

403021

17 JUN 1972



P. = 50.921

GT-674-F (Spain)

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 AÑOS

A nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl.²: C08F

establecida en One General Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA HACER RESINAS QUE TIENEN EXCELENTES RESISTENCIAS AL CHOQUE, MODULOS DE FLEXION Y CARACTERISTICAS DE DISTORSION POR EL CALOR".

(Clase Internacional C08f)

12.6.72

- 1 -

403021



FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Los esfuerzos previos para desarrollar un grupo específico de propiedades físicas en un tipo particular de producto polímero han demostrado que las mejores propiedades individuales se presentan ascendidas a un grado superior en los homopolímeros, y que cualquier intento para producir una combinación de propiedades físicas óptimas mediante la preparación de copolímeros a partir de monómeros, cuyos homopolímeros tienen una cierta propiedad física deseada, tienden a dar por resultado copolímeros que tienen un término medio en propiedades físicas. Esto se ha encontrado incluso en la preparación de copolímeros de bloque. Los esfuerzos para combinar las mejores características de dos o más polímeros en mezclas ha dado por resultado generalmente productos que exhiben discontinuidades en propiedades, con cambios en las proporciones de los ingredientes polímeros, y en muchos casos se perdían las propiedades deseables de todos los ingredientes polímeros, especialmente en mezclas de homopolímeros. Si bien estos fracasos fueron atribuidos primeramente a procedimientos inadecuados de mezcla para dispersar un polímero en otro, se evidencia ahora que tales fracasos son debidos casi enteramente a la incompatibilidad inherente de los polímeros a ser mezclados.

Diversas combinaciones de polímeros resinosos y de polímeros cauchoides han sido ensayadas en los em-

403021

17 JU



peños para producir nuevos materiales que tengan 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 extensa investigación para desarrollar composiciones de polímeros vinil-aromáticos, particularmente composiciones de poliestireno, que tengan elevadas resistencias al choque tanto a temperatura ambiente como a temperaturas de $-17,8^{\circ}\text{C}$ e inferiores, y que tengan también buen módulo de flexión y buenas características de distorsión térmica. Entre las características que han sido ensayadas, han sido las combinaciones de polímeros tipo estireno y de polímeros tipo butadieno, especialmente tales combinaciones en que se emplean grandes proporciones de polímeros estirénicos, las que producen resistentes composiciones poliestirénicas de moldeo.

Se han preparado copolímeros de bloque de los tipos AB, ABA, $(\text{AB})_n$ y $(\text{AB})_n\text{A}$, y en sistemas específicos se han empleado ciertos copolímeros de bloque definidos en combinación con dienos conjugados polimerizados, con monómeros tipo estireno polimerizados y combinaciones de los dos polímeros, a veces con ingredientes adicionales. A este respecto se hace referencia a las Patentes de EE.UU. Nos 2.727.878, 2.755.270, 3.231.635, 3.429.951, 3.441.530, 3.445.543, 3.449.469 y 3.464.850; y a las

12.6.72

403021



17

Patentes de Gran Bretaña Nos. 1.053.596, 1.092.296,
1.120.404, 1.145.923 y 1.192.471. Entre otras referen -
cias que deben ser observadas se incluyen las Patentes
de EE.UU. Nos. 3.251.905, 3.222.856, 3.777.404 y
5 3.476.829; la Patente Francesa N^o 1.457.763; la Patente
Japonesa N^o 7.127.866; y la Patente Holandesa N^o
6.603.376.

El objeto de la solicitud está dirigido parti
cularmente a mezclas de dos componentes en las que un
10 componente es un poliestireno y un componente es un co-
polímero de bloque ABA graduados de estireno-butadieno-
estireno. De las referencias citadas anteriormente, una
de las más pertinentes a la materia objeto de esta soli
citud es la Patente de EE.UU. N^o 3.429.951, la cual
15 presenta una mezcla de 75 partes en peso de poliestire-
no con 25 partes en peso de un copolímero de bloque AB
que contiene 25 por ciento en peso de estireno polimeri
zado y 75 por ciento en peso de butadieno polimerizado,
conteniendo la combinación alrededor de 81 por ciento
20 en peso de estireno, tanto en forma de homopolímero co-
mo de copolímero. Esta referencia enseña la necesidad
de un curado con peróxido para lograr las propiedades
deseadas. No se indican las propiedades ni la utilidad
de la combinación libre de peróxido. No existe interés
25 en cuanto al tamaño de partículas del polímero cauchoide

12.6.72

403021



ni existe ninguna indicación de criticidad respecto a la estructura del copolímero de bloque.

