



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 449.942	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	19-7-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.583

A1708-05
ASAHI

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
88436/75	21-7-75	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE POLIESTIRENO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO"

CONCEDIDA

71 SOLICITANTE (S)

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

15 ABR. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

25-1, Dojimahamadori-1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón

72 INVENTOR (ES)

Toshinori Shiraki, Tsuyoshi Yamada, Kiyoshi Hayakawa y Toshio Ibaragi

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DR. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir un poliestireno útil de alta resistencia al impacto, excelente -- particularmente en cuanto a resistencia al impacto a bajas temperaturas y a su aspecto superficial, y a una composición del mismo.

5 Para mejorar la fragilidad del poliestireno se han propuesto diversos métodos, tales como la mezcla mecánica del poliestireno con un caucho no vulcanizado, la polimerización en masa (Pat. de los EE.UU. nº 2.694.692) o la polimerización en masa en suspensión -- (Pat. de los EE.UU. nº 2.862.906) de una disolución de estireno que --
10 contiene un caucho no vulcanizado. Como los productos obtenidos por -- el método de polimerización en masa o el método de polimerización en masa en suspensión eran de propiedades físicas excelentes, estos métodos se emplearon mucho industrialmente. Como caucho no vulcanizado empleado en estos métodos como agente mejorador de la tenacidad se ha --
15 empleado un caucho polimerizado en emulsión, un caucho polimerizado -- en disolución usando un catalizador de organolitio o un catalizador -- de tipo Ziegler, y similares. Como se han revelado diversos defectos en el caucho polimerizado en emulsión, tales como una reducción de la pureza en el producto final, a causa de las impurezas que lleva el caucho, inferioridad en las propiedades físicas a bajas temperaturas del --
20 producto final, y similares, el caucho polimerizado en emulsión se usó principalmente en tiempos recientes. El caucho polimerizado en disolución, particularmente, se caracterizaba por un bajo contenido de impurezas y un buen tono de color del poliestireno de alta resistencia al --
25 impacto resultante, juntamente con una resistencia al impacto excelente a bajas temperaturas, particularmente por debajo de 0°C, del poliestireno de alta resistencia al impacto resultante, comparado con el caucho polimerizado en emulsión. Si se usaba, como agente mejorador de la tenacidad usando un catalizador de organolitio, el llamado polibutadieno --
30 no polimerizado en disolución de bajo contenido de isómero cis, que --

contiene de 20 a 45% de isómero cis-1,4, el poliestireno de alta resistencia al impacto resultante era notablemente excelente en cuanto a resistencia al impacto a bajas temperaturas.

5 Pero cuando se usó polibutadieno polimerizado en disolu-
ción como agente mejorador de la tenacidad para producir poliestireno
de alta resistencia al impacto, se encontraban los defectos siguien-
tes: en primer lugar, como la viscosidad de una disolución en estire-
no de polibutadieno polimerizado en disolución era considerablemente
alta, no se prefería usar el polibutadieno polimerizado en disolución
10 en la agitación y el transporte de la disolución en la producción in-
dustrial de poliestireno de alta resistencia al impacto por polimeri-
zación en masa o polimerización en masa en suspensión; en segundo lu-
gar, durante la polimerización del estireno, se formaban fácilmente -
materiales gelificados a causa del polibutadieno polimerizado en diso-
15 lución, y dichos materiales gelificados se incorporaban en el producto
final, dando geles visibles ("ojos de pescado"), que empeoraban las --
propiedades del producto final. Además, el poliestireno de alta resis-
tencia al impacto obtenido usando el polibutadieno polimerizado en di-
solución como agente mejorador de la tenacidad tenía los defectos si-
20 guientes: primero, cuando se moldeaba en forma de una plancha, la rigi-
dez era inferior a la del poliestireno de alta resistencia al impacto
obtenido usando un caucho de copolímero de butadieno-estireno polimeri-
zado en disolución (denominado en adelante SBA) como agente mejorador
de la tenacidad; y además era muy difícil colorearlo con colorantes y
25 pigmentos, y había defectos en cuanto a la procesabilidad, tales como
la visibilidad de la línea de soldadura cuando se moldeaba por inyec-
ción, y otros similares.

