

PATENTE DE INVENCION

=====

FA 1293-A.



438474

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIESTIRENO
DE ALTO IMPACTO.

=====

Solicitante: ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, residente en No. 25-1, 1-chome, Dojimahama-dori, Kitaku, Osaka, Japón.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para producir una composición de polietileno de elevada resistencia al impacto, superior en cuanto a propiedades de alto impacto y apariencia.

5

Con el fin de mejorar la fragilidad de polímeros



de estireno, los poliestirenos de alto impacto se han producido, hasta el presente, según un procedimiento en el cual se polimeriza en estireno de caucho sin vulcanizar o según otro procedimiento en el cual el polímero de estireno se mezcla
5 mecanicamente con caucho sin vulcanizar. De todos ellos, los poliestirenos de alto impacto obtenidos según la polimerización en masa o en masa-suspensión de una solución en estireno de caucho sin vulcanizar, son particularmente superiores en propiedades de alto impacto. En tales casos, como caucho sin
10 vulcanizar a utilizar como agente resiliente en una composición de poliestireno, se puede mencionar un caucho de polimerización en emulsión (o caucho de polímero en emulsión), un caucho de polimerización en solución (caucho de polímero en solución) que se obtiene utilizando un catalizador a base de litio en la polimerización, etc. El caucho de polimerización en
15 solución tiene una característica puesto que el tono de color de la composición de poliestireno resultante se mejora notablemente en comparación con el caucho de polimerización en emulsión, siendo la resistencia al impacto superior a bajas
20 temperaturas.

Particularmente, la composición de poliestireno en la cual, como agente resiliente, se usa un llamado polibutadieno de polimerización en solución, de bajo contenido cis, tal como los obtenidos por la polimerización efectuada usando
25 un catalizador a base de litio para proporcionar productos que tienen de 25 a 45 % de enlaces cis-1,4, 20 % o menos de enlaces 1,2-vinilo y el resto de enlaces trans-1,4, resulta particularmente superior en cuanto a propiedades de alto impacto a bajas temperaturas.

30 Sin embargo, existen ciertos inconvenientes en la



5 producción de composiciones de poliestireno de alto impacto, efectuada usando un polibutadieno de polimerización en emulsión como agente resiliente. En especial, y teniendo en cuenta la necesidad limitativa del peso molecular del polibutadieno de polimerización en solución, usado para impartir resiliencia a la composición, debe utilizarse un tipo de caucho que muestre una elevada viscosidad en solución cuando se disuelve en estireno, pero esto es desventajoso para la agitación y transporte en el momento de la producción comercial. Por otra parte, en la etapa de fase continua de solución de estireno de caucho, durante el tiempo de polimerización de estireno, se presenta ya una excesiva reacción de reticulación. Sobre la pared del recipiente de reacción, conductos de transmisión de calor, agitador o similares, puede formarse un material en forma de gel debido al polibutadieno de polimerización en solución, mezclándose dicho material con el poliestireno para formar un gel visible (ojo de pez). De este modo, se presentan propiedades indeseables, particularmente un problema de reducción en el valor comercial del producto, en el caso de que se extraiga un producto para formar un material laminar delgado.

10

15

20

Además, las composiciones de poliestireno de alto impacto producidas usando un polibutadieno de polimerización en solución como agente resiliente, poseen los siguientes inconvenientes en cuanto a propiedades físicas. Especialmente, y debido a la gran diferencia entre los índices de refracción de caucho y poliestireno, los productos llegan a ser más blancos y más difíciles de colorear con materiales colorantes, formando por otra parte una línea de soldadura demasiado evidente, en comparación con SBR.

25

30



Particularmente en el caso de artículos conformados en forma laminar, se debe observar que su rigidez es inferior a la del caso de SBR.

De este modo, se han efectuado ciertos inventos para producir composiciones de poliestireno, de alto impacto, equilibradas, al objeto de salvar los diversos inconvenientes antes mencionados que surgen cuando se utiliza como agente resiliente un polibutadieno de polimerización en solución.

Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa No. 15.017/71, se describe que una composición de poliestireno de alto impacto, obtenida usando como agente resiliente un SBR de polimerización en solución de un copolímero al azar consistente en estireno y 1,3-butadieno y que tiene un contenido en estireno de 15-30 % en peso y una microestructura de butadieno, que consiste en 25-45 % de enlaces cis-1,4, 5-25 % de enlaces 1,2-vinílicos y el resto de enlaces trans-1,4, posee una resistencia a la tracción superior, una mejor procesabilidad que las composiciones obtenidas usando un polibutadieno de polimerización en solución y resulta adecuada particularmente para formar productos profundos.

En adición, en la publicación de patente japonesa No. 1374/72, se describe que, entre los copolímeros al azar de 1,3-butadieno y estireno que tienen un contenido en estireno de 15-30 % en peso, aquellos copolímeros que tienen una viscosidad Mooney de 60 - 150 y un índice de relajación (tiempo de orientación) de 7 a 200 segundos, según mide con un viscosímetro Mooney, cuando se usan como agente resiliente, proporcionan una composición de poliestireno de alto impacto capaz de producir artículos conformados que son superiores en brillo y apariencia y de mayor resistencia en la



línea de soldadura de productos moldeados por inyección, en comparación con las composiciones obtenidas usando un poli-butadieno de polimerización en solución, siendo también superior en cuanto a la procesabilidad.

5

Sin embargo, y recientemente, diversos tipos de artículos conformados preparados a partir de una composición de poliestireno de alto impacto, se han utilizado frecuentemente a temperaturas extremadamente bajas, inferiores a -40°C en el campo de la confitería o productos alimenticios recuperados.

10

15

Sin embargo, prácticamente es imposible que las composiciones de poliestireno, preparadas usando un tipo de SBR de polimerización en solución, que se describen en las citadas patentes, retengan las propiedades de alto impacto a dichas temperaturas bajas. De este modo, y según se encuentra el estado de la técnica, las composiciones de poliestireno de alto impacto que han de utilizarse a temperaturas bajas, incluso las de SBR de polimerización en solución, no pueden utilizarse prácticamente como agente resiliente, ni que decir tiene el SBR de polimerización en emulsión.

20

25

Como resultado de grandes estudios llevados a cabo al objeto de mejorar las propiedades de alto impacto a baja temperatura, antes citadas, sin deteriorar la ventaja de la composición de poliestireno de alto impacto en la cual se usa un SBR de polimerización en solución, se ha descubierto que una composición de poliestireno de alto impacto como a continuación se indicará, satisface el objeto antes mencionado. Dicha composición de poliestireno de alto impacto se prepara mediante una polimerización radicalar de una mezcla consistente en:

30



(1) 2 - 20 % en peso de un SBR de polimerización en solución de un copolímero al azar obtenido por polimerización en solución de butadieno y estireno en presencia de un catalizador a base de litio y que tiene un contenido en estireno continua y gradualmente reducido a lo largo de la cadena polimérica (siendo el contenido en estireno de dicho copolímero al azar del orden de 3 - 10 % en peso y siendo el contenido en butadieno en el mismo del orden de 90 - 97 % en peso; constituyendo la proporción de enlaces 1,2-vinílicos en la porción de butadieno un 20 % o menos; siendo el contenido en estireno en bloque del 20 % o menos en peso del contenido total en estireno; y cuando la cadena polimérica (A-B) se divide en dos porciones A y B de igual peso molecular, la porción A tiene un contenido en estireno de 1,5 a 2 veces el contenido medio en estireno del copolímero total, teniendo la porción B un contenido en estireno de 0,5 o menos el contenido medio en estireno de copolímero total), y

(2) 80 - 98 % en peso de estireno,

efectuándose dicha polimerización según la polimerización en masa o según la polimerización en masa y suspensión según este orden.

El agente resiliente usado en la composición de la presente invención será denominado a continuación como "SBR de polimerización en solución de tipo de copolímero al azar gradualmente reducido". Dicho término "gradualmente reducido" puede también relacionarse como "acilado".

La composición de poliestireno de alto impacto de la presente invención

(1) es superior en cuanto a las propiedades de alto impacto a bajas temperaturas inferiores a -40°C , y casi



igual en otras propiedades físicas, en comparación con un
de polimerización en solución de un tipo de copolímero al
azar, y

5 (2) posee mejor resistencia a la tracción y rigidez,
es decir el llamado "nervio" y, por otro lado, sus propieda-
des de alto impacto son casi iguales a temperatura ambiente
y a bajas temperaturas, en comparación con aquella composi-
ción en donde se usa un polibutadieno de polimerización en
solución. Además, el SBR de polimerización en solución de co-
10 polímero al azar gradualmente reducido, de la presente inven-
ción, proporciona un tamaño de partícula de caucho dispersado
que imparte una tenacidad superior incluso cuando la viscosi-
dad en el momento de la disolución en estireno es baja y
también es pequeña la formación de gel visible durante la
15 polimerización de estireno, en comparación con el polibuta-
dieno de polimerización en solución.