Otra referencia de observación es la Patente de la Gran Bretaña N^o 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 de bloque AB ó ABA, en que el bloque B es 60 a 98 por ciento en peso del copolímero, por lo menos 75 por ciento del bloque B está 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 hay referencia respecto al tamaño de partículas de la fase dispersa.

Otra composición de poliestireno de elevada resistencia al choque descrita en la Patente Francesa N^o 1.457.763 es una mezcla de 97 a 70 por ciento en peso de poliestireno y de 3 a 30 por ciento en peso de un copolímero de estireno-butadieno que puede ser al azar, de bloque puro o de bloque graduado. Sin embargo, no hay referencia al tamaño de partículas de la fase dispersa.

El principal objeto de esta invención es proporcionar un nuevo compuesto vinil-aromático que tenga elevada resistencia al choque juntamente con un buen balance de otras propiedades físicas. Otro objeto es

403021

17



proporcionar una nueva mezcla de uno o más homopolímeros
vinil-aromáticos con un tipo particular de copolímero de
bloque. Otro objeto es proporcionar una mezcla nueva tal
que pueda prepararse por mezclado de los productos fundi
5 dos, así como en emulsión, disolución o suspensión masi
va, sin pérdida de las propiedades deseadas. Estos obje
tivos, así como otros que resultan evidentes de esta
descripción, son logrados por esta invención.

Esta invención consiste esencialmente en mez-
10 clas de ciertos polímeros de hidrocarburos aromáticos
monocíclicos monovinil-sustituídos, tales como el esti-
reno, con ciertos copolímeros de bloque graduados de
configuración ABA, en donde cada segmento A es un bloque
de poliestireno y cada segmento B es un bloque de poli-
15 butadieno. Estas mezclas pueden prepararse satisfactoria
mente por mezclado en disolución, por mezclado en molli-
nos, por mezclado en mezcladores de alta cizalla como
en un mezclador de Banbury, por moldeo por extrusión y/o
inyección con suficiente cuidado para mezclar a fondo
20 los componentes.

Las mezclas de esta invención proporcionan me
joras en algunas propiedades físicas de la fase continua
tipo poliestireno sin una reducción significativa en las
otras propiedades físicas. No obstante, esta mejora en
25 propiedades depende ampliamente del tamaño de partículas

403021

-7



de la fase dispersa integrada por partículas aglomeradas o micelas del copolímero de bloque ABA graduados. Las micelas más eficaces deben tener cada una una dimensión máxima 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 de bloques ABA graduados antes de la incorporación al polímero tipo estireno son de importancia solamente respecto del grado en que afectan al tamaño de micelas en la mezcla acabada, estando también afectado directamente dicho tamaño por la cantidad de cizalla sobre el sistema durante el mezclado.

Las mezclas de esta invención son particularmente útiles para el recubrimiento con poliestireno de elevada resistencia al choque como se utiliza, por ejemplo, en los interiores de refrigeradores.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Se produce poliestireno de elevada resistencia al choque, con un balance excelente de propiedades, mezclando poliestirenos con copolímeros de bloque ABA graduados en que A representa estireno polimerizado y B representa butadieno polimerizado, y la proporción en peso



de A a B se extiende desde 35:65 a 50:50.

Los polímeros de tipo estireno empleados como matrices en las mezclas de esta invención son preferentemente homopolímeros de estireno, pero estos polímeros pueden ser copolímeros de estireno con alfa-metil-estireno o monómeros vinil-arílicos, o copolímeros que contienen como mínimo alrededor de 90 por ciento en peso de tales monómeros vinil-arílicos, preferentemente vinil-arilo monocíclico que contiene como mínimo 35 por ciento en peso de estireno copolimerizado. Los dos polímeros de tipo estireno pueden contener también no más de, aproximadamente, 10 por ciento en peso total de otros compuestos copolimerizados etilénicamente insaturados, tales como ésteres de vinilo en el orden de acetato de vinilo; compuestos acrílicos tales como los ácidos acrílico y metacrílico; ésteres, amidas y nitrilos en el orden de metacrilato de metilo, acrilato de etilo, fumaronitrilo y acrílonitrilo; compuestos cíclicos insaturados tales como los cloroestirenos nucleares, el vinil-naftaleno, el vinil-carbazol y el acenaftileno; y compuestos insaturados conjugados, tales como butadieno, isopreno, cloropreno, 2,3-diclorobutadieno, pipénileno y semejantes. En forma masiva, estas re-

