades físicas óptimas por la preparación de copolímeros a partir de monómeros cuyos homopolímeros tienen cierta propiedad física deseada tiende a dar por resultado copolímeros que poseen un término medio en cuanto a propiedades físicas. Esto se ha encontrado incluso en la preparación de copolímeros en bloque. Los esfuerzos para combinar las mejores características de dos o más polímeros en mezclas han dado por resultado usualmente productos que exhiben discontinuidades en propiedades con cambios en las proporciones de los ingredientes polímeros, y en muchos casos se perdían las deseables propiedades de todos los ingredientes polímeros, especialmente en mezclas de homopolímeros. Si bien estos fallos se atribuyeron primeramente a procedimientos inadecuados de mezclado para dispersar un polímero en otro, ahora resulta evidente que tales fallos se deben casi enteramente a la incompatibilidad inherente de los polímeros para ser mezclados.

Diversas combinaciones de polímeros re-



sinosos y de polímeros cauchoides han sido ensayadas en los intentos de producir nuevos materiales que posean alguna combinación de las propiedades deseables de los ingredientes con un mínimo de las propiedades indeseables de los ingredientes. En particular, se ha iniciado una amplia investigación para desarrollar composiciones de polímeros vinil-aromáticos, particularmente composiciones poliestirénicas, que tengan elevadas resistencias al choque, tanto a la temperatura ambiente como a temperaturas de $-17,8^{\circ}\text{C}$ e inferiores, y que tengan también buenas características de módulo de flexión y de deformación por calor. Entre las combinaciones que han sido ensayadas, las combinaciones de polímeros del tipo de estireno y de polímeros del tipo de butadieno, especialmente tales combinaciones en que se emplean elevadas proporciones de polímeros de estireno, han sido las que producen resistentes composiciones poliestirénicas de moldeo tenaces.

Se han preparado copolímeros en bloque de los tipos AB, ABA, $(\text{AB})_n$ y $(\text{AB})_n\text{A}$, y en sistemas específicos se han utilizado ciertos copolímeros en bloque definidos en combinación con dienos conjugados polimerizados, monómeros del tipo de estireno polimerizados y combinaciones de los dos polímeros, a veces con ingredientes adicionales. A este respecto se hace referencia

401915

9 JUN.



a las patentes de los Estados Unidos Nos. 2.727.878,
2.755.270, 3.429.951, 3.445.543 y 3.449.469; las pa-
tentes de la Gran Bretaña Nos. 1.092.296, 1.053.596,
1.145.923 y 1.192.471; y la patente Francesa N^o
5 1.457.763. Entre otras referencias que deben hacerse
observar se encuentran las patentes de los Estados Uni-
dos Nos. 3.231.635, 3.251.905, 3.322.856, 3.377.404,
3.441.530, 3.464.850 y 3.476.829; la patente Japonesa
N^o 7.127.866; la patente Holandesa N^o 6.603.376; y la
10 patente de la Gran Bretaña N^o 1.120.404.

La presente solicitud está dirigida par-
ticularmente a mezclas de dos componentes, en las cua-
les un componente es un poliestireno y el otro compo-
nente es un copolímero en bloque AB graduados de esti-
15 reno-butadieno. De las referencias expuestas anterior-
mente, una de las más pertinentes a la materia del te-
ma de esta solicitud es la patente de los Estados Uni-
dos N^o 3.429.951, que muestra una mezcla de 75 partes
en peso de poliestireno con 25 partes en peso de un co-
20 polímero en bloque AB que contiene 25 por ciento en pe-
so de estireno polimerizado y 75 por ciento en peso de
butadieno polimerizado, conteniendo la combinación al-
rededor de 81 por ciento en peso de estireno, tanto en
forma de homopolímero como de copolímero. Esta refe-
25 rencia enseña la necesidad de un curado con peróxido



para lograr las propiedades deseadas, pero hay una sencilla descripción de tal combinación que estaba exenta instantáneamente de peróxido en el curso de la preparación de una combinación en la invención de la referencia. No se toman en consideración las propiedades ni la utilidad de la combinación libre de peróxido. No existe interés en cuanto al tamaño de partículas del polímero cauchoide ni se indica en ella ningún carácter crítico en cuanto a la estructura del copolímero en bloque. Los copolímeros descritos específicamente resultan ser copolímeros graduados AB de estireno-butadieno.