Es preferible que el contenido en estireno de SBR
de polimerización en solución de copolímero al azar gradual-
mente reducido (consistente en butadieno y estireno), sea
20 del orden de 3 - 10 % en peso. Si el contenido en estireno
es inferior al 3 % en peso, el grado de incremento en la ri-
gidez, es decir el llamado nervio, de la composición, se com-
para ligeramente con el polibutadieno de polimerización en
solución, la viscosidad de la solución de estireno es mayor
25 y se puede formar el gel visible. Si el contenido en estire-
no es superior al 10 % en peso, se reducen las propiedades
características a baja temperatura de la composición y el
efecto resiliente es inferior.

30 Teniendo en cuenta la microestructura del butadie-
no en el SBR de polimerización en solución del copolímero al



azar gradualmente reducido de la presente invención, es preferible que la proporción de enlaces 1,2-vinílicos sea del 20 % o inferior. Si los enlaces 1,2-vinílicos son superiores al 20 %, resulta evidente la reducción de propiedades características a bajas temperaturas del poliestireno de alto impacto resultante.

La mayor característica del SBR de polimerización en solución de copolímero al azar gradualmente reducido de la presente invención, reside en que la proporción de la porción estireno en el polímero se reduce continuamente y se incrementa continuamente la porción butadieno a lo largo de la cadena copolimérica.

En especial, y como antes se ha descrito, en dicho copolímero la proporción de estireno disminuye continuamente estando caracterizada su relación de disminución en que, cuando dicha cadena polimérica (A-B) se divide en dos porciones A y B de peso molecular igual, la porción A tiene un contenido en estireno que es de 1,5 a 2 veces el contenido medio en estireno del copolímero total teniendo la porción restante B un contenido en estireno que es 0,5 o menos el contenido medio en estireno del copolímero total.

Dicho copolímero se denomina aquí como SBR de polimerización en solución de tipo al azar gradualmente reducido y puede decirse que constituye un nuevo copolímero sintetizado con un nuevo concepto hasta el momento desconocido.

La composición de poliestireno obtenida utilizando como agente resiliente un SBR de polimerización en solución de un tipo de copolímero al azar común y uniforme y que tiene una distinta distribución de la composición de estireno en el copolímero a la del SBR de polimerización en solución



del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, es bastante inferior en cuanto a propiedades de alto impacto a baja temperatura, en relación a la composición de poliestireno de la presente invención.

5 Por otro lado, cuando un SBR de polimerización en solución, que tiene una desviación del componente estireno en el copolímero, superior al de SBR de polimerización en solución de tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, empleado como agente resiliente en la presente invención,
10 se usa como agente resiliente, no se puede obtener en absoluto composiciones de poliestireno que tengan propiedades físicas equilibradas, tal y como ocurre en la presente invención. Como ejemplo del SBR de polimerización en emulsión, antes mencionado, que tiene una gran desviación de la composición
15 de estireno, es conocido un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque y del tipo de copolímero gradualmente reducido, pero estos se conocen como polímeros en bloque en los cuales más de la mitad del estireno del copolímero es estireno en bloque, fácilmente distinguibles del
20 SBR de polimerización en solución de tipo de copolímero al azar gradualmente reducido que apenas contiene estireno en bloque.

 La composición de poliestireno obtenida usando como agente resiliente el llamado SBR de polimerización en solución de tipo de copolímero en bloque, que posee una desviación de la composición de estireno superior al del SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido de la presente invención, es superior en cuanto a apariencia, tal como brillo, lustre, etc., en comparación con las composiciones de poliestireno usuales,
25
30



5 pero su propiedad de alto impacto no es siempre superior a la de los productos obtenidos usando un agente resiliente convencional, particularmente polibutadieno de polimerización en solución, SBR al azar de polimerización en solución o similares. Esto es atribuible al hecho de que la compatibilidad del SBR de polimerización en solución de tipo de copolímero en bloque con el poliestireno, es buena y el tamaño de partícula de caucho, dispersado en el poliestireno resiliente, puede llegar a ser pequeño.

10 La proporción de estireno en bloque en el SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, usado como agente resiliente en la presente invención, es con preferencia del 20 % o menos y más preferiblemente del 10 % en peso o menos. Por consiguiente, en el caso de un SBR de polimerización en solución que
15 tiene un contenido en estireno de 10 % en peso, es conveniente que la proporción de estireno en bloque sea del 2 % en peso o menos, preferiblemente 1 % en peso o menos. En el caso de un SBR de polimerización en solución que tiene un
20 contenido en estireno de 3 % en peso, es deseable que la proporción de estireno en bloque sea de 0,6 % en peso o menos, con preferencia 0,3 % en peso o menos.

25 En el caso de una proporción de estireno en bloque superior al 20 % en peso en el estireno del SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido usado como agente resiliente, el tamaño de partícula del caucho dispersado en el poliestireno resiliente, puede llegar a ser más fina lo cual no es preferible para el agente resiliente.

30 Es preferible que el contenido del agente resilien



te en la composición de la presente invención, sea del orden de 2 a 20 % en peso de la cantidad total de la composición. Un contenido inferior al 2 % en peso, no proporciona un incremento sustancial de las propiedades de alto impacto de la composición y un contenido superior al 20 % en peso reduce grandemente la resistencia a la tracción, dureza y procesabilidad de la composición.

Con respecto al método práctico de producción de la composición de polímero de alto impacto de la presente invención, se puede utilizar convenientemente, a escala comercial, la polimerización en masa o las polimerizaciones en masa y suspensión en serie.

En general, en el caso de la polimerización en masa, se disuelve en estireno un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido y en el caso de no existir catalizador se lleva a cabo la polimerización térmica, normalmente a 95-200°C, y en el caso de la polimerización catalítica o polimerización inducida por irradiación, la polimerización se efectúa generalmente a temperaturas inferiores, normalmente a 20-150°C, continuándose la polimerización hasta que se completa prácticamente la polimerización del estireno. En dicha polimerización en masa, se añade un lubricante interno conocido, por ejemplo parafina líquida, en una cantidad de 1-5 partes en peso por 100 partes en peso de composición polímera. Terminada la polimerización, si se incluye una pequeña cantidad de estireno sin reaccionar, normalmente 1-3 % en peso, es preferible eliminar dicho estireno por un método conocido, por ejemplo por eliminación bajo vacío o utilizando un extruder equipado con medios de ventilación para la materia volátil. Si es necesario se lleva



a cabo la agitación durante la polimerización en masa, pero es preferible detener o debilitar la agitación una vez que la proporción de polimerización del estireno a alcanzado un 30 %, o más. Una agitación excesiva produce frecuentemente la resistencia de la composición. Si es necesario, la polimerización se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de un diluyente, tal como tolueno, etilbenceno o similares y, tras completarse la polimerización, se puede eliminar estos diluyentes por calentamiento conjunto con el estireno sin reaccionar.

En adición, las polimerizaciones en masa y suspensión en serie son también útiles en la producción de una composición polimera de alto impacto. Según este proceso, la primera mitad de la reacción se efectua por polimerización en masa y la segunda mitad por polimerización en suspensión. Especialmente, una solución en estireno de un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, de la presente invención, se somete, como en el caso de la polimerización en masa antes mencionada, a una polimerización térmica sin catalizador, polimerización con adición de catalizador, polimerización térmica con adición de catalizador o polimerización inducida por irradiación, para polimerizar estireno parcialmente hasta un grado del 50 % o menos normalmente, en particular 10 a 40 %. Esto constituye la primera mitad de la polimerización en masa. La mezcla parcialmente polimerizada resultante se dispersa, con agitación, en un medio acuoso, en presencia de un estabilizador de la suspensión o de un estabilizador de la suspensión y un surfactante, y a continuación la segunda mitad de la reacción se completa por polimerización en suspensión al igual que en el caso de la polimerización en suspensión antes mencionada.



A continuación, se lleva a cabo un lavado, secado y, si es necesario, nodulación o molienda, para obtener productos prácticamente útiles.

Además de los procesos antes mencionados, se puede obtener una composición polímera de alto impacto, útil, modificando y mejorando estos procedimientos.