Así pues, para eliminar los defectos citados anteriormen-
te, del poliestireno de alta resistencia al impacto producido usando el
30 polibutadieno polimerizado en disolución como agente mejorador de la -

tenacidad, se han propuesto diversos métodos.

Por ejemplo, en la Patente Británica Nº 1.045.421, se describía un procedimiento para producir poliestireno de alta resistencia al impacto copolimerizando una mezcla de 1 a 20 partes en peso de un copolímero de bloque, un agente mejorador de la tenacidad, que contenía al menos un bloque (A) de polímero de hidrocarburo monovinil aromático, y al menos un bloque (B) de polímero de diolefina conjugada, en forma, por ejemplo, de un tipo A - B ó A - B - A, y 99 a 80 partes en peso de un monómero de hidrocarburo monovinil aromático. El poliestireno de alta resistencia al impacto resultante usando este copolímero de bloque como agente mejorador de la tenacidad era de mejor procesabilidad y aspecto superficial, tal como coloreado superficial y brillo superficial, que el obtenido usando el polibutadieno polimerizado en disolución, pero era de resistencia al impacto insuficiente.

En la Publicación de Patente Japonesa 15017/71, se describía un procedimiento para producir poliestireno de alta resistencia al impacto usando como agente mejorador de la tenacidad un copolímero al azar de 1,3-butadieno y estireno, siendo el contenido de estireno en dicho copolímero al azar de 15 a 30% en peso, y conteniendo las unidades de butadieno de 5 a 25% de 1,2-vinilo, de 25 a 45% de cis-1,4 y de 30 a 70% de trans-1,4. El poliestireno de alta resistencia al impacto así obtenido, usando el copolímero al azar como agente mejorador de la tenacidad, era de mayor resistencia a la tracción, de buena procesabilidad, y un material adecuado para producir embuticiones profundas, en comparación con el obtenido usando el polibutadieno polimerizado en disolución, pero era inferior en cuanto a aspecto superficial, tal como el brillo superficial y el coloreado de artículos conformados, al obtenido usando el copolímero de bloque convencional.

Como se ha dicho antes, siempre que se usaban agentes mejoradores de la tenacidad convencionales, si había que mejorar cual-

quiera de las propiedades tales como resistencia al impacto, resistencia a la tracción, rigidez, procesabilidad, aspecto superficial, y similares, que se requieren para un poliestireno de alta resistencia al impacto, no podían obtenerse los resultados deseados sin sacrificar algunas de las demás propiedades. Por lo tanto, se ha deseado durante mucho tiempo proporcionar un agente mejorador de la tenacidad que pueda producir un poliestireno de alta resistencia al impacto excelente en cuanto a todas las propiedades citadas antes.

En estas circunstancias, en la presente invención se ha estudiado profundamente el producir poliestireno de alta resistencia al impacto excelente en cuanto a coloreado, brillo superficial y procesabilidad, que son las ventajas del poliestireno de alta resistencia al impacto obtenido usando el copolímero de bloque convencional como agente mejorador de la tenacidad, y de excelente resistencia al impacto, que es una de las ventajas del poliestireno de alta resistencia al impacto obtenido usando el copolímero al azar convencional como agente mejorador de la tenacidad, y se ha llegado a la presente invención.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir poliestireno de alta resistencia al impacto por polimerización por radicales de una disolución obtenida disolviendo 2 a 20% en peso de copolímero de butadieno-estireno en 98 a 80% en peso de estireno, habiéndose obtenido dicho copolímero de butadieno-estireno por polimerización en disolución usando un compuesto de organolitio como catalizador, y que contiene más de 10 a 30% en peso de estireno, caracterizado por usar copolímero de butadieno-estireno que contiene al menos un bloque (A) y al menos un bloque (B), comprendiendo dicho bloque (A) un copolímero al azar de butadieno-estireno que tiene un contenido de estireno sustancialmente alto, y comprendiendo dicho bloque (B) un copolímero al azar de butadieno-estireno que tiene un contenido de es-