25

24-8-72

- 8 -

403021

17



5 sinas se preparan comúnmente calentando el estireno y cualquier comonomero a temperaturas en el margen de 100° C a 200° C, con aplicación de presión si fuese necesario para confinar los monómeros. También puede llevarse a ca
bo la polimerización a temperaturas inferiores por la adición de catalizadores peróxídicos que generan radica
les libres, tales como peróxido de benzofl, peróxido de acetilo, peróxido de di-t-butilo y semejantes. La po
limerización también puede ser llevada a cabo en emul
10 sión, dando por resultado generalmente un látex de poli
estireno, que puede o coagularse para producir el poli
estireno sólido pulverulento, o emplearse como tal para
mezclar con el otro constituyente en forma de un látex.

15 La variable más importante del constituyente de poliestireno es su peso molecular. El polímero vinil-
-aromático o plástico debe tener un peso molecular medio
numérico entre 50.000 y 500.000 aproximadamente, con pre
ferencia en el margen de 100.000 a 300.000.

20 Los copolímeros de bloque ABA graduados que pueden emplearse en las mezclas de esta invención son
tales que A representa estireno polimerizado y B repre
senta butadieno polimerizado.

25 Los copolímeros de bloque ABA graduados difie
ren de los copolímeros de bloque ABA puros del mismo pe
so molecular en que parte del monómero A, generalmente

403021



alrededor de 20 por ciento en peso del monómero A total, está incluido en el bloque B, en tanto que parte del monómero B aparece en los bloques A. Una manifestación de este hecho es la diferencia en temperaturas de transición vítrea entre los copolímeros de bloque puros y los copolímeros de bloque graduados de esencialmente el mismo peso molecular. Para los copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno, los copolímeros de bloque puros muestran generalmente una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -150°C para el bloque de polibutadieno B y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente de 105°C para los bloques de poliestireno A, en tanto que los correspondientes copolímeros de bloque graduados muestran una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -85°C para el bloque de polibutadieno graduado y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 88°C para los bloques de poliestireno graduados. Por lo tanto, para los copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno útiles en esta invención las dos temperaturas principales de transición vítrea deben estar por encima de -90°C aproximadamente y por debajo 90°C aproximadamente .

Otra manifestación de la diferencia entre los correspondientes copolímeros de bloque puros y graduados es el hecho de que los bloques principales o mayores A

403021

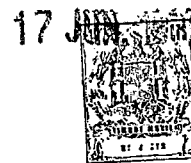


en los copolímeros de bloque graduados deben tener pesos moleculares entre 25 y 50 por ciento del peso molecular calculado de la fase continua de poliestireno. Sin embargo, a causa del monómero de estireno que está combinado en el bloque de principalmente polibutadieno, el peso molecular calculado de poliestireno de los bloques de poliestireno en el copolímero de bloques graduados está más próximo a 30 - 70 por ciento del peso molecular calculado de la fase continua de poliestireno. Por lo tanto, con una fase continua de poliestireno que tiene un peso molecular medio de 120.000, cada bloque graduado A en el copolímero de bloques debe tener un peso molecular calculado de 36.000 a 84.000 y mostrará bloques principales que tienen pesos moleculares reales en el margen de, aproximadamente, 30.000 a 60.000. Para los copolímeros de bloque graduados que tienen proporciones A:B entre 45:55 y 60:40, los pesos moleculares totales calculados pueden extenderse desde 120.000 aproximadamente hasta 375.000 aproximadamente. Ne obstante, se ha encontrado que el copolímero de bloque graduado debe tener un peso molecular medio en el margen de 150.000 a 500.000, preferentemente alrededor de 200.000 a 300.000, en las composiciones de esta invención.