Una parte del estireno del polímero de estireno que forma una composición polímera de alto impacto junto con un SBR de polimerización en solución de copolímero al azar gradualmente reducido de la presente invención, se puede reemplazar por un monómero distinto al estireno que sea copolimerizable con este último. Dicho monómero copolimerizable, distinto al estireno, se puede usar en una cantidad del 50 % en peso o menos con respecto al monómero total incluyendo estireno. Como tales monómeros copolimerizables, distintos al estireno, pueden citarse uno o más tipos de miembros elegidos entre hidrocarburos aromáticos monovinílicos, tales como α -metilestireno, viniltolueno, viniletilbenceno, vinilxileno, vinilnaftaleno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, etc.

Una parte del estireno que forma el SBR de polimerización en solución del copolímero al azar gradualmente reducido, según la presente invención, se puede reemplazar por un hidrocarburo aromático monovinílico distinto al estireno. Dicho hidrocarburo aromático monovinílico distinto al estireno, que es copolimerizable con este último, se puede usar normalmente en una cantidad de 50 % en peso o menos del hidrocarburo aromático monovinílico total del SBR antes mencionado. Como hidrocarburos aromáticos monovinílicos de este tipo se pueden mencionar viniltolueno, viniletilbenceno, vinilxileno, vinilnaftaleno o similares. Se puede usar uno o más



tipos de este compuesto.

Una parte del 1,3-butadieno que forma el SBR de polimerización en solución, antes mencionado, se puede reemplazar por una diolefina conjugada distinta al 1,3-butadieno, por ejemplo isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-difenil-1,3-butadieno o similares. Dicha diolefina conjugada distinta al 1,3-butadieno, se puede usar normalmente en una cantidad del 50 % en peso o menos con respecto al peso total de diolefina conjugada de SBR antes citado. Se puede usar uno o más tipos de dichas diolefinas conjugadas.

Como ejemplos ilustrativos de catalizadores a base de litio, usados como catalizadores de polimerización para el SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, de la presente invención, se pueden citar propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, amil-litio, dilitio-butano, naftil-litio, 1,4-dilitiobenceno o similares.

El SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido a usar como agente resiliente en la presente invención, se puede obtener normalmente según el siguiente método, pero debe observarse que el método de producción no tiene porque ser solo éste.

Cuando la copolimerización se efectúa en coexistencia de 1,3-butadieno y estireno, generalmente en un medio hidrocarbonado y usando un catalizador a base de litio pero sin añadir un aditivo o catalizador de polimerización especial, puesto que la velocidad de reacción de polimerización de 1,3-butadieno es mucho más grande que la del estireno, en primer



lugar polimeriza el 1,3-butadieno, a continuación el estireno se combina con los terminales del polímero de butadieno activo ya formado en bloque para producir un copolímero en bloque que consiste sustancialmente en polímero de 1,3-butadieno y polímero de estireno. Teniendo en cuenta ésto, como un proceso para la producción de un polímero de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido de la presente invención, el contenido en estireno en la solución mixta de 1,3-butadieno y estireno preparada en primer lugar, es bastante mayor que el del copolímero formado en último lugar y, tras la iniciación de la polimerización, la copolimerización se efectúa añadiendo continuamente una cantidad fija de 1,3-butadieno para incrementar gradualmente la proporción de 1,3-butadieno en la mezcla monomérica sin reaccionar, efectuándose la producción llevando a cabo una serie de experimentos al objeto de establecer la temperatura de polimerización y velocidad de alimentación adecuadas del 1,3-butadieno.

Según otro método, una solución mixta de 1,3-butadieno y estireno se alimenta a un disolvente hidrocarbonado que tiene un catalizador a base de litio, a una velocidad más lenta que la velocidad de polimerización de dicho monómero, reduciéndose la proporción de estireno en dicha solución mixta de monómeros a medida que incrementa el tiempo de alimentación, con lo cual puede prepararse un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido de la presente invención, útil como agente resiliente.

Según otro método, una solución mixta de 1,3-butadieno y estireno y un catalizador a base de litio, se alimen-



tan continuamente a un recipiente de polimerización que
una temperatura establecida de tal modo que la polimerización
de los monómeros pueda completarse practicamente en el reci-
piente de polimerización, y el polimero resultante, después
de completarse practicamente la polimerización, se extrae
continuamente del recipiente de polimerización, para dar un
polimero de polimerización en solución del tipo de copolimero
al azar gradualmente reducido de la presente invención.

5

En adición, añadiendo como agente de distribución
al azar, una sustancia polar tal como tetrahidrofurano, éter
dietílico, trietilamina, tri-n-butilamina, hexametilfosforo-
amida, a un disolvente hidrocarbonado que contiene un catali-
zador a base de litio, alimentando entonces continuamente
una solución mixta de 1,3-butadieno y estireno, mientras se
disminuye la proporción de estireno en la solución mixta con
el progreso del tiempo de alimentación, puede obtenerse tam-
bién el copolimero deseado. En la copolimerización efectuada
en presencia de dicha sustancia polar, existe la tendencia a
incrementar el contenido de enlace 1,2-vinílicos de la por-
ción butadieno del copolimero resultante, pero, con el fin
de mantener la excelente característica de la composición
polimérica de alto impacto de la presente invención en rela-
ción a las propiedades físicas características, en particular
propiedades características a bajas temperaturas, es preferi-
ble que el contenido en enlace 1,2-vinílico de la porción bu-
tadieno sea del 20 % o menos.

10

15

20

25

Lo anteriormente mencionado son métodos ilustrati-
vos para producir SBR de polimerización en solución por la co-
polimerización al azar de 1,3-butadieno y estireno, pero en
ninguno de estos métodos el SBR de polimerización en solución

30



del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, resultante, es útil como agente resiliente de la presente invención. Con respecto a la viscosidad Mooney de dicho SBR, es del orden de 20 a 100, preferiblemente del orden de 30 a 80.

La composición de poliestireno de alto impacto así obtenida, es una composición estremadamente equilibrada en la cual se han eliminado los inconvenientes de las composiciones de poliestireno de alto impacto, convencionales, compuestas de estireno o compuestas principalmente de estireno, en todos los aspectos, de propiedades de alto impacto a baja temperatura, resistencia a la tracción, procesabilidad, tenacidad, rigidez y similares, en comparación con las composiciones convencionales antes mencionadas.

Utilizando la composición de poliestireno de alto impacto de la presente invención, resulta posible ahora producir varios productos útiles, tales como productos moldeados por inyección, productos moldeados por extrusión, etc. Por consiguiente, el significado industrial de la presente invención es grande.

Por otra parte, la composición de polietileno de alto impacto de la presente invención se puede usar en mezcla con antioxidantes, absorbedores de ultravioletas, lubricantes, agentes desmoldeadores, cargas, varias resinas termoplásticas, etc., si ello fuera necesario.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1

Un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, a utilizar en la composición de la presente invención, que tiene un contenido



en estireno del 8 % (muestra A) se obtiene según el siguiente método:

5 A 1.000 partes en peso de una solución en ciclohexano que contiene 11 partes en peso de una mezcla de 1,3-butadieno con estireno, en una relación en peso del primero al segundo de 1:10, se añaden 0,075 partes en peso de n-butil-litio en forma de una solución al 15 % en peso en ciclohexano, y la mezcla resultante se copolimeriza a 80°C. Una vez iniciada la copolimerización, se aumentan continuamente a la mezcla, a una velocidad constante, durante 4,5 horas, 114 partes en peso de 1,3-butadieno en forma de una solución al 10 % en peso en ciclohexano y se polimeriza para dar un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido.

15 Con el progreso de la polimerización, se muestrea una parte de la solución polimérica para determinar la conversión de polimerización y el contenido en estireno.

20 Los resultados se muestran en la Tabla 1 y como la curva A en el dibujo adjunto. Como se puede ver a partir de estos resultados, el contenido en estireno disminuye junto con la conversión de polimerización, siendo el contenido en estireno del polímero, al alcanzar una conversión de polimerización del 50 %, del 14,1 % en peso, mientras que al completarse la polimerización es del 8 % en peso. De este modo, el contenido en estireno en la parte de polímero formada por la polimerización durante las conversiones de polimerización de 25 50 hasta 100 %, se calcula en un valor de 1,9 % en peso.

30 Después de completarse la reacción de polimerización, a la solución de copolímero resultante se añade 1 parte en peso de di-terc-butil-p-cresol por 100 partes en peso del

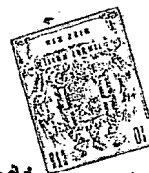


copolímero, como estabilizador, seguido por la separación del disolvente por calentamiento para aislar el copolímero. La muestra A así obtenida tiene un contenido en estireno de 8 % en peso; un contenido en estireno en bloque de 0,8 % en peso; una proporción de enlace 1,2-vinílico en la porción butadieno de 13 % y una viscosidad Mooney (ML_{1+4}) de 45. El contenido en estireno se mide usando un espectrofotómetro y se calcula a partir de la absorción de estireno a 270 m μ .