Otra referencia de interés es la patente de la Gran Bretaña N° 1.053.596, la cual describe un poliestireno de elevada resistencia al choque que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de poliestireno y de 5 a 30 por ciento en peso de un copolímero en bloque AB ó ABA, en que el bloque B es 60 a 98 por ciento del copolímero, 75 por ciento como mínimo del bloque B es saturado, el peso molecular del bloque A está comprendido en el margen de 5000 a 40.000 y el peso molecular del bloque B está comprendido en el margen de 30.000 a 200.000. No existe referencia al tamaño de partículas de la fase dispersa.

Otra composición poliestirénica de elevada resistencia al choque, descrita en la patente de la

401915



5 Gran Bretaña N° 1.145.923, es una mezcla de 99 a 80 por ciento en peso de poliestireno, 1 a 20 por ciento en peso de polibutadieno y 0,5 a 10 por ciento en peso de un copolímero en bloque AB graduado de estireno-butadieno que contiene, en forma combinada, de 30 a 90 por ciento en peso de estireno y de 70 a 10 por ciento en peso de butadieno. No hay referencia al tamaño de partículas de la fase dispersa.

10 La patente Francesa N° 1.457.763 describe una combinación de 70 a 97 por ciento en peso de poliestireno y 30 a 3 por ciento en peso de un copolímero de estireno-butadieno que puede ser aleatorio, de bloque pu ro o de bloque graduado. Sin embargo, no hay referencia al tamaño de partículas de la fase dispersa.

15 El principal objeto de esta invención es proporcionar una nueva composición poliestirénica que tenga elevada resistencia al choque. Otro objeto es proporcionar una nueva mezcla de poliestireno con un tipo particular de copolímero en bloque de estireno-butadieno. 20 Otro objeto es proporcionar una nueva mezcla tal que pueda prepararse por mezclado de elevado cizallamiento así como por mezclado en disolución sin pérdida de las propiedades deseadas. Estos objetos, así como otros que se evidencian de esta descripción, se alcanzan por medio de 25 esta invención.

401915



RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención consiste esencialmente en mezclas de poliestireno con copolímeros en bloque AB graduados de estireno-butadieno. Estas mezclas pueden prepararse satisfactoriamente por el método de suspensión en masa, por mezclado en disolución, mediante mezclado por molienda, mediante mezclado en amasadoras como en un mezclador de Banbury, por moldeo por extrusión y/o por inyección, con suficiente atención a completo mezclado de los componentes.

Las mezclas de esta invención proporcionan una mejora en algunas propiedades físicas de la fase continua de tipo poliestirénico sin ninguna reducción significativa en las otras propiedades físicas. Sin embargo, esta mejora de propiedades depende en gran manera del tamaño de partículas de la fase dispersa integrada por micelas del copolímero en bloque AB graduado. Las micelas más eficaces deben tener cada una una dimensión máxima comprendida en el margen de 0,2 a 5 micras, preferentemente de 0,2 a 1 micra, si bien las micelas fuera de este margen tienen un efecto detectable aunque pequeño. Los tamaños de partículas de los copolímeros en bloque AB graduados antes de la incorporación en el polímero de tipo estirénico son solamente significativos en el grado en que ellos afectan al tamaño de micelas en

401915

-9 OCT. 1953



la mezcla acabada, afectándose directamente también dicho tamaño por la cantidad de cizallamiento sobre el sistema durante el mezclado.

Las mezclas de esta invención son particularmente útiles para la laminación de poliestireno de elevada resistencia al choque tal como el empleado, por ejemplo, en los interiores de neveras.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10

Se produce poliestireno de elevada resistencia al choque, con un excelente balance de propiedades, mezclando poliestirenos con polímeros en bloque AB graduados, en que A representa estireno polimerizado y B representa butadieno polimerizado y la proporción en peso de A a B se extiende desde 15:85, preferentemente 25:75, hasta 45:55.