tireno sustancialmente bajo, siendo la diferencia entre los contenidos de estireno del bloque (A) y el bloque (B) de 0,5 o más veces el contenido medio de estireno del copolímero de butadieno-estireno, y siendo el contenido de estireno en bloque en el bloque (A) del 50% en peso o menos del contenido de estireno del bloque (A), y siendo el contenido de estireno en bloque del bloque (B) del 30% en peso o menos del contenido de estireno del bloque (B), y proporciona también una composición de poliestireno de alta resistencia al impacto así obtenido.

En adelante, el agente mejorador de la tenacidad usado en la presente invención para producir poliestireno de alta resistencia al impacto se denominará "copolímero de bloque al azar".

El poliestireno de alta resistencia al impacto producido usando el copolímero de bloque al azar como agente mejorador de la tenacidad tiene las características siguientes, comparado con el producido usando los agente mejoradores de la tenacidad convencionales.

(1) En comparación con el caso de usar el SBR polimerizado en disolución del tipo de copolímero de bloque, es mejor en resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas, y también de excelente procesabilidad, coloreado y brillo superficial en el mismo grado.

(2) En comparación con el caso de usar el SBR polimerizado en disolución del tipo de copolímero al azar, es mejor en cuanto a aspecto superficial, tal como coloración, brillo superficial y similar.

(3) En comparación con el caso de usar el SBR polimerizado en emulsión, es mejor en resistencia al impacto a bajas temperaturas y mejor en coloración, y también de excelente resistencia a la tracción, en el mismo grado, o ligeramente mejor.

(4) En comparación con el caso de usar el polibutadieno polimerizado en disolución, es mejor en resistencia a la tracción y en

rigidez. Además es de buena procesabilidad y puede producir fácilmente embuticiones profundas en las aplicaciones de planchas, y similares. Es óptimo en coloración y también de excelente aspecto superficial, tal como el brillo superficial, invisibilidad de la línea de soldadura o unión cuando se moldea por inyección, y similares. La resistencia al impacto es buena en el mismo grado.

Como se ha dicho anteriormente, el copolímero de bloque al azar usado en la presente invención es un agente mejorador de la tenacidad tal que puede producirse un poliestireno de alta resistencia al impacto útil, de excelentes resistencia al impacto, resistencia a la tracción, rigidez, procesabilidad y aspecto superficial.

El contenido de estireno en el copolímero de bloque al azar de estireno y butadieno usado en la presente invención es de más de 10 a 30% en peso. Si el contenido de estireno es de 10% o menos en peso, el poliestireno de alta resistencia al impacto obtenido no tiene buena resistencia a la tracción, rigidez, procesabilidad y aspecto superficial, y la mejora obtenida es muy ligera en comparación con el caso de usar el polibutadieno polimerizado en disolución. Por el contrario, si el contenido de estireno es de más de 30% en peso, disminuye desfavorablemente la resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas.

Preferiblemente, el copolímero de bloque al azar usado en la presente invención puede contener unidades de butadieno que tienen 30% o menos de contenido de 1,2-vinilo. Si el contenido de 1,2-vinilo es mayor del 30%, el poliestireno de alta resistencia al impacto obtenido tiene una resistencia al impacto notablemente menor a bajas temperaturas.

La característica más predominante de la presente invención es el usar como agente mejorador de la tenacidad el copolímero de bloque al azar que tiene al menos un bloque (A) que comprende un copo-

límico de butadieno-estireno al azar que tiene un contenido de estireno sustancialmente alto, y al menos un bloque (B) que comprende un copolímero al azar de butadieno-estireno que tiene un contenido de estireno sustancialmente bajo. Además, el copolímero de bloque al azar ha de satisfacer las condiciones siguientes.