En adición, el contenido en estireno en bloque se determina como sigue:

Se disuelven 2 partes en peso del copolímero en 100 partes en peso de tetracloruro de carbono, tras lo cual se añaden 5 partes en peso de hidroperóxido de di-terc-butilo, seguido por 0,1 partes en peso de tetraóxido de osmio, y calentando a 100°C durante 30 minutos, con lo cual el doble enlace del copolímero se descompone completamente por oxidación. Se añade una gran cantidad de metanol a la solución resultante para formar el precipitado. Este es un estireno en bloque. El precipitado se filtra, se seca en vacío y se seca, y el contenido en estireno en bloque se calcula como el porcentaje en peso del copolímero. La viscosidad Mooney (ML_{1+4}) se mide usando un rotor de tipo grande. En especial, después de precalentar a 100°C durante 1 minuto, se hace girar el rotor durante 4 minutos para dar una lectura del viscosímetro Mooney. La viscosidad Mooney viene expresada por esta lectura.

A continuación, y con fines comparativos, a una solución al 10 % en peso de ciclohexano, que contiene 115 partes en peso de 1,3-butadieno, se añaden 0,08 partes en peso de n-butil-litio en forma de una solución al 15 % en peso en ciclohexano, seguido por la polimerización a 80°C, durante 3



horas, para polimerizar la cantidad total de 1,3-butadieno.

A continuación, al polibutadieno activo resultante se añaden 10 partes en peso de estireno, seguido por otra polimerización durante 3 horas, para dar una solución de un copolímero en bloque consistente en bloque de polímero de 1,3-butadieno y bloque de polímero de estireno. A la solución de copolímero en bloque se añade una parte en peso de di-terc-butyl-p-cresol por 100 partes en peso del copolímero, como estabilizador, tras lo cual se disuelve, se para el disolvente por calentamiento, para aislar así el copolímero. El copolímero resultante tiene un contenido en estireno de 8,2 % en peso; una proporción en enlace 1,2-vinilo de 12,5 %; un contenido en estireno en bloque de 8,1 % en peso; y una viscosidad Mooney de 46. El copolímero se denomina como un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo (muestra B). Su conversión de polimerización y contenido en estireno en el polímero, se muestran en el dibujo adjunto.

Según otros fines comparativos, a 1.000 partes en peso de una solución en ciclohexano conteniendo 125 partes en peso de una mezcla monómera de 1,3-butadieno y estireno, en una relación en peso del primero al segundo, de 92:8, se añaden 0,075 partes en peso de n-butyl-litio en forma de una solución al 15 % en peso en ciclohexano, seguido por la polimerización a 80°C durante 4 horas, para dar una solución de un copolímero en bloque que consiste sustancialmente en bloque de polímero de 1,3-butadieno y bloque de polímero de estireno. A la solución de copolímero en bloque se añade una parte en peso de di-terc-butyl-p-cresol por 100 partes en peso de copolímero, como estabilizador, seguido por la separación del disolvente por calentamiento, para aislar el copo-



límero. El copolímero resultante tiene un contenido en estireno de 8,1 % en peso, una proporción en enlace 1,2-vinilo (similar al enlace butadieno) de 12,5 %; un contenido en estireno en bloque de 5,5 % en peso; y una viscosidad Mooney de 45. Este copolímero se denomina como un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido (muestra C).

En el dibujo adjunto se muestra la relación entre la conversión de polimerización y el contenido en estireno del polímero.

Según otra comparación, se disuelven 0,075 partes en peso de n-butil-litio en 1.000 partes en peso de hexano. La polimerización se efectúa a 80°C, mientras se alimenta a la solución resultante una solución de una mezcla monómera de 115 partes en peso de 1,3-butadieno y 10 partes en peso de estireno, de un modo continuo y a una velocidad constante, en 10 horas, para dar una solución de un copolímero al azar completo de 1,3-butadieno y estireno. A esta solución de copolímero se añade 1 parte en peso de di-terc-butil-p-cresol por 100 partes en peso de copolímero, como estabilizador, seguido por la separación del disolvente, por calentamiento, para aislar el copolímero. El copolímero resultante tiene un contenido en estireno del 80 % en peso; una proporción en enlace 1,2-vinilo (similar al enlace butadieno) de 12,3 %; un contenido en estireno en bloque de 0 % en peso; y una viscosidad Mooney de 47. En adición, durante la polimerización, se muestrea una parte de la solución polímera para determinar la conversión de polimerización de la mezcla monómera y el contenido en estireno del polímero resultante. Como resultado, y como se muestra en el dibujo adjunto, el contenido en esti-



reno del polímero resultante es casi constante con independencia de la conversión de copolimerización. El copolímero es denominado como un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar (muestra D).

Por otra parte, como muestras comparativas se utilizan Nipol 1006 (marca registrada de un producto fabricado por Japanese Zeon Company, Ltd), que es un SBR polimerizado en emulsión (muestra E) y un polibutadieno de polimerización en solución (un polibutadieno de una viscosidad Mooney de 45, que es una mezcla de Diene-35A y Diene-55A /ambos son marcas registradas de productos fabricados por Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha/ en una relación en peso de 1:1) (muestra F) (por consiguiente, el SBR de polimerización en emulsión y el polibutadieno de polimerización en solución, antes citados, han sido utilizados frecuentemente como agentes resilientes).

Las propiedades físicas de las muestras A-F se indican en la Tabla 2.

TABLA 1

Muestra	Tiempo de polimerización (horas)	Conversión de polimerización (% en peso)	Contenido en estireno del polímero (% en peso)
1	1	25,3	19,2
2	2	48,0	14,5
3	3	68,1	10,1
4	4	88,0	8,8
5	5	100,0	8,0



303

TABLA 2

Muestra	Tipo	Contenido en estireno (%)	Contenido en una cantidad de la cadena polimérica (%)	Contenido en estireno en otra cantidad de la cadena polimérica (%)	Contenido en estireno en bloque (%)	Contenido en enlace 1,2-vinilo, en la posición butadieno (%)	Viscosidad Mooney
Ejemplo A	SBR del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	8,0	14,1	1,9	0,3	13,0	45
Ejemplo Comparativo B	SBR del tipo de copolímero en bloque completo	8,2	0	16,4	8,1	12,5	46
Ejemplo Comparativo C	SBR del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido	8,1	0,4	15,8	5,5	12,5	45
Ejemplo Comparativo D	SBR del tipo de copolimerización al azar	8,0	8,1	8,0	0,0	12,3	47
Ejemplo Comparativo E	SBR de polimerización en emulsión (Nipol 1006)	23,5	-	-	0,0	-	44
Ejemplo Comparativo F	Poli-butadieno de polimerización en solución	-	-	-	-	13,0	45

TABLA 2

Muestra	Tipo	Contenido en estireno (%)	Conten en est en una tad de cadena libéri (%)
Ejemplo A	SBR del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	8,0	14,
Ejemplo Comparativo B	SBR del tipo de copolímero en bloque completo	8,2	0
Ejemplo Comparativo C	SBR del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido	8,1	0,
Ejemplo Comparativo D	SBR del tipo de copolimerización al azar	8,0	8,
Ejemplo Comparativo E	SBR de polimerización en emulsión (Nipol 1006)	23,5	-
Ejemplo Comparativo F	Polibutadieno de polimerización en solución	-	-



Utilizando estos cauchos como agentes resilientes, se obtienen composiciones de poliestireno de alto impacto según la polimerización en masa como a continuación se describe.

Se agitan a temperatura ambiente, durante 12 horas o más, 6 partes en peso de los agentes resilientes antes mencionados, 94 partes en peso de estireno, 8 partes en peso de tolueno, 1,5 partes en peso de aceite mineral blanco y 0,5 partes en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, para formar una solución que se introduce en un recipiente de reacción.

La temperatura de la solución se eleva desde 100 hasta 130°C, en 5 horas, con agitación, elevándose entonces desde 130 hasta 150°C, en 7 horas, con agitación, y por último se efectúa la polimerización a temperaturas desde 150 a 180°C durante 3 horas. A continuación, la temperatura se eleva a 230°C para separar los materiales sin reaccionar en vacío. Los productos resultantes se alimentan a un extruder para formar pellets, los cuales se moldean entonces por compresión y se someten a mediciones de la resistencia al impacto Izod, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura según JIS K6871 (JIS: Japanese Industrial Standards) y módulo de flexión según ASTM 790.