Los polímeros de poliestireno empleados en las mezclas de esta invención son polímeros que constan esencialmente de estireno polimerizado, preferentemente homopolímeros de estireno. Los polímeros de poliestireno pueden contener también hasta, aproximadamente, 5 ó 10 por ciento en peso de otros compuestos copolimerizados con insaturación etilénica, tales como otros monómeros monovinil-arílicos tales como el alfa-metil-es

2.10.72
MCM

401915 -4 SE



5 tireno, ésteres vinílicos del tipo del acetato de
vinilo; compuestos acrílicos tales como los ácidos
acrílico y metacrílico; ésteres, amidas y nitrilos
del tipo de metacrilato de metilo, acrilato de eti
10 lo, fumaronitrilo y acronitrilo; compuestos cíclicos
insaturados tales como los cloroestirenos nucleares,
el venil-naftaleno, el vinil-carbazol y el acenaftile
no; y compuestos insaturados conjugados tales como bu
tadieno, isopreno, cloropreno, 2,3-diclorobutadieno, pi
15 perileno y compuestos semejantes. En forma masiva es-
tas resinas se preparan comunmente calentando el estire
no y cualquier comómero a temperaturas en el margen de
100°C a 200°C, con aplicación de presión si fuese neces
ario para confinar los monómeros. La polimerización puede
20 llevarse a cabo también a temperaturas inferiores median
te la adición de catalizadores peroxídicos que generan
radicales librea, tales como peróxido de benzoilo, peró
xido de acetilo, peróxido de di-t-butilo y semejantes.
También se puede llevar a cabo la polimerización en emul
sión, dando por resultado generalmente un látex de poli-
estireno, que puede o bien coagularse para producir el
poliestireno sólido en polvo, o bien emplearse como tal
para mezclar con el otro constituyente en forma de un

401915



látex.

La variable más importante en el constituyente poliestirénico es su peso molecular. El constituyente poliestirénico deberá tener un peso molecular de promedio numérico comprendido entre 50.000 y 500.000 aproximadamente, con preferencia en el margen de 100.000 a 300.000.

Los copolímeros en bloque AB graduados que se emplean en las mezclas de esta invención son preferentemente tales que A representa estireno polimerizado y B representa butadieno polimerizado.

Los copolímeros en bloque AB graduados difieren de los copolímeros en bloques AB puros del mismo peso molecular en que algo del monómero A, generalmente alrededor de 20 por ciento del monómero A total, está incluido en el bloque B, en tanto que algo del monómero B aparece en el bloque A. Una manifestación de este hecho es la diferencia en temperaturas de transición vítrea entre copolímeros en bloque puros y copolímeros en bloque graduados esencialmente del mismo peso molecular. Para copolímeros en bloque, de estireno-butadieno, los copolímeros en bloque puros muestran generalmente una temperatura de transición vítrea de -105°C aproximadamente para el bloque B de polibutadieno y una temperatura de transición vítrea de 105°C

3.6.72

401915



aproximadamente para el bloque A de poliestireno, en tanto que los correspondientes copolímeros en bloque graduados muestran una temperatura de transición ví-
trea de -85°C aproximadamente para el bloque de poli-
5 butadieno graduado y una temperatura de transición
vítreas de 88°C aproximadamente para el bloque de po-
liestireno graduado. Por lo tanto, para los copolí-
meros en bloque graduados de estireno-butadieno úti-
les en esta invención, las dos temperaturas principa-
10 les de transición vítreas deben estar por encima de
 -90°C aproximadamente y por debajo de 90°C aproxi-
madamente.

Otra manifestación de la diferencia
entre los correspondientes copolímeros en bloque pu-
15 ros y graduados es el hecho de que el bloque princi-
pal o mayor A en los copolímeros en bloque graduados
deberá tener un peso molecular entre 25 y 50 por cien-
to del peso molecular calculado de la fase de polies-
tireno continua. Sin embargo, a causa del monómero
20 de estireno que está combinado en el bloque de poli-
butadieno principalmente, el peso molecular calcula-
do de poliestireno del bloque poliestirénico en el
copolímero en bloque graduado está más próximo a
30 - 70 por ciento del peso molecular calculado de
25 la fase de poliestireno continua. Por lo tanto,