Los tamaños de partículas iniciales de los copolímeros de bloque ABA graduados no son particularmente

12.6.72

403021



críticos por sí mismos. De interés primario es el tamaño de partículas de las micelas formadas por la aglomeración de las partículas de los copolímeros de bloque. A fin de alcanzar el balance óptimo de propiedades en las mezclas acabadas de esta invención, con especial énfasis sobre la resistencia al choque, es necesario que las definidas y reivindicadas micelas en las mezclas acabadas de esta invención tengan, cada una, una dimensión máxima en el margen de 0,2 a 5 micras, preferentemente de 0,2 a 1 micra. Una pequeña cantidad de las micelas en cualquier mezcla acabada pueden tener partículas fuera del margen definido, pero las micelas que tienen tamaños de partículas por debajo del margen definido no mejoran significativamente las propiedades físicas de la mezcla en comparación con el poliestireno sólo, y las micelas que tienen tamaños de partículas por encima del margen definido tienden a tener un efecto adverso sobre la textura superficial de las mezclas cuando se forman en vacío, por ejemplo, aunque hay cierta mejora evidente en las propiedades físicas de la mezcla en comparación con la fase de poliestireno solamente.

La preparación de copolímeros de bloque graduados ABA es bien conocida, como se muestra en la Patente de EE.UU. Nº 3.287.333 y también se ilustra en el EJEMPLO I más adelante. Los disolventes preferidos para ta-

403021

17 JUN 1952



les preparaciones son hexano y ciclohexano.

Debe observarse que las condiciones del proceso tienen un gran efecto sobre los pesos moleculares de todos los componentes y sobre el tamaño de partículas de los componentes dispersos. La mezcla con alta cizalla tiende a romper las moléculas y cualesquiera partículas. Para los fines 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 tamaños de partículas de mayor importancia se aplican a los componentes de micelas del producto mezclado final. Sin embargo, los márgenes fueron determinados por la preparación de mezclas mediante técnicas de mezclado de comparativamente baja cizalla o sin cizalla. El tamaño de micelas fué determinado ópticamente.

Las mezclas de polímeros de esta invención constan esencialmente de polímeros de tipo estireno, según se han descrito anteriormente, en cantidades superiores al 50 por ciento en peso de la mezcla total, preferentemente como mínimo alrededor de 65 por ciento en peso de la mezcla total, y no superiores al 90 por ciento en peso, aproximadamente, de la mezcla total. Los copolímeros de bloque ABA se emplean en las mezclas de esta invención en cantidades inferiores al 50 por ciento



en peso, y por lo menos alrededor de 10 por ciento en peso, de la mezcla total, preferentemente no más de 35 por ciento en peso aproximadamente.

Combinaciones particulares de los componentes de estas mezclas dentro del margen pueden dar una combinación particular de las propiedades que son deseadas. El contenido vinil-aromático, por ejemplo de estireno, en una mezcla dada, tanto en forma de homopolímero como de copolímero, puede estar en el margen de 75 a 94 por ciento en peso de la mezcla total, para alcanzar propiedades por lo menos tan buenas como las propiedades de los estirenos de "elevada resistencia al choque" conocidos actualmente, pero el contenido vinil-aromático total debe ser de, aproximadamente, 80 a, aproximadamente, 85 por ciento en peso a fin de alcanzar un balance óptimo de propiedades tales como características de resistencia al choque, de flexión y de distorsión térmica.

De particular interés son las mezclas de poli-estireno o polímeros de estireno que contienen por lo menos alrededor de 90 por ciento en peso de estireno polimerizado con copolímeros de bloques ABA graduados, según se han descrito anteriormente, en los cuales los monómeros empleados son estireno y butadieno. Tales mezclas pueden prepararse mezclando los productos fundidos bajo tensión de cizalla sin una disminución significati

403021



va de las propiedades físicas respecto de las mezclas similares preparadas en disolución.

Las mezclas de esta invención pueden ser preparadas por cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los dados como ejemplos mediante las referencias de patentes citadas anteriormente. Si bien el así llamado método de suspensión masiva es aceptado actualmente como uno de los mejores métodos de mezclado en la técnica, se ha comprobado que el mezclado de los productos fundidos bajo cizalla como en mezcladores Banbury, en molinos y/o en equipos de extrusión es por lo menos igual de útil para las mezclas de esta invención.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de los mejores métodos conocidos actualmente y de los métodos alternativos para preparar las composiciones de esta invención, y no están dirigidos a limitar esta invención, que se describe adecuadamente en las reivindicaciones. A menos que se advierta de otro modo, todas las medidas cuantitativas son en peso.