Por otro lado, los pellets antes mencionados se moldean por inyección para formar una lámina de 1 mm de espesor y otra de 0,1 mm de espesor, sometiéndose la primera a la medición de la resistencia al impacto por caída de peso y sometiéndose la segunda a la evaluación del gel visible, en el cual se observa, a simple vista, el número por 500 cm².

Con respecto a la observación de la apariencia de los productos conformados, se añaden 0,3 partes de micro-negro de humo a 100 partes de resina y la mezcla resultante se mol-



5 dea por inyección empleando un molde de 150 mm x 150 mm y 2,5 mm de espesor, equipado con puertas de pasadores en ambos extremos. La apariencia se juzga por la visibilidad de la porción de soldadura formada en la unión de los flujos de resina desde las puertas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

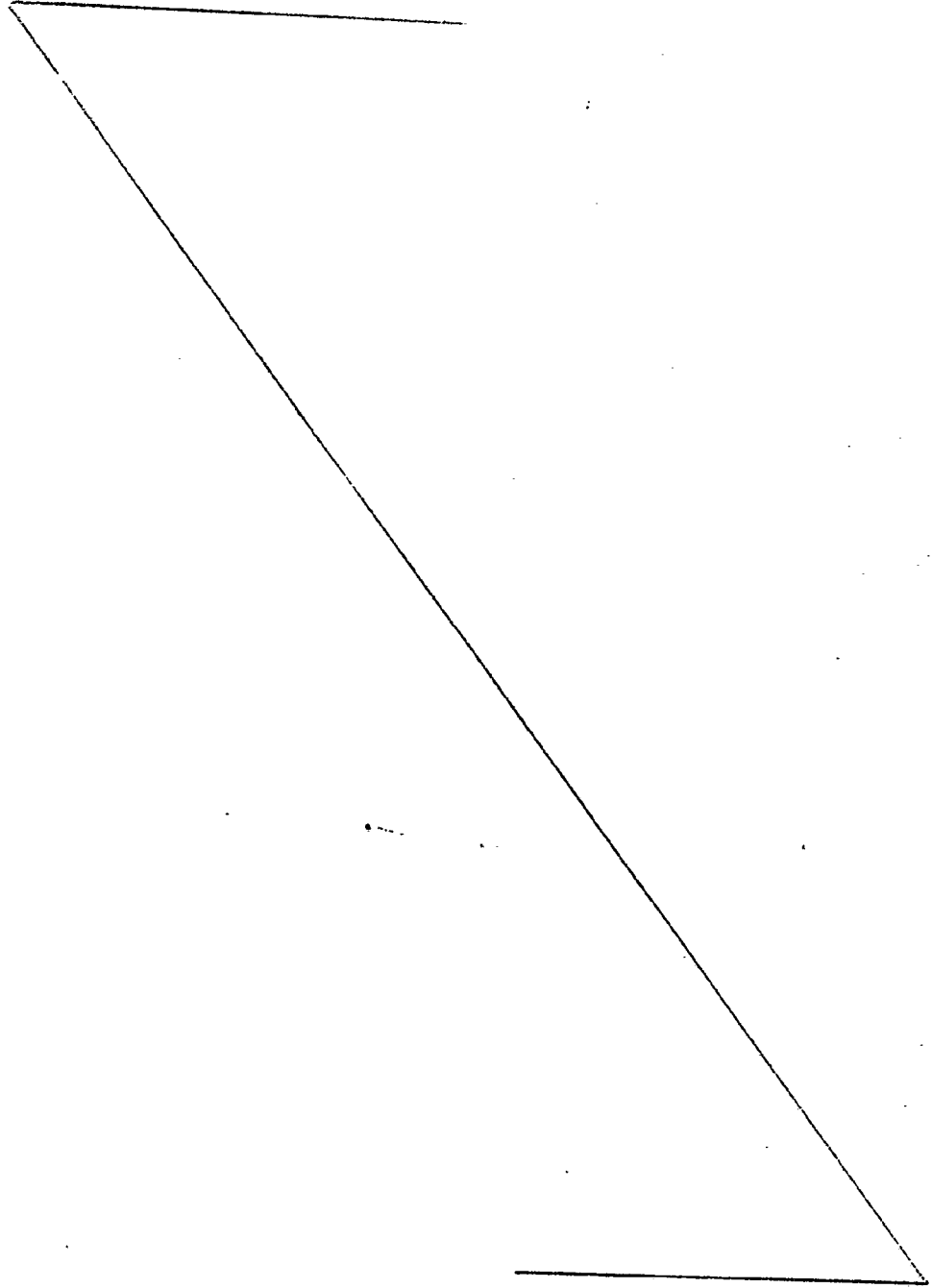


TABLA 3

Propiedades físicas	Composición						
	Ejemplo A SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	Ejemplo B SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo	Ejemplo C SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido	Ejemplo D SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar	Ejemplo E SBR de polimerización en emulsión, Nipol-1006	Ejemplo F Polibutadieno de polimerización en solución	
Viscosidad en solución (c.p.s.) (solución al 5 % en estireno a 30°C)	62	40	52	103	57	160	
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	9,0	3,2	3,8	8,7	7,0	8,8	
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	226	241	248	223	235	202	
Alargamiento a la rotura (%)	40	5	4	43	30	45	
Módulo de flexión (kg/cm ²)	22.000	24.000	24.000	21.000	23.000	20.000	
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C	278	85	105	265	203	280	
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C	280	87	98	203	58	277	
Gel visible (número/500 cm ²)	2	1	2	4	22	12	
Apariencia (visibilidad de soldadura)	buena	buena	buena	buena	mala	buena	

TABLA 3

Propiedades físicas	Composición		
	Ejemplo A SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	Ejemplo Comparativo B SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo	Ejemplo Comparativo C SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido
Viscosidad en solución (c.p.s.) (solución al 5 % en estireno a 30°C)	62	40	52
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	9,0	3,2	3
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	226	241	248
Alargamiento a la rotura (%)	40	5	4
Módulo de flexión (kg/cm ²)	22.000	24.000	24.000
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C	278	85	10
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C	280	87	10
Gel visible (número/500 cm ²)	2	1	1
Apariencia (visibilidad de soldadura)	buena	buena	buena



<u>Ejemplo Comparativo B</u> SBR de polimerización en solución del tipo copolímero bloque com-	<u>Ejemplo Comparativo C</u> SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido	<u>Ejemplo Comparativo D</u> SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar	<u>Ejemplo Comparativo E</u> SBR de polimerización en emulsión, Nipol-1006	<u>Ejemplo Comparativo F</u> Polibutadieno de polimerización en solución
0	52	103	57	160
3,2	3,8	8,7	7,0	8,8
11	248	223	235	202
5	4	43	30	45
1.000	24.000	21.000	23.000	20.000
85	105	265	203	280
87	98	203	58	277
1	2	4	22	12
buena	buena	buena	mala	buena



Como es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 3, la muestra A (Ejemplo) es marcadamente superior en cuanto a elevada resistencia al impacto, a temperatura ambiente, a las muestras B y C (Ejemplos Comparativos) donde se utilizan SBR en bloque como agente resiliente, y por otra parte la muestra A (Ejemplo) es casi igual en cuanto resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, superior en elevada resistencia al impacto particularmente a bajas temperaturas y ligeramente superior en cuanto al módulo de flexión, es decir la llamada rigidez, a la muestra B (Ejemplo Comparativo) en donde se utiliza un SBR al azar como agente resiliente.

En adición, la muestra A (Ejemplo) es superior en cuanto a elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente, así como a temperaturas inferiores, y mucho más superior en apariencia de composición (visibilidad de soldadura) y de un número más pequeño en gel visible, a la muestra E (Ejemplo Comparativo) en donde como agente resiliente se emplea un SBR de polimerización en solución. Por otra parte, la muestra A (Ejemplo) es superior en resistencia a la tracción y rigidez y casi similar en elevada resistencia al impacto, a temperatura ambiente y temperaturas inferiores, a la muestra F (Ejemplo Comparativo) en donde como agente resiliente se emplea un polibutadieno de polimerización en solución. Aun más, la muestra A (Ejemplo) es mejor también en apariencia de composición y más pequeña en cuanto a número de gel visible de la composición, que la muestra F (Ejemplo Comparativo). Asimismo, la viscosidad en solución del copolímero disuelto en monómero estireno, en la muestra A (Ejemplo) es inferior a la mitad de la viscosidad de la muestra F (Ejemplo Comparativo). De este



modo, resultan fáciles la disolución del caucho y el transporte así como la agitación, de la solución en estireno de caucho.