A saber, la diferencia entre los contenidos de estireno del bloque (A) que tiene un contenido de estireno sustancialmente alto, y el bloque (B) que tiene un contenido de estireno sustancialmente bajo, ha de ser de 0,5 o más veces el contenido medio de estireno del copolímero de bloque al azar. Si la diferencia entre los contenidos de estireno del bloque (A) y el bloque (B) es de menos de 0,5 veces el contenido medio de estireno del copolímero de bloque al azar, el poliestireno resultante es de aspecto superficial, tal como coloración, brillo superficial y similares, deficiente, y muestra sustancialmente las mismas propiedades que se obtienen usando como agente mejorador de la tenacidad el SBR polimerizado en disolución del tipo de copolímero al azar.

Una de las características del copolímero de bloque al azar como agente mejorador de la tenacidad es que, si hay presente en él una proporción considerable de estireno de bloque, pueden mantenerse las excelentes propiedades físicas del poliestireno de alta resistencia al impacto de la presente invención. Esto es un hecho muy sorprendente. Este hecho muestra claramente que el copolímero de bloque al azar usado en la presente invención es muy diferente del SBR polimerizado en disolución del tipo de copolímero de bloque conocido que tiene al menos un bloque de polibutadieno y al menos un bloque de poliestireno, usado como agente mejorador de la tenacidad. Es decir, en la presente invención el contenido de estireno en bloque del bloque (A) del copolímero de bloque al azar es de 50% en peso o menos, y preferiblemente 30% en peso o menos, del contenido de estireno del bloque (A).

y el contenido de estireno en bloque del bloque (B) del copolímero de bloque al azar es de 30% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos, del contenido de estireno del bloque (B). Si los contenidos de estireno en bloque son superiores a los intervalos antedichos, el poliestireno resultante tiene una resistencia al impacto notablemente menor a baja temperatura, y sólo muestra efectos similares cuando se usa como agente mejorador de la tenacidad el conocido SBR polimerizado en disolución del tipo de copolímero de bloque.

Entre los copolímeros de bloque al azar usados en la presente invención, son preferibles los que tienen las fórmulas siguientes:

$$(A - B)_n, A - (B - A)_n, B - (A - B)_n, \text{ ó}$$

$$A - B - (B - A)_m, B - A - (A - B)_m$$

donde A es un bloque de copolímero al azar de butadieno-estireno que tiene un contenido de estireno sustancialmente alto; B es un bloque de copolímero al azar de butadieno-estireno que tiene un contenido de estireno sustancialmente bajo; y n y m son números enteros de valor 1 ó mayor. La palabra "sustancialmente" se usa porque, en el agente mejorador de la tenacidad usado en la presente invención, no sólo pueden incluirse bloques al azar completos en los que se hace claramente la distinción entre (A) y (B), sino también el llamado tipo gradualmente decreciente de bloques al azar, en los que el estireno disminuye gradualmente yendo de un bloque (A) a un bloque (B), o el estireno aumenta gradualmente al ir de un bloque (B) a un bloque (A). Los símbolos n y m son números enteros, preferiblemente de valor 4 o inferior, y si n y m son superiores a 4, el poliestireno resultante es de deficiente aspecto superficial, por ejemplo en coloración, y no es adecuado para uso en la presente invención. Un valor más preferible de n es 1 ó 2, y de m es 3. El estireno del bloque (A) y del bloque (B) puede estar presente de modo uniforme, o de modo creciente o decreciente de

uno a otro extremo. El peso molecular medio del bloque (A) y el bloque (B) en el copolímero de bloque al azar está preferiblemente en el intervalo de 2000 a 500.000, para producir del modo más efectivo el poliestireno de alta resistencia al impacto deseado. Si el peso molecular medio está fuera del intervalo antes citado, es muy difícil producir poliestireno de alta resistencia al impacto de propiedades físicas, procesabilidad y aspecto superficial bien equilibrados.