EJEMPLO I

El copolímero de bloque M empleado en este ejemplo fué un copolímero de bloque ABA graduado, en el cual A representa una porción de estireno polimeriza

403021

17 J



do, ascendiendo el estireno polimerizado total al 50 por ciento en peso del copolímero de bloque, y B representa una porción de butadieno polimerizado que asciende a un total de 50 por ciento en peso del copolímero de bloque.

5 El copolímero de bloque del ensayo fué preparado en una disolución agitada de benceno, habiendo presente en todo momento suficiente benceno para dar una disolución que no contenía más de 10 por ciento en peso de sólidos. El monómero de estireno se disolvió en benceno a temperatura ambiente. Se añadió sec-butil-litio lentamente

10 hasta que el primer indicio de color amarillo pálido indicó que todas las impurezas habían reaccionado y no interferirían con la polimerización subsiguiente. Luego se añadió suficiente butadieno para dar la proporción en peso deseada de 50/50 de estireno/butadieno. De nuevo se

15 añadió sec-butil-litio, esta vez en una cantidad calculada para reaccionar con cualesquiera impurezas adicionales sin producir polimerización. A continuación se añadió una cantidad catalítica de catalizador dilitiopoliisopreno de bajo peso molecular, y la mezcla se calentó

20 a 50° C para producir un copolímero vivo de bloque ABA graduados que tenía un peso molecular medio numérico de aproximadamente 250.000 y contenía una porción central rica en butadieno y porciones terminales ricas en poli

25 estireno. El copolímero vivo fué desactivado o amortiguado

12.6.72

403021



do por la adición de isopropanol hasta que la disolución
llegó a ser incolora. Se añadió un antioxidante (2,6-di-
-t-butil-para-cresol) como una disolución en isopropanol
de 0,01 gramo del antioxidante por mililitro de isopro-
5 panol, de manera que había alrededor de 1 por ciento de
antioxidante basado en el peso inicial del butadieno.

El método actualmente preferido para preparar
un copolímero de bloque graduado tal como el copolímero
M implica la utilización de n-hexano en lugar de bence-
10 no, estando presente en todo momento suficiente n-hexano
para dar una disolución que contiene alrededor de 15 por
ciento en peso de sólidos. El monómero de estireno y su
ficiente butadieno para dar la deseada proporción en pe
so estireno/butadieno, por ejemplo, 50/50, se disuelven
15 en n-hexano a temperatura ambiente y se calientan a 65,5^o C.
Una disolución al 1 por ciento de n-butillitio en n-he
xano es añadida luego lentamente a 65,5^o C hasta que hay
un ligero incremento exotérmico indicando que todas las
impurezas han reaccionado y no interferirán con la sub-
20 siguiente polimerización. Se añade el catalizador de di
litiopoliisopreno como anteriormente y se calienta el
sistema a 65,5^o C para producir el deseado copolímero
de bloque ABA graduado que tiene un peso molecular medio
numérico por lo general en el margen de 225.000 a 250.000,
25 aproximadamente. Se desactiva el polímero y se añade el

12.6.72



antioxidante como anteriormente.

La disolución de copolímero de bloque ABA gra
duados puede ser empleada para el mezclado en disolución,
o los disolventes pueden ser eliminados dejando el copo
5 límero de bloque ABA graduado como un grupo fino para
moler, mezclar u otro procedimiento de mezclado en esta
de sólido.

El copolímero de bloque M, en disolución ben-
cénica a 30° C, se mezcló en disolución con un poliesti
10 reno comercial, que tenía un peso molecular medio numé-
rico de 120.000, en cantidades para dar una mezcla que
contenía 60 por ciento en peso de poliestireno puro y
40 por ciento en peso de copolímero de bloque M. El co-
polímero de bloque formó micelas que tenían dimensiones
15 máximas, primariamente diámetros, entre 0,2 y 5 micras.
El contenido total en estireno de la polimezcla fué de
80 por ciento en peso. La mezcla de polímeros se aisla
mejor añadiendo la disolución bencénica a isopropanol
agitado. Tiene lugar la precipitación de la mezcla de
20 polímeros. El grumo blanco de polímeros resultante se
seca luego en una estufa de vacío a 50° C hasta peso cons-
tante.