EJEMPLO 2

Usando el agente resiliente de la presente invención y aquellos de los ejemplos comparativos descritos en el ejemplo 1, se preparan composiciones de poliestireno de alto impacto por polimerización en masa, seguido por polimerización en suspensión, como a continuación se indica.

Se añade 8 partes en peso de agentes resilientes A, B, C, D, E y F a 92 partes en peso de estireno y cada mezcla resultante se agita a 30°C durante 12 horas para formar una solución. Después de añadir 0,06 partes en peso de terc-dodecilmercaptan, la solución se calienta a 115°C durante 6 horas con agitación en ausencia de catalizador, para formar una solución, con lo que se polimeriza un 35 % de estireno. A la solución resultante se añaden 0,3 partes en peso de fosfito de tri-nonilfenilo y 0,1 partes en peso de peróxido de di-terc-butilo, por 100 partes en peso de la solución.

Utilizando una solución obtenida disolviendo 0,15 partes en peso de alcohol polivinílico como estabilizador y 0,05 partes en peso de dodecilbencenosulfonato de sodio como surfactante, se suspenden 100 partes en peso del producto parcialmente polimerizado antes mencionado. La suspensión resultante se calienta con agitación a 120°C durante 5 horas, luego a 130°C durante 3 horas y por último a 150°C durante 2 horas para completar prácticamente la polimerización de estireno. Las composiciones de producto de polimerización mutua de partículas en suspensión, así obtenidas, se separan de la mezcla de reacción por centrifugación, tras lo cual se la-



5 va con agua caliente y se seca al aire. Las composiciones resultantes se moldean a la forma preferida para dar muestras de ensayo que se someten a las mediciones de propiedades físicas según los métodos descritos en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la tabla 4.

10 Como puede verse a partir de la tabla 4, incluso cuando se utiliza la polimerización en masa seguido por la polimerización en suspensión, el producto de la muestra A (ejemplo) consiste en una composición de poliestireno de alto impacto, superior, que está extremadamente equilibrada en diversas propiedades de resistencia a la tracción, elevada resistencia al impacto (a temperatura ambiente y temperaturas inferiores), módulo de flexión, apariencia, número de gel visible, etc., en comparación con las muestras B-F (ejemplos comparativos).

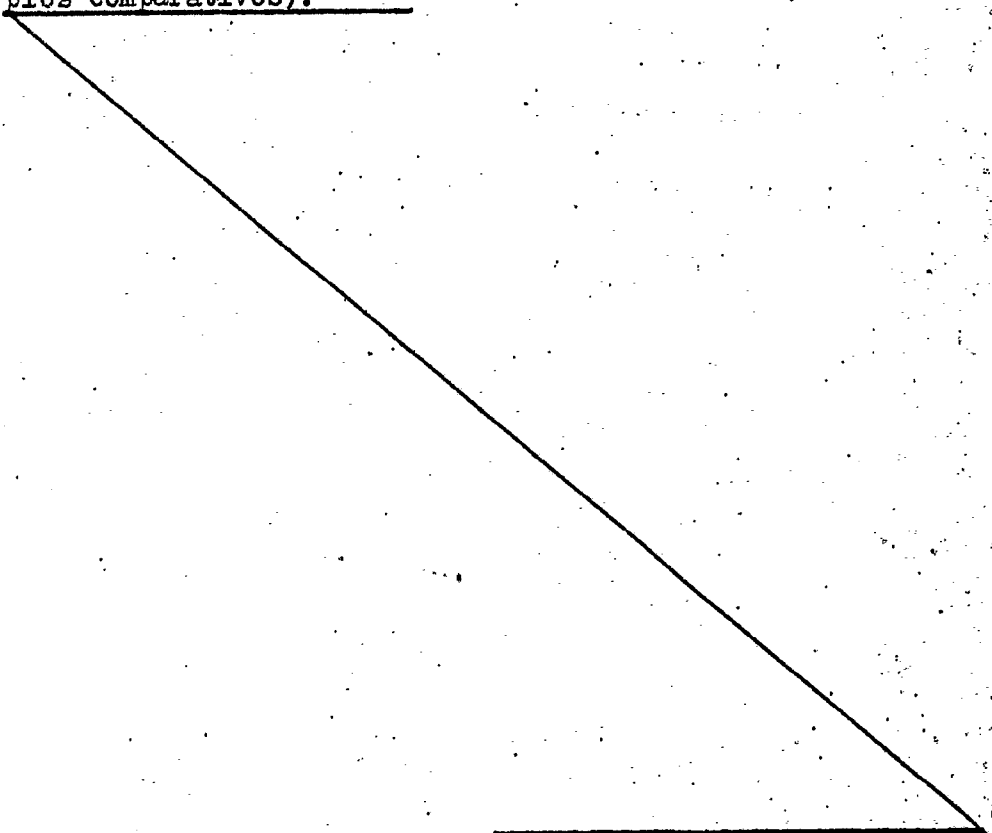


TABLA 4

Composición	Ejemplo A SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	Ejemplo Comparativo B SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo	Ejemplo Comparativo C SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente reducido	Ejemplo Comparativo D SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar	Ejemplo Comparativo E SBR de polimerización en emulsión, Nipol-1006	Ejemplo Comparativo F Polibutadieno de polimerización en solución
Propiedades físicas						
Viscosidad en solución (c.p.s.) (solución al 5% en estireno a 30°C)	62	40	52	103	57	160
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	10,3	2,7	3,5	9,8	8,1	10,0
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	245	275	268	241	250	220
Alargamiento a la rotura (%)	43	6	5	41	35	40
Módulo de flexión (kg/cm ²)	21.000	23.000	22.000	20.000	22.000	20.000
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C	295	88	120	288	230	290
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C	294	85	118	220	63	285
Gel visible (número/500 cm ²)	4	3	4	3	28	13
Apariencia (visibilidad de soldadura)	buena	buena	buena	buena	mala	buena

TABLA 4

Propiedades físicas	Composición	Ejemplo A SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido	Ejemplo Comparativo B SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo	Ejempl Compar SBR de rización de cep en blo dualme ducido
Viscosidad en solución (c.p.s.) (solución al 5 % en estireno a 30°C)		62	40	
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)		10,3	2,7	
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		245	276	26
Alargamiento a la rotura (%)		43	6	
Módulo de flexión (kg/cm ²)		21.000	23.000	22.00
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C		295	88	12
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C		294	85	11
Gel visible (número/500 cm ²)		4	3	
Apariencia (visibilidad de soldadura)		buena	buena	bue

<u>Ejemplo Comparativo B</u> SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque completo	<u>Ejemplo Comparativo C</u> SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero en bloque gradualmente producido...	<u>Ejemplo Comparativo D</u> SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar	<u>Ejemplo Comparativo E</u> SBR de polimerización en emulsión, Nipol-1006	<u>Ejemplo Comparativo F</u> Polibutadieno de polimerización en solución
40	52	103	57	160
2,7	3,5	9,8	8,1	10,0
276	268	241	250	220
6	5	41	35	40
23,000	22.000	20.000	22.000	20.000
88	120	288	230	290
85	118	220	63	285
3	4	3	28	13
buena	buena	buena	mala	buena



EJEMPLO 3

Al igual que en la preparación de la muestra A del ejemplo 1, se preparan tres tipos de SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, es decir muestra H (ejemplo) y muestras G e I (ejemplos comparativos). En la tabla 5 se muestra el contenido en estireno, composición de estireno, contenido en estireno en bloque, enlace en la porción butadieno y viscosidad Mooney. En adición, los valores de la muestra A se muestran también en la tabla 5, con fines de referencia.





TABLA 5

Composición y viscosidad	Contenido en estireno en el estireno (% en peso)*	Contenido en estireno para una conversión de polimerización del 50 % (A) (% en peso)	Contenido en estireno en un polímero obtenido por polimerización después de un 50 % de conversión de polimerización (B) (% en peso)	Contenido en estireno en el bloque (% en peso)	Contenido en enlace 1,2-vinilo (%)	Viscosidad Mooney
Muestra						
G	1,5	2,6	0,4	0,1	13,1	45
H	5,0	8,5	1,5	0,2	13,2	43
A	8,0	14,1	1,9	0,3	13,0	45
I	15,2	25,0	5,4	1,5	13,1	44

* Contenido en estireno = $\frac{(A) + (B)}{2}$

TABLA 5

Composición y viscosidad Muestra	Contenido en estireno (% en peso)*	Contenido en estireno para una conversión de polimerización del 50 % (A) (% en peso)	Contenido en estireno en un polímero obtenido por polimerización después de un 50 % de conversión de polimerización (B) % en peso	Conte estir bloqu (% en
G	1,5	2,6	0,4	0,
H	5,0	8,5	1,5	0,
A	8,0	14,1	1,9	0,
I	15,2	25,0	5,4	1,

$$* \text{ Contenido en estireno} = \frac{(A) + (B)}{2}$$

Contenido en estireno para conversión de polimerización al 50 % (A) (% en peso)	Contenido en estireno en un polímero obtenido por polimerización después de un 50 % de conversión de polimerización (B) % en peso	Contenido en estireno en bloque (% en peso)	Contenido en enlace 1,2-vinilo (%)	Viscosidad Mooney
2,6	0,4	0,1	13,1	45
8,5	1,5	0,2	13,2	43
14,1	1,9	0,3	13,0	45
25,0	5,4	1,5	13,1	44

$$D = \frac{(A) + (B)}{2}$$



Utilizando las muestras G, H e I, se preparan composiciones de poliestireno del mismo modo que la polimerización en masa del ejemplo 1. Sus propiedades físicas se muestran en la tabla 6 y las propiedades de la composición como ejemplo en el ejemplo 1 se muestran también en la tabla 6 con fines de referencia.