La cantidad de copolímero de bloque al azar de butadieno-estireno a emplear como agente mejorador de la tenacidad es de 2 a 20% en peso, y preferiblemente de 3 a 15% en peso, basado en el peso total del poliestireno de alta resistencia al impacto resultante. Si la cantidad del copolímero de bloque al azar usado como agente mejorador de la tenacidad es de menos de 2% en peso, no puede esperarse un aumento importante de la resistencia al impacto del poliestireno de alta resistencia al impacto resultante. Si, por el contrario, la cantidad del copolímero de bloque al azar es de más del 20% en peso, el poliestireno de alta resistencia al impacto tiene una resistencia a la tracción, una dureza y una procesabilidad notablemente menores.

En la producción de poliestireno de alta resistencia al impacto según la presente invención, el monómero de estireno que disuelve al copolímero de bloque al azar se polimeriza por polimerización por radicales. Como polimerización por radicales, en producción industrial se usan preferiblemente la polimerización en masa y la polimerización en masa en suspensión.

En la polimerización en masa, la polimerización del estireno que disuelve al copolímero de bloque al azar se efectúa con calentamiento a una temperatura de 95° a 200°C, preferiblemente de 100° a 180°C, en ausencia de catalizador, o a una temperatura de 20° a 150°C, preferiblemente 50° a 150°C, en presencia de un catalizador, o, en el caso de la polimerización por irradiación, hasta que se completa sus-

tancialmente la polimerización de estireno, por ejemplo cuando la conversión de estireno es de más del 80%.

Como iniciadores de polimerización, pueden usarse los convencionales, tales como peróxido de benzilo, peróxido de ciclohexona, peróxido de lauroilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de diacetilo, peroxicarbonato de dietilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de cumilo, y similares, solos o en forma de mezclas de ellos. Los iniciadores de polimerización pueden usarse en el intervalo de 0,05 a 0,5% en peso, basado en el peso de la disolución de polimerización.

En la polimerización por irradiación pueden usarse métodos de irradiación convencionales. Si se requieren, pueden añadirse al sistema de polimerización agentes autolubricantes convencionales, tales como parafina líquida, en una cantidad de 1 a 5 partes en peso basada en 100 partes en peso del polímero. Durante la polimerización en masa, el ajuste de la agitación es importante. Una vez que la conversión de estireno en polímero alcanza el 30% o más, es preferible parar la agitación, o continuar la agitación a muy baja velocidad. Una agitación excesiva disminuye a veces la resistencia del polímero resultante. También es preferible efectuar la polimerización en masa en presencia de una pequeña cantidad de un diluyente, tal como tolueno, etilbenceno, benceno, isopropilbenceno, difenilmetano, ciclohexano, y similares. El diluyente puede eliminarse calentándolo conjuntamente con el estireno que no ha reaccionado, después de la polimerización. Puede usarse una pequeña cantidad de terc-dodecilmercaptano, dímero de alfa-metilestireno, y similares, para regular el peso molecular. Si en el polímero producido hay presente una pequeña cantidad de estireno sin reaccionar después de la polimerización, es preferible eliminar el estireno que no ha reaccionado usando un método convencional, por ej. -- eliminarlo bajo presión reducida, usando un equipo de extrusión diseñado

do para eliminar materias volátiles, y similares.

La polimerización en masa en suspensión usada en el procedimiento de la presente invención significa una polimerización cuya primera mitad se efectúa en masa, y la mitad restante se efectúa en estado en suspensión. Es decir, el estireno que disuelve al copolímero de bloque al azar se polimeriza en masa, como se ha dicho antes, con calentamiento a una temperatura de 50° a 120°C, y preferiblemente de 70° a 100°C, en presencia de un catalizador, o a una temperatura de 90° a 200°C, preferiblemente de 100° a 150°C, en ausencia de catalizador, o con irradiación, hasta que se polimeriza parcialmente el 50% o menos, y más preferiblemente del 10 al 40%, del estireno. Después, la mezcla polimerizada parcialmente se dispersa en un medio acuoso en presencia de un estabilizante de suspensión, con o sin agente tensioactivo, y con agitación, y la mitad final de la reacción se efectúa por polimerización en suspensión a una temperatura de 80° a 180°C, y preferiblemente a 80° a 160°C, en presencia de un catalizador, o a una temperatura de 90° a 200°C, y preferiblemente de 100° a 180°C, en ausencia de catalizador. Como estabilizantes de suspensión pueden usarse los convencionales, tales como hidroximetilcelulosa, poli(alcohol vinílico), y similares. Como agentes tensioactivos pueden usarse los convencionales, tales como dodecibencenosulfonato de sodio, estearato de sodio, y similares.