Se prepararon muestras de ensayo de la mezola
de polímeros colocando el grumo de polímeros entre dos
25 placas recubiertas con politetrafluoretileno y calentan

403021

17



do a 188° C, durante un minuto, para cambiar el grumo de polímeros en un disco fundido, el cual se cortó en tiras y se moldeó por compresión a 188° C, durante diez minutos a 1.406,2 kg/cm² sobre un pistón de 10,16 cm, en 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 de las barras de ensayo y se emplearon en un número de ensayos que comprende la determinación del módulo de flexión por el método de ensayos físicos ASTM 2418, la determinación de la resistencia al choque con entalla Izod, y la determinación de la temperatura (° C) de distorsión térmica cuando las muestras de ensayo se habían curvado 0,56 grados sexagesimales y 3,4 grados sexagesimales para una carga aplicada de 18,5 kg/cm².

Las muestras de ensayo mostraron un módulo de flexión de 14.343,2 kg/cm², una resistencia al choque con entalla Izod de 52,8 kilográmetros/metro de entalla, una deflexión de 0,56° sexag. a 81° C y una deflexión de 3,4° sexag. a 94° C. Por comparación, muestras de ensayo 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 15.960,4 y 26.858,4 kg/cm² respectivamente, resistencias al choque con entalla Izod de 8,7 y 6,3 kilográmetros/metro de entalla respectiva-

12.6.72



mente, deflexiones de 0,56° sexag. a 79° C y 75° C respectivamente, y deflexiones de 3,4° sexag. a 88° C y 84° C respectivamente.

5

EJEMPLO II

Se preparó una mezcla de polímeros de acuerdo con el método del Ejemplo I, excepto que la mezcla final contenía 70 por ciento en peso del poliestireno puro y 30 por ciento en peso del copolímero de bloque M, resultando un contenido total de estireno en la mezcla de polímeros de 85 por ciento en peso. Nuevamente, el copolímero de bloque formó micelas que tenían dimensiones máximas, primariamente diámetros, entre 0,2 y 5 micras.

Las muestras de ensayo de esta mezcla, preparadas y ensayadas según los métodos descritos en el Ejemplo I, mostraron un módulo de flexión de 18.069,7 kg/cm², una resistencia al choque con entalla Izod de 16,3 kilogramos/metro de entalla, una deflexión de 0,56° sexag. a 90° C y una deflexión de 3,4° sexag. a 99° C.

20

EJEMPLO III

Copolímeros de bloque graduados N y P pueden ser preparados del mismo modo que el copolímero de bloque M en el Ejemplo I, excepto que las proporciones en pa

403021

17 JUN 1965



so de estireno a butadieno son 40/60 y 35/65 respectivamente, en lugar de 50/50. Los pesos moleculares de los copolímeros de bloque N y P estuvieron comprendidos en el margen de los pesos moleculares medios numéricos de
5 160.000 a 285.000.

Se prepararon mezclas de polímeros, conforme al método descrito en el Ejemplo I, que contenían el poliestireno puro del Ejemplo I y los copolímeros de bloque N y P en cantidades para dar contenidos totales de
10 estireno en las mezclas de polímeros de 80 y 85 por ciento en peso. En cada caso, el copolímero de bloque formó micelas que tenían dimensiones máximas, primariamente diámetros, en el margen de 0,2 a 5 micras.

Las muestras de ensayo de estas mezclas, preparadas y ensayadas conforme a los métodos descritos en el
15 Ejemplo I, mostraron las propiedades indicadas a continuación:

TABLA

Mezcla	III-A	III-B	III-C	III-D
20 Copolímeros de bloque	N	N	P	P
Porcentaje en peso de				
Poliestireno	66,7	75,0	69,2	76,9
Copolímero de bloque	33,3	25,0	30,8	23,1
Módulo de flexión				
25 (kg/cm ²)	13.921,4	18.491,5	13.596,8	20.249,3

12.6.72

- 21 -

403021

17



	Resistencia al choque con entalla Izod (kilogrametros/metro de entalla)	49,5	38,1	47,3	36,4
5	Temperatura de distorsión térmica (°C)				
	0,56° sexag.	84	87	83	92
	3,4° sexag.	95	96	95	100

EJEMPLO IV

10 Se prepararon mezclas de polímeros IV-A y IV-B del mismo modo que las mezclas III-B y III-D, respectivamente, del Ejemplo III, conforme al método descrito en el Ejemplo I, excepto que los respectivos contenidos totales en estireno fueron 88 y 87, por ciento en peso, respectivamente.