TABLA 6

Composición	Ejemplo com parativo G	Ejemplo H	Ejemplo A	Ejemplo com- parativo I
Propiedades físicas				
Viscosidad en solución (c.p.s.) (5% en estireno, a 30°C)	125	85	62	53
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	9,1	9,3	9,0	8,8
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	207	231	226	225
Alargamiento a la rotura (%)	42	40	40	38
Módulo de flexión (kg/cm ²)	20,000	22,000	22,000	22,000
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C	269	283	278	275
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C	272	281	280	220
Gel visible (número/500 cm ²)	8	3	2	3

Como es evidente a partir de los resultados de la polimerización en masa de la tabla 6, incluso en el caso



de una composición de poliestireno en donde se utiliza como agente resiliente un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, muestra G (ejemplo comparativo) que tiene un contenido en estireno en dicho SBR inferior al de la gama definida en la presente invención, es inferior en cuanto a resistencia a la tracción y módulo de flexión y mayor en cuanto a número de gel visible que las muestras H y A (ejemplos), teniendo cada una de ellas un contenido en estireno definido en la composición de la presente invención, y no muy diferentes en cuanto a las propiedades antes mencionadas del producto en donde se utiliza como agente resiliente polibutadieno. Por otro lado, la muestra I (ejemplo comparativo) que tiene un contenido en estireno fuera de la gama definida en la presente invención, es casi igual en cuanto a resistencia a la tracción y módulo de flexión a las muestras H y A (ejemplos), pero tiene el inconveniente de una inferior resistencia al impacto, en particular a temperaturas bajas.

A continuación, se prepara según el siguiente método un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido que tiene una proporción de 1,2-enlaces particularmente incrementada en la porción de butadieno:

En 1.000 partes en peso de una solución de ciclohexano conteniendo 0,075 partes en peso de catalizador de n-butil-litio y 0,2 partes en peso de tetrahidrofurano, se alimenta una mezcla monómera de 1,3-butadieno y estireno, continuamente, en 4-5 horas, para llevar a cabo la polimerización a 80°C. Al igual que para el 1,3-butadieno, se alimentan continuamente a velocidad constante, en 4-5 horas, 115 partes



en peso del mismo, mientras que para el estireno, la cantidad de alimentación por unidad de tiempo se varía continuamente de modo que la composición de estireno resultante pueda ser casi igual a la composición del SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido de la muestra A (ejemplo). A continuación se cita un ejemplo de las velocidades de alimentación de estireno utilizadas:

Al comienzo de la alimentación	: 7,5 partes en peso/hr
Después de 1 hora	: 4,0 partes en peso/hr
Después de 2 horas	: 1,7 partes en peso/hr
Después de 3 horas	: 0,5 partes en peso/hr
Al término de la alimentación	: 0,2 partes en peso/hr

Por otra parte, la velocidad de alimentación de 1,3-butadieno alimentado al mismo tiempo es de 23,3 partes en peso/hr y se mantiene constante en éste valor.

Después de completarse la polimerización, el copolímero resultante se separa del mismo modo que en la muestra A (ejemplo). El copolímero tiene una viscosidad Mooney de 43; una proporción en enlace 1,2-vinilo en la porción butadieno de 30 %; un contenido en estireno de 8,1 % en peso; y un contenido de estireno en bloque de 0 % en peso (muestra J).

Durante la polimerización, se muestrea una parte de la solución del copolímero activa para determinar la conversión de polimerización y el contenido en estireno del copolímero activo. Como resultado, se obtiene la misma composición que la de la muestra A (ejemplo) tal y como se indica en el dibujo adjunto. Las propiedades físicas se indican en la tabla 7. Las propiedades físicas de la muestra A (ejemplo) se muestran también en la tabla 7 con fines de referencia.



TABLA 7

Propiedades físicas	Composición	
	Ejemplo A	Ejemplo comparativo J
Enlace 1,2-vinilo en el agente resiliente (%)	13,0	30,0
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	9,0	7,5
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	226	203
Alargamiento a la rotura (%)	40	35
Módulo de flexión (kg/cm ²)	22.000	20.000
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) 23°C	278	233
Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm) -40°C	280	187

5 Como es evidente a partir de los resultados de la polimerización en masa de la tabla 7, incluso en el caso de una composición de poliestireno en donde se utiliza como agente resiliente un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero alazar gradualmente reducido, la muestra J (ejemplo comparativo) en donde se utiliza un agente resiliente que se encuentra fuera de la gama del porcentaje del tipo de enlace



butadieno en dicho SBR, tiene un serio inconveniente al ser inferior en cuanto a la resistencia a la tracción y rigidez de la lámina e inferior en cuanto a elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y temperaturas inferiores, en comparación con la muestra A (ejemplo) en donde se emplea un agente resiliente que tiene un porcentaje de enlace 1,2-vinilo definido en la composición de la presente invención.

A continuación, y en la realización de la copolimerización al azar de 1,3-butadieno y estireno de un modo similar al caso de la muestra A, se alimenta primero una cierta cantidad de estireno solo al sistema de polimerización, y se inicia ésta última. Una vez formada una cierta cantidad de estireno en bloque, se inicia la alimentación de una mezcla monómera de 1,3-butadieno y estireno para dar SBR de polimerización en solución, es decir muestra K (ejemplo) y muestra L (ejemplo comparativo).

En adición, se obtiene, según el siguiente método, un SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido que tiene un contenido en estireno del 8 % (muestra M), que se incluye en las composiciones de la presente invención:

Utilizando un recipiente de polimerización continua, de 10 litros de capacidad, que separadamente en la parte inferior y superior del mismo es controlable en cuanto a temperatura, y dotado de un agitador, se alimenta al mismo tiempo y continuamente, en la parte inferior del recipiente de polimerización, a una velocidad de 250 g/minuto y 20 g/minuto, una solución en ciclohexano que contiene 20 % en peso de una mezcla monómera de 1,3-butadieno y estireno en una relación en peso de 92:8 y una solución en ciclohexano conteniendo

15% en peso de n-butil-litio, respectivamente, y el polímero
resultante, después de completarse prácticamente la polimeri-
zación, se extrae continuamente por la parte superior del re-
cipientes para un SBR de polimerización en solución del ti-
po de copolímero gradualmente reducido. Durante la polime-
rización, la temperatura en la parte inferior del recipiente
de polimerización y en la parte superior del mismo, se man-
tienen casi constantes en 100°C y 120°C, respectivamente,
para llevar a cabo la polimerización. Los valores analíti-
cos del polímero resultante se indican en la tabla 8. En adi-
ción, la solución polimera muestreada en la parte inferior
del recipiente de polimerización, se analiza para dar una
conversión de polimerización del 52 % y un contenido en es-
tireno de 2,2 % en peso. Además, la solución de polímero mues-
treada en la parte media del recipiente de polimerización,
se analiza para dar una conversión de polimerización del 87 %
y un contenido en estireno de 5,6 % en peso.

Utilizando estos tres tipos de SBR, se obtienen
composiciones de poliestireno del mismo modo que en la poli-
merización en masa del ejemplo 1. Las propiedades físicas
se muestran en la tabla 8. La composición A (ejemplo) se
indica también en la tabla 8 con fines de referencia.