El polímero resultante en el caso de la polimerización en masa en suspensión, así como de la polimerización en masa, se lava y se seca, si es necesario, se transforma en nódulos o en polvo, y se usa.

También pueden emplearse otros métodos convencionales que modifican y mejoran los métodos antedichos, para producir poliestireno de alta resistencia al impacto útil.

Una parte del estireno del poliestireno que, conjuntamente

te con el copolímero de bloque al azar, forma el poliestireno de alta resistencia al impacto de la presente invención, puede sustituirse por monómeros distintos del radical de estireno copolimerizable con el estireno. Pero la cantidad de comonómero no puede ser superior al 50% -

5 en peso de los monómeros, incluyendo el estireno. Ejemplos de comonómeros incluyen los hidrocarburos monovinilidénaromáticos; los compuestos monoaromáticos de alfa-alcohistireno, tal como el alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, alfa-metilviniltolueno, alfa-dialcohistirenos, y similares; alcohistirenos sustituidos en el anillo, tales

10 como viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, y similares; haloestirenos sustituidos en el anillo, tales como o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, y similares; estirenos sustituidos en el anillo por alcohol y halógeno, tales como 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, y si-

15 milares; vinilnaftaleno; vinilantraceno; nitrilos no saturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y similares; -- ácidos monobásicos alfa- o beta-insaturados y sus derivados, tales como ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo; ácido metacrílico, metacrilato de me-

20 tilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilamida, metacrilamida, maleatos, por ej. maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, fumaratos, por ej. fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dibutilo, y similares. En los comonómeros antes citados, el grupo alcohol como susti-

25 tuyente contiene usualmente de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo el isopropilo e isobutilo. Los comonómeros pueden usarse solos o en mezcla de dos o más comonómeros. Entre los comonómeros son preferibles - el alfa-metilestireno, el viniltolueno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

30

Una parte del estireno que forma el copolímero de bloque

al azar puede sustituirse por uno o más hidrocarburos monoalquenilaromáticos distintos del estireno. Los hidrocarburos monoalquenilaromáticos pueden usarse en una cantidad de no más del 50% en peso del peso total de los hidrocarburos monoalquenilaromáticos y estireno en el copolímero de bloque al azar. Son ejemplos de los hidrocarburos monoalquenilaromáticos el α -metilestireno, α -etilestireno, α -metilviniltolueno, viniltolueno, o-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnactaleno, y similares. Entre ellos, son preferibles el α -metilestireno, viniltolueno y vinilnaftaleno.

Una parte del 1,3-butadieno que forma el copolímero de bloque al azar puede sustituirse por una o más diolefinas conjugadas distintas del 1,3-butadieno. Las diolefinas conjugadas pueden usarse en una cantidad no superior al 50% en peso del peso total de las diolefinas conjugadas y 1,3-butadieno en el copolímero de bloque al azar. Son ejemplos de las diolefinas conjugadas el isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dietil-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, y similares. Entre ellos, son preferibles el isopreno y el 1,3-pentadieno.

El copolímero de bloque al azar usado en la presente invención se prepara por polimerización en disolución usando un compuesto de organolitio como catalizador de polimerización. El compuesto de organolitio es preferiblemente un hidrocarburo unido a al menos un átomo de litio en la molécula. Son ejemplos de los compuestos de organolitio el metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, terc-butil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio, 4-butil-fenil-litio, p-toluil-litio, 4-fenilbutil-litio, ciclohexil-litio, 4-butil-ciclohexil-litio, 4-ciclohexilbutil-litio, dilitio metano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitio-2-buteno, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,4-dilitio-benceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,2-dilitio-1,8-di-

feniloctano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,3,15-trilitio-eicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,18-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano, 4,4'-dilitiobifenilo, y similares. Entre ellos, son preferibles el n-butil-litio y el sec-butil-litio.