15 Nuevamente, los copolímeros de bloque formaron micelas que tenían dimensiones máximas, principalmente diámetros, en el margen de 0,2 a 5 micras. Las muestras de ensayo de estas mezclas de polímeros, preparadas y ensayadas de acuerdo con los métodos descritos en el

20 Ejemplo I, mostraron respectivamente, módulos de flexión de 20.952,4 kg/cm² y 20.741,4 kg/cm², resistencias al choque con entalla Izod de 30,6 y 32,6 kilogrametros/metro de entalla, deflexiones de 0,56° sexag. a 82°C y 83°C, y deflexiones de 3,4° sexag. a 93 °C y 94 °C.

25

12.5.72

403021



EJEMPLO V

Cuando las mezclas de polímeros semejantes a las mezclas III-B y III-D anteriores se preparan mezclando en molino los componentes durante 10 minutos, a 5 163°C, en ausencia de disolvente, las muestras de ensayo de las mezclas resultantes, preparadas y ensayadas de acuerdo con los métodos descritos en el Ejemplo I, muestran, de manera similar, un excelente balance de propiedades.

10

EJEMPLO VI

Dos mezclas comprendidas en el alcance de esta invención fueron preparadas y comparadas con un poliestireno comercial de módulo elevado.

15

Las muestras VI-A y VI-B fueron mezclas, preparadas en un mezclador de Banbury, de un poliestireno comercial, que tenía un peso molecular medio numérico de 104.000, y de un copolímero de bloque graduado S preparado empleando el método, actualmente preferido, descrito en el Ejemplo I, excepto que la proporción en peso de estireno a butadieno fué 40/60 y el peso molecular medio numérico fué alrededor de 280.000. Estas mezclas fueron preparadas en un mezclador de Banbury, durante 6 minutos, a una temperatura de vertido de 221°C. En cada 20 caso, el copolímero de bloque formó micelas que tenían 25

12.6.72

403021

17 JUN



dimensiones máximas, primariamente diámetros, en el margen de 0,2 a 5 micras. La muestra VI-C fué un estireno comercial especial preparado mediante la polimerización masiva de radicales libres de estireno en contacto con polibutadieno, que dió como resultado un sistema de co polímeros injertados.

Las muestras VI-A y VI-B se tomaron del mezclador de Banbury, se laminaron justamente el tiempo suficiente para formar planchas, las cuales se granularon y se moldearon por inyección para formar las muestras de ensayo descritas. La muestra VI-C también se moldeó por inyección para formar las muestras de ensayo descritas. Las muestras descritas se ensayaron luego en cuanto a propiedades físicas, que comprendieron: la determinación de las resistencias al choque con entalla Izod (Método A) a 22,8°C, -28,9°C y -40°C; la determinación de los módulos de flexión por el Método de Ensayo ASTM D-790-66 (2,5 mm por minuto) a 71,1°C, 22,8°C y -40°C; y la determinación, por el Método de Ensayo ASTM D-648-56, de la temperatura de distorsión por el calor cuando las muestras de ensayo se habían curvado 0,56° sexag., tanto sin recocer como después de un recocido durante 2 horas a 73,9°C.

25

12.6.72

403021

17

TABLA

Muestra	VI-A	VI-B	VI-C
Porcentaje en peso de			
5	Poliestireno	75	87
	Copolímeros de bloque	25	13
Resistencia al choque con entalla Izod (kilogrametros/metro de entalla)			
10	a 22,8°C	25,0	6,5
	-28,9°C	8,2	3,8
	-40 °C	3,8	2,7
Módulo de flexión (kg/cm ²)			
15	a 71,1°C	14.624,5	19.264,9
	22,8°C	19.405,5	25.592,8
	-40 °C		27.280,3
Temperatura de distorsión térmica (°C)			
	Sin recocer	87,2	87,8
20	Recocido	92,8	85

Se obtienen los mismos resultados, aproximadamente, para las muestras VI-A y VI-B cuando ellas se preparan en un mezclador de Banbury durante períodos de unos 4 minutos a unos 10 minutos.