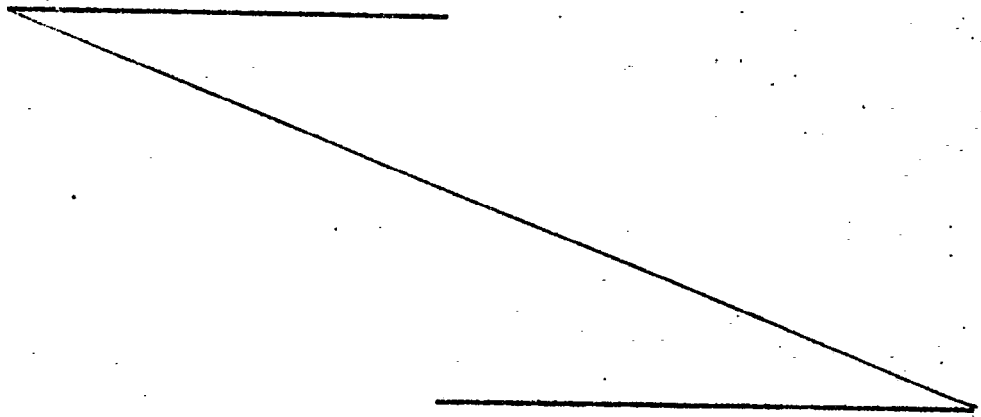




TABLA 8

Propiedades físicas	Composición			
	Ejemplo A	Ejemplo K	Ejemplo comparativo L	Ejemplo M
Resistencia en bloque como agente resistente (% en peso)	0,3	1,0	3,2	1,1
Contenido en estireno en el copolímero para una conversión de polimerización del 50 % (% en peso)	14,1	14,9	15,0	2,2
Contenido en estireno en otra porción de copolímero (% en peso)	1,9	1,2	1,4	13,8
Contenido en estireno en el total de copolímero (% en peso)	8,0	8,1	8,2	8,1
Viscosidad Mooney	45	46	47	46
Viscosidad en solución (c.p.s.) (solución al 5 % en estireno, a 30°C)	62	59	55	65
Resistencia al impacto Izod (kg.cm/cm de entalladura)	9,0	8,5	6,8	8,7
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	226	229	232	230
Alargamiento a la rotura (%)	40	35	23	35



Como es evidente a partir de los resultados de la tabla 8, incluso en el caso de SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, la muestra R (ejemplo comparativo) en donde se utiliza un agente resiliente que se encuentra fuera del contenido en estireno en bloque de dicho SBR, es inferior en cuanto a elevada resistencia al impacto a las muestras A, K y M (ejemplos) en donde se utiliza un agente resiliente que tiene un contenido en estireno en bloque definido en la composición de la presente invención.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Japón con el número y fecha siguiente: 66057/1974 de 12 de junio de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar una composición de poliestireno de alto impacto, caracterizado porque comprende polimerizar una mezcla consistente en:

(1) 2-20 % en peso de un SBR de polimerización en solución



del tipo de copolímero al azar, obtenido por polimerización en solución de butadieno y estireno, en presencia de un catalizador a base de litio, y que tiene un contenido en estireno que continua y gradualmente se reduce a lo largo de la cadena polimérica; y

(2) 80-90% en peso de estireno;

efectuándose la polimerización en forma radicalar.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en estireno de dicho copolímero al azar es del orden de 3-10% en peso; el contenido en butadieno del mismo es del orden de 90-97 % en peso; las formas de enlace en la porción butadieno están constituidas como sigue: 20% o menos de enlace 1,2-vinilo; el contenido en estireno en bloque es de 20 % o menos en peso del contenido total en estireno; y cuando la cadena polimérica (A-B) se divide en dos porciones de igual peso molecular A y B, la porción A tiene un contenido en estireno de 1,5-2 veces el contenido medio en estireno del copolímero total y la porción B tiene un contenido en estireno de 0,5 ó menos del contenido medio en estireno del copolímero total.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha polimerización radicalar se efectúa por polimerización en masa.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha polimerización radicalar se efectúa por polimerización en masa seguida por polimerización en suspensión en serie.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte del estireno que forma una composición polimérica de alto impacto junto con el SBR de



de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, se reemplaza por un monómero distinto al estireno que sea copolimerizable con estireno, en una cantidad del orden del 50 % en peso o menos del monómero total incluyendo al estireno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte del estireno que forma el SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, se reemplaza por un hidrocarburo aromático monovinílico distinto al estireno que sea copolimerizable con estireno, en una cantidad del 50 % en peso o menos del hidrocarburo aromático monovinílico total del SBR.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de 1,3-butadieno que forma el SBR de polimerización en solución del tipo de copolímero al azar gradualmente reducido, se reemplaza por una diolefina conjugada distinta al 1,3-butadieno.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador a base de litio se elige del grupo consistente en propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, amil-litio, dilitio-butano, naftil-litio y 1,4-dilitio-benceno.

9.- Procedimiento para preparar una composición de poliestireno de alto impacto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

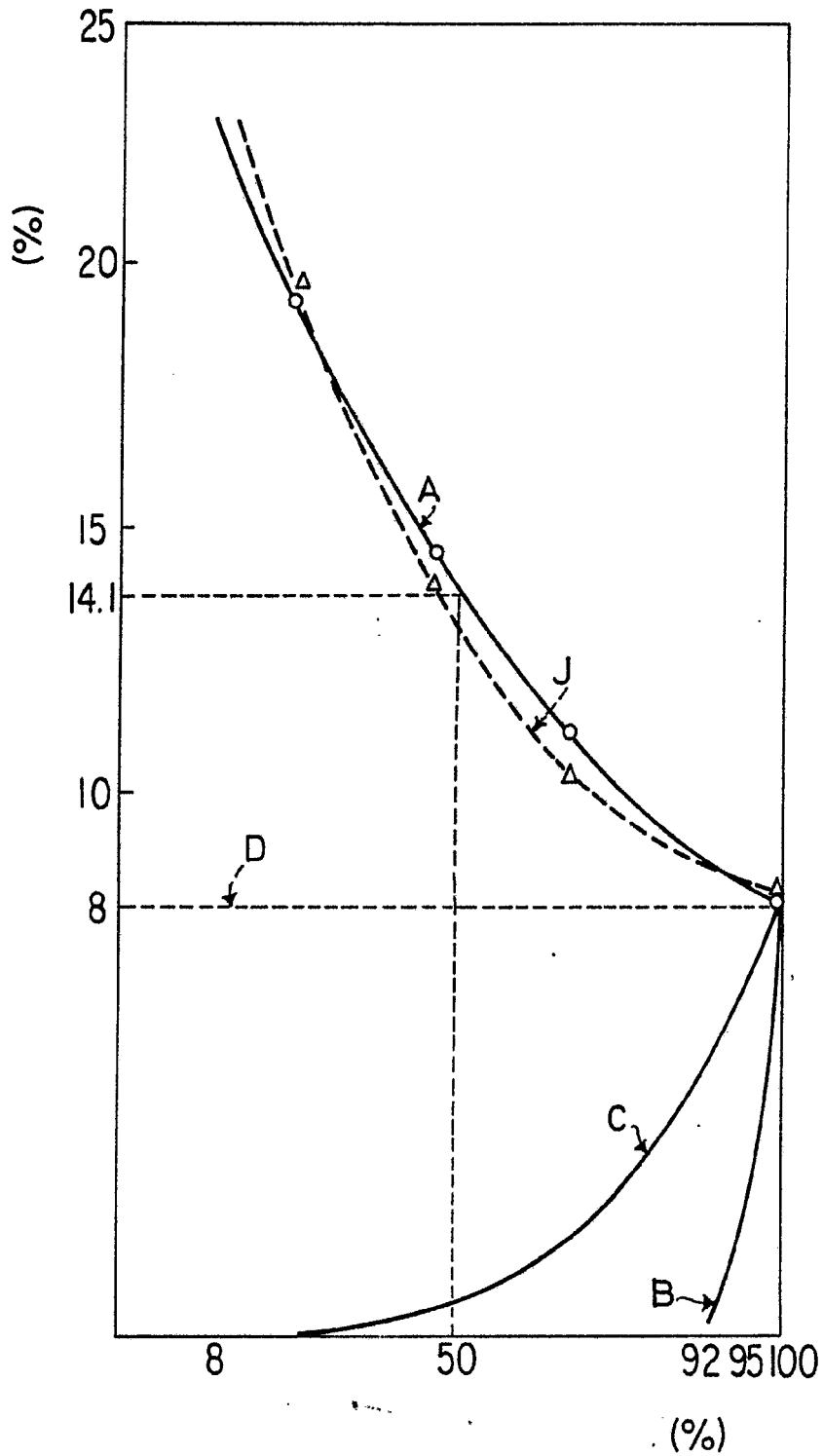
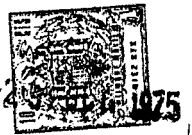
Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 OCT. 1975

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

AGENCIA DE PATENTES Y MARCAS
de España



29 1975