El copolímero de bloque al azar usado como agente mejorador de la tenacidad en la presente invención puede prepararse generalmente por medio de los métodos siguientes, pero la preparación no se limita a estos métodos.

El copolímero de bloque al azar puede prepararse aplicando el procedimiento de añadir una disolución de monómeros mixta de butadieno y estireno a un disolvente de hidrocarburo que contiene un catalizador de organolitio, con menor velocidad que la velocidad de polimerización de butadieno y estireno a una temperatura de polimerización prefijada (Publicación de Patente Japonesa 2394/63). Es decir, el copolímero de bloque al azar puede prepararse polimerizando una disolución mixta de monómeros de butadieno y estireno con la relación de composición deseada, continuando al mismo tiempo la alimentación de disolución mixta de monómeros a menor velocidad que la velocidad de polimerización, y añadiendo después otra disolución mixta de monómeros que tiene diferente relación de composición, con menor velocidad que la velocidad de polimerización, y repitiendo este procedimiento una o más veces.

El copolímero de bloque al azar puede prepararse aplicando el procedimiento de añadir un compuesto polar, tal como tetrahydrofurano, éter dietílico, trietilamina, tri-n-butilamina, hexametilfosforamida, o similares, como agente que causa la polimerización al azar en el sistema de polimerización que contiene un catalizador de organolitio (Publicación de Patente Japonesa 15386/61). Es decir, una disolución mixta de monómeros que tiene la proporción de composición deseada

de butadieno y estireno se polimeriza en el sistema de polimerización que contiene un catalizador de organolitio y un agente que causa la polimerización al azar, y después se añade una disolución mixta de monómeros que tiene diferente proporción de composición de butadieno y estireno, y se polimeriza, y este procedimiento se repite una o más veces. En el caso de la preparación del copolímero de bloque al azar que tiene la estructura de bloque B - A, puede emplearse el procedimiento de polimerizar una disolución mixta de monómeros que tiene la proporción de composición deseada de butadieno y estireno, y añadir el agente antes citado para causar la polimerización al azar durante la polimerización, y continuar la polimerización. En la copolimerización, en que se usa el agente que causa la polimerización al azar, hay tendencia a que aumente el contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno del copolímero de bloque al azar producido, pero para mantener las excelentes ventajas en cuanto a propiedades físicas del poliestireno de alta resistencia al impacto de la presente invención, particularmente a bajas temperaturas, hasta el punto en que sea posible, el contenido de 1,2-vinilo de las unidades de butadieno es, preferiblemente del 30% o menos, como se ha dicho anteriormente. El agente para provocar la polimerización al azar puede usarse en una cantidad de 0,005 a 50 partes en peso, y preferiblemente 0,05 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de disolución de polimerización.

El copolímero de bloque al azar puede ser lineal o ramificado, es decir, un copolímero de bloque al azar radial que puede prepararse por varios métodos convencionales ya conocidos. El copolímero de bloque al azar radial puede prepararse, por ejemplo, polimerizando un copolímero de bloque al azar lineal, usando primero un método tal como el citado antes, y añadiendo después, a la disolución resultante que contiene el copolímero de bloque al azar lineal, un agente de copolimerización polifuncional que tiene al menos tres grupos polifuncionales

que pueden reaccionar con los enlaces litio-carbono del copolímero para causar la copulación de los grupos finales del copolímero. Son ejemplos de agentes de copulación polifuncionales los polihalogenuros, tales como el cloruro estánnico, tetracloruro de carbono, cloroformo, y tetracloruro de silicio, poliésteres tales como el triestearato de glicerina, tricoleato de glicerina, y similares. El agente de copulación polifuncional puede usarse en una cantidad de 0,1 a 1,5 equivalentes con respecto a la cantidad de litio usada en el sistema de polimerización.

La copolimerización de butadieno y estireno puede realizarse, en general, a -80°C a $+200^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a 0° a 170°C .