3.6.72

401915



5 con una fase de poliestireno continua que tiene un pe
so molecular medio de 120.000, cada bloque A graduado
en el copolímero en bloque debe tener un peso molecular
calculado de 36.000 a 84.000 y mostrará bloques princi-
pales que tienen pesos moleculares reales en el margen
de 30.000 a 60.000 aproximadamente. Para copolímeros
em bloque graduados que tienen relaciones A:B entre
15:85 y 45:55, los pesos moleculares calculados totales
puedan extenderse desde 100.000 aproximadamente hasta
10 375.000 aproximadamente. No obstante, se ha encontrado
que el copolímero en bloque graduado debe tener un pe-
so molecular medio en el margen de 100.000 a 500.000,
preferentemente alrededor de 200.000 a 300.000, en las
composiciones de esta invención.

15 El tamaño inicial de partículas de los
copolímeros en bloque AB graduados no es particularmen-
te crítico de por sí. De interés primario es el tama-
ño de partículas de las micelas formadas por la aglome-
ración de las partículas del copolímero en bloque. A
20 fin de conseguir el balance óptimo de propiedades en
las mezclas acabadas de esta invención, con especial
énfasis sobre la resistencia al choque, es necesario
que las micelas definidas y reivindicadas en las mez-
clas acabadas de esta invención tengan, cada una, una
25 dimensión máxima en el margen de 0,2 a 5 micras, pre-

401915



ferentemente de 0,2 a 1 micra. Una cantidad secundaria de las micelas en cualquier mezcla acabada puede tener partículas fuera del margen definido, pero las micelas que tienen tamaños de partículas por debajo del
5 margen definido no mejoran significativamente las propiedades físicas de la mezcla en comparación con el poliestireno solo, y las micelas que tienen tamaños de partículas por encima del margen definido tienden a ejercer un efecto adverso sobre la textura superficial de las mezclas cuando se forman en vacío, por
10 ejemplo, aunque existe una cierta mejora evidente en las propiedades físicas de la mezcla en comparación con la fase de poliestireno solamente.

Debe observarse que las condiciones de
15 tratamiento tienen un gran efecto sobre los pesos moleculares de todos los componentes y sobre el tamaño de partículas de los componentes dispersos. El mezclado con elevado cizallamiento tiende a destruir las moléculas y cualesquiera partículas. Para los fines de
20 de esta invención, los pesos moleculares de cualquier componente, una vez reducidos por debajo de los mínimos establecidos, no pueden ser corregidos. Los pesos moleculares y los tamaños de partículas de mayor importancia se aplican a los componentes de micelas del
25 producto final mezclado. Sin embargo, los márgenes

3.6.72

401915



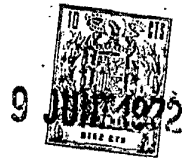
graduados se emplean en las mezclas de esta invención en cantidades de, aproximadamente, 36 a 18 por ciento en peso de la mezcla total.

5 Combinaciones particulares de los compo
nentes de estas mezclas dentro del margen pueden dar una combinación particular de propiedades que son de-
seadas. El contenido total en vinilo aromático, por ejemplo estireno, tanto en forma de homopolímero como de copolímero, debe estar en el margen de 75 a 90 por
10 ciento en peso de la mezcla total, preferentemente un porcentaje en peso de aproximadamente 80 a aproximada-
mente 85, a fin de alcanzar el balance óptimo de las características de resistencia al choque, de flexión y de deformación por calor.

15 De particular interés son las mezclas de poliestireno o polímeros de estireno que contienen por lo menos alrededor de 90 por ciento en peso de estireno polimerizado con copolímeros en bloque AB gra-
duados, según se han descrito anteriormente, en que
20 los monómeros empleados son estireno y butadieno. Tales mezclas pueden prepararse mezclando en fusión los productos bajo una tensión de cizallamiento sin una disminución significativa en las propiedades fí-
sicas respecto de mezclas similares preparadas en sis-
25 temas en disolución o suspensión.