Los compuestos de esta invención son de particular interés a causa de sus excelentes propiedades a bajas temperaturas, así como a temperaturas ambiente. Por ejemplo, las mezclas de polímeros de esta invención tienen excelentes resistencias al choque con entalla IZOD incluso a $-17,8^{\circ}\text{C}$ y -40°C . En efecto, las resistencias al choque con entalla IZOD de las mezclas de polímeros preferidas de esta invención a -40°C son tan buenas o mejores que las resistencias al choque a temperatura ambiente del poliestireno de "elevada resistencia al choque" asequible comercialmente. En general, se ha encontrado que, para las mezclas de polímeros preferidas de esta invención, las resistencias al choque a $-17,8^{\circ}\text{C}$ y -40°C son alrededor de un medio y alrededor de un tercio, respectivamente, de las resistencias al choque a temperatura ambiente.

Aditivos diversos, tales como pigmentos, pueden ser incluidos en las mezclas de esta invención.

Las composiciones de esta invención, del mismo modo que los poliestirenos de "elevada resistencia al choque" previamente conocidos, son de particular aplicación para juguetes y revestimientos de refrigeradores, pero también pueden ser mezclados posteriormente con otros materiales, tales como homopolímeros de óxido de fenileno y copolímeros de óxido de fenileno con otros

403021



comonómeros, para mejorar las características de trata-
miento, las resistencias al choque y similares de es-
tos otros materiales. Típicos sistemas de óxido de po-
lifénilo se muestran en las Patentes de EE.UU. Nos.
5 3.134.753, 3.306.875 y 3.382.212, y en la Memoria Des-
criptiva Británica Nº 930.993.

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 hacer resinas que tie-
nen excelentes resistencias al choque, módulos de fle-
xión y características de distorsión por el calor, par-
ticularmente a temperaturas bajas, el cual comprende el
mezclado de una mezcla que consta esencialmente de: (A)
25 una matriz de polímeros preparada de por lo menos 90

24-8-72

MGE

403021



5 por ciento en peso de monómeros arílicos monocíclicos monovinílicos, siendo cualesquiera otros monómeros otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, teniendo dichos polímeros un peso molecular medio numérico de, aproximadamente, 50.000 a 500.000; y (B) copolímeros de bloque graduados del tipo ABA en que cada A representa estireno polimerizado y cada B representa butadieno polimerizado, variando la proporción en peso de A total a B desde 50:50 a 35:65, siendo el peso molecular medio numérico de dichos copolímeros de bloque como mínimo 150.000, teniendo dichos copolímeros de 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 monovinil-arilmonocíclicas totales en los componentes (A) y (B) de 75 a 94 por ciento en peso de las unidades totales en dichos componentes.

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

25 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la mezcla se prepara por calentamiento

24-8-72

MG

403021



a una temperatura de por lo menos 154,4°C.

5 4.- Un método de acuerdo con la reivin-
dicación 1, en que los polímeros en el componente (A)
tienen un peso molecular medio numérico de 100.000 a
300.000, y los copolímeros en el componente (B) tienen
un peso molecular medio numérico de 200.000 a 300.000.

10 5.- Un método de acuerdo con la reivin-
dicación 4, en que el peso molecular medio de los blo-
ques A en los copolímeros del componente (B) está com-
prendido entre 25 y 50 por ciento del peso molecular
medio calculado de los polímeros en el componente (A).

6.- Un método de acuerdo con la reivin-
dicación 5, en que el componente (A) consta esencial-
mente de poliestireno.

15 7.- Un método de acuerdo con la reivin-
dicación 6, 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.

20 8.- Un método para hacer resinas que tie-
nen excelentes resistencias al choque, módulos de fle-
xión y características de distorsión por el calor.

25

ante

24-8-72

403021

24 SET. 1972



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

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

5

Madrid, 24 SET. 1972

P.A.

10

Alberio de Vizaburu
Por Foma

15

20

mlc

25

RMM
24-8-72