2.6.72

401915



Las mezclas de esta invención pueden prepararse por cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tal como se ilustró mediante las referencias de patentes citadas anteriormente. Aún cuando el así denominado método de suspensión en masa está aceptado actualmente como uno de los mejores métodos de mezclado en la técnica, se ha comprobado que el mezclado en fusión bajo tensión, como en mezcladores, molinos y/o equipos de extrusión, es apropiado para las mezclas de esta invención.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los mejores métodos y de los métodos alternativos para preparar las composiciones de esta invención, y no están destinados a limitar esta invención que se describe apropiadamente en las reivindicaciones. A menos que se indique de otro modo, las medidas cuantitativas son en peso.

EJEMPLO I

El copolímero en bloque S empleado en este ejemplo fué un copolímero en bloque AB graduado, en el cual A representa una porción total de estireno polimerizado que asciende a 40 por ciento en peso del copolímero en bloque graduado y B representa una porción total de butadieno polimerizado que asciende a un to-

3.6.72

401915



tal de 60 por ciento en peso del copolímero en bloque graduado. El copolímero en bloque graduado en cuestión se preparó en una disolución agitada en benceno, existiendo en ella en todo momento suficiente benceno para
5 hacer que la disolución no contuviese más de 10 por ciento en peso de sólidos. El monómero estirénico se disolvió en benceno a la temperatura ambiente. Se añadió lentamente sec-butil-litio hasta que la primera in sinuación de color amarillo claro indicó que todas las
10 impurezas habían reaccionado y no interferirían con la subsiguiente polimerización. Luego se añadió suficiente butadieno para dar la deseada proporción en peso 40/60 de estireno/butadieno. De nuevo se añadió sec-butil-litio, esta vez en una cantidad calculada pa
15 ra reaccionar con cualesquiera impurezas adicionales sin producir polimerización. Luego se añadió una cantidad catalítica del catalizador sec-butil-litio, y la mezcla se calentó a 50°C para producir un copolímero que tenía un peso molecular de promedio numérico de,
20 aproximadamente, 245.000 y comprendía una porción terminal rica en polibutadieno y una porción terminal rica en poliestireno. El copolímero "vivo" se desactivó o mató mediante la adición de isopropanol hasta que la disolución se tornó incolora. Se añadió un anti-
25 oxidante (2,6-di-t-butil-para-cresol) en forma de

3.6.72

401915



una disolución en iso-propanol, de 0,01 gramos del antioxidante por mililitro de isopropanol, tal que había alrededor de 1 por ciento en peso de antioxidante basado en el peso inicial del butadieno.

5 Es preferible ahora preparar cada uno de los copolímeros en bloque graduados en cuestión según las siguientes etapas:

(1) disolver monómero estirénico y monómero butadiénico en hexano en cantidades para dar la deseada proporción en peso de estireno/butadieno y para dar una disolución que contenga alrededor de 15 por ciento en peso de sólidos,

(2) calentar la disolución a 65,5° C,

15 (3) añadir lentamente una disolución al uno por ciento de n-butil-litio en n-hexano a 65,5° C hasta que haya una ligera elevación exotérmica indicando que todas las impurezas habían reaccionado, y luego

(4) añadir la cantidad catalítica de sec-butil-litio y calentar a 65,5° C durante unas 4 horas para obtener el deseado copolímero.

20 El copolímero en bloque S, en disolución bencénica a 30° C, se mezcló en disolución con un poliestireno comercial, que tenía un peso molecular de promedio numérico de 120.000, en cantidades para dar una
25 mezcla que contenía 66,7 por ciento en peso del polies-

401915



tireno puro y 33,3 por ciento en peso del copolímero en
bloque S. El contenido total en estireno de la polimez
cla fué de 80 por ciento en peso. El copolímero en blo
que estaba presente en forma de micelas que tenían di-
5 mensiones máximas en el margen de 0,2 a 5 micras, la
mezcla de polímeros se aísla del mejor de los modos aña
diendo la disolución bencénica a isopropanol agitado.
Tiene lugar la precipitación de la mezcla de polímeros.
Los grumos de polímero blanco resultantes se secan lue-
10 go en una estufa de vacío a 50° C hasta peso constante.

Muestras de ensayo de la mezcla de polí-
mero se prepararon colocando los grumos de polímeros en-
tre dos placas recubiertas con poli-tetrafluoretileno y
calentando a 187,7° C durante un minuto para transformar
15 los grumos de polímeros en un disco fundido, que se cor-
tó en tiras y se moldeó por compresión a 187,7° C, duran
te diez minutos a 1.400 kg/cm², sobre un pistón de 10,2
cm para formar barras de ensayo de 6,3 x 15,2 x 0,32 cm
y 2,8 x 15,2 x 0,32 cm. Se cortaron muestras de ensayo
20 de las barras de ensayo y se emplearon en un número de
ensayos que incluían: determinación del módulo de flexión
según el método de ensayos físicos ASTM 2418, determina-
ción de la resistencia al choque con entalladura Izod, y
determinación de la temperatura de deformación por calor
25 (° C) cuando las muestras de ensayo se habían curvado 10

401915



milésimas (0,56 grados sexagesimales) y 60 milésimas (3,8 grados sexagesimales) para una carga aplicada de 18,7 kg/cm².

5 Las muestras de ensayo mostraron un módulo de flexión de 15.200 kg/cm², una resistencia al choque con entalladura Izod de 55,5 kilográmetros/metro de entalladura, una desviación de 10 milésimas (0,56^o sexag.) a 88^o C y una desviación de 60 milésimas (3,8^o sexag.) a 98^o C. Por comparación, muestras de ensayo
10 preparadas de manera semejante de un poliestireno comercial de "elevada resistencia al choque" y de un poliestireno comercial de "elevado módulo de flexión" mostraron módulos de flexión de 15.900 kg/cm² y 26.800 kg/cm² respectivamente, resistencias al choque con entalladura
15 Izod de 8,7 y 6,2 kilográmetros/metro de entalladura respectivamente, desviaciones de 10 milésimas (0,56^o sexag.) a 79^o C y 75^o C, respectivamente, y desviaciones de 60 milésimas (3,8^o sexag.) a 88^o C y 84^o C, respectivamente.

20

EJEMPLO II

Se preparó una mezcla de polímeros según el método del Ejemplo I, excépto que la mezcla final contenía 75 por ciento en peso del poliestireno puro y
25 por ciento en peso del copolímero en bloque gradua-

3.6.72

9 JUN 1972

401915

do S, dando como resultado un contenido total de estireno en la mezcla de polímeros de 85 por ciento en peso.

5 Las muestras de ensayo de esta mezcla, preparadas y ensayadas según los métodos descritos en el Ejemplo I, mostraron un módulo de flexión de 20.000 kg/cm², una resistencia al choque con entalladura Izod de 33,7 kilográmetros/metro de entalladura, una desviación de 10 milésimas (0,56° sexag.) a 88° C y una desviación de 60 milésimas (3,8° sexag.) a 95° C.

EJEMPLO III

15 Se prepararon copolímeros en bloque graduados T y U de la misma manera que el copolímero en bloque S en el Ejemplo I, excepto que las proporciones en peso de estireno a butadieno fueron 25:75 y 20:80, respectivamente, en lugar de 40:60, y los pesos moleculares en promedio numérico fueron alrededor de 280.000 y 300.000 respectivamente.

20 Se prepararon mezclas de polímeros conforme al método descrito en el Ejemplo I empleando los copolímeros en bloque T y U y el poliestireno comercial utilizado en el Ejemplo I, siendo el contenido total de estireno en cada mezcla de polímeros de 80 por ciento en peso. Las muestras de ensayo de estas mezclas, pre-

401915

9 JUN. 1972



paradas y ensayadas conforme a los métodos descritos en el Ejemplo I, mostraron las propiedades indicadas a continuación:

<u>TABLA</u>			
5	Mezcla	III-A	III-B
	Copolímero en bloque	T	U
	Porcentaje en peso de		
	Poliestireno	73,3	75
	Copolímero en bloque	26,7	25
10	Módulo de flexión (kg/cm ²)	14.100	15.500
	Resistencia al choque con entalladura Izod (kilogrametros/metro de entalladura)	42,9	33,7
	Temperatura de deformación por calor		
15	(° C) 10 milésimas (0,56° sexag.)	91	93
	60 milésimas (3,8° sexag.)	99	99.

20

EJEMPLO IV

Cuando mezclas de polímeros semejantes a la mezcla del Ejemplo II se preparan mezclando en un molino los componentes durante 10 minutos a 162,8° C en ausencia de disolvente, el copolímero de bloques se presenta principalmente en forma de micelas que tienen dimen-

25

401915



5 siones máximas en el margen de 0,2 a 5 micras, y las muestras de ensayo, preparadas y ensayadas conforme a los métodos descritos en el Ejemplo I, muestran, de manera semejante, excelentes módulos de flexión, resisten-
cias al choque con entalladura Izod y valores de deformación por el calor.

10 Los compuestos de esta invención son de particular interés a causa de sus excelentes propiedades a bajas temperaturas así como a temperaturas ambien-
tes. Por ejemplo, las mezclas de polímeros de esta invención mantienen un excelente balance de propiedades físicas, teniendo incluso excelentes resistencias al choque con entalladura Izod a $-17,8^{\circ}\text{C}$ y -40°C . En efecto, las resistencias al choque con entalladura Izod
15 de las mezclas de polímeros de esta invención a -40°C son tan buenas o mejores que las resistencias al choque a la temperatura ambiente del poliestireno de "elevada resistencia al choque" asequible comercialmente. En general, se ha encontrado que para las mezclas de políme-
20 ros preferidas de esta invención las resistencias al choque a $-17,8^{\circ}\text{C}$ y -40°C son alrededor de un medio y de un tercio, respectivamente, de las resistencias al choque a la temperatura ambiente.

25 Aditivos diversos, tales como pigmentos, pueden incluirse en las mezclas de esta invención.

3.6.72

401915



5 Las composiciones de esta invención,
del mismo modo que los poliestirenos de "elevada re-
sistencia al choque" anteriormente conocidos, son
de aplicación particular para juguetes y revestimien-
tos interiores de neveras.

10 REIVINDICACIONES
=====

15 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:

20 1.- Un método para preparar resinas que
tienen excelentes resistencias al choque, módulos de
flexión y características de deformación por calor, par-
ticularmente a bajas temperaturas, que comprende el pre-
parar una mezcla que consta esencialmente de: (A) una
matriz de polímeros preparada a partir de por lo menos
90 por ciento en peso de estireno, siendo los otros mo-
nómeros cualesquiera otros monómeros copolimerizables
25 insaturados etilénicamente, teniendo dichos polímeros

18.8.72

401915-4 SE



5 un peso molecular medio numérico de 50.000 a 500.000 aproximadamente; y (B) copolímeros en bloque graduados del tipo AB en que A representa estireno polimerizado y B representa butadieno polimerizado, siendo el peso molecular medio numérico de los citados copolímeros en bloque como mínimo de 100.000, teniendo dichos copolímeros en bloque graduados dos temperaturas principales de transición vítrea entre -90° C aproximadamente y 90° C aproximadamente; estando el componente (B) disperso en el componente (A) en forma de micelas que tienen dimensiones máximas en el margen de 0,2 a 5 micras, y siendo las unidades totales de estireno en los componentes (A) y (B) de 75 a 90 por ciento en peso de las unidades totales en dichos componentes.

15

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la mezcla se prepara en un disolvente mutuo común y se precipita de dicho disolvente.

20

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la mezcla se prepara calentando a una temperatura de por lo menos 154° C.

25

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que los polímeros en el componente (A) tienen un peso molecular de promedio numérico

18.8.72

- 25 -

401915



co de 100.000 a 300.000 y los copolímeros en el componente (B) tienen un peso molecular de promedio numérico de 100.000 a 500.000.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en que el componente (A) consta esencialmente de poliestireno.

6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en que el componente (B) está presente en una cantidad tal que el contenido total en estireno polimerizado es de 80 a 85 por ciento en peso de la mezcla total.

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho copolímero en bloque graduado, la proporción en peso de los segmentos de estireno polimerizado totales a los segmentos de butadieno polimerizado totales varía desde aproximadamente 15:85, preferiblemente 25:75, a aproximadamente 45:55.

8.- Un método para preparar resinas que tienen excelentes resistencias al choque, módulos de

-4 SET



401915

flexión y características de deformación por calor.

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

La presente Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

-4 SET. 1972

Alberto de Elizburu
Por Poder.