Las preparaciones del copolímero de bloque al azar de butadieno y estireno citadas anteriormente pueden efectuarse de modo discontinuo o continuo, usando uno o más reactores. En cualquier caso, los copolímeros de bloque al azar obtenidos son útiles como agentes de mejora de la tenacidad en la presente invención.

El poliestireno de alta resistencia al impacto así obtenido es una composición que contiene una cantidad principal de poliestireno y una pequeña cantidad del copolímero de bloque al azar, y tiene una estructura en dos fases en la que el copolímero de bloque al azar está presente en forma de pequeñas partículas como fase dispersante en una fase continua de poliestireno. Puede injertarse más estireno sobre una parte o la totalidad del copolímero de bloque al azar y el poliestireno puede estar ocluido en algunas de las partículas del copolímero de bloque al azar. El injerto de estireno sobre el copolímero de bloque al azar, y la oclusión de poliestireno en las partículas del copolímero de bloque al azar, pueden tener lugar durante la polimerización por radicales. Las partículas del copolímero de bloque al azar pueden endurecerse por medio de una reacción de reticulación. La composición de poliestireno de alta resistencia al impacto así obtenida co-

mo producto final contiene el copolímero de bloque al azar y el poliestireno en una proporción en peso de 2:98 a 20:80, y preferiblemente de 3:97 a 15:85.

5 El poliestireno de alta resistencia al impacto así obtenido en la presente invención es un poliestireno notablemente bien --
equilibrado, en el que se eliminan los defectos en todos los aspectos, tales como resistencia al impacto a baja temperatura, la resistencia
a la tracción, la rigidez, procesabilidad, el coloreado, el brillo superficial y similares, en comparación con el poliestireno convencional
10 de alta resistencia al impacto que contiene estireno sólo, o estireno como componente principal. El poliestireno de alta resistencia al impacto de la presente invención puede contener aditivos tales como antioxidantes, absorbentes de ultravioletas, lubricantes, agentes desmoldantes, cargas, agentes colorantes, y diversas resinas termoplásticas,
15 tales como poliestireno de usos generales, resinas metacrílicas, y similares, que pueden añadirse, si se desea, a la disolución en estireno del copolímero de bloque al azar, o al sistema de polimerización en un momento adecuado durante la polimerización, o al poliestireno resultante en la etapa final.

20 Como pueden hacerse diversas clases de artículos útiles a partir del poliestireno de alta resistencia al impacto de la presente invención, tales como espumas, piezas moldeadas por inyección, artículos moldeados por extrusión, y similares, la presente invención es muy importante.

25 La presente invención se ilustra más particularmente por medio de los ejemplos siguientes, pero, como es evidente, no se limita a sus detalles. En estos ejemplos, todas las partes y tantos por ciento se dan en peso, si no se especifica otra cosa.

30

Ejemplo 1. Ejemplos comparativos 1-5

Un copolímero de bloque al azar de butadieno y estireno, que tenía un contenido de estireno de 25% (Muestra A) que se usó para producir poliestireno de alta resistencia al impacto, se preparó del modo siguiente.

A 10 partes de disolución en n-hexano que contenía 0,07 partes de n-butil-litio se le añadió continuamente, en 5 horas a velocidad constante, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 50 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en la proporción en peso 65:35, y se polimerizó a 80°C dando una disolución de polimerización que contenía un copolímero al azar (A) de 1,3-butadieno y estireno que tenía un alto contenido de estireno. Se tomó una parte de la disolución de polimerización y se analizó para medir la conversión y el contenido de estireno. Los resultados mostraban que la polimerización de los monómeros era sustancialmente completa. El contenido de estireno del polímero producido era de 34,9% y el contenido de estireno en bloque era de 1,4%. Después, se añadió continuamente a la disolución de polimerización una disolución en n-hexano al 20% que contenía 50 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en la proporción en peso de 85:15, en 5 horas y con una velocidad constante, y la polimerización se efectuó a 80°C hasta ser completa, dando un copolímero de bloque al azar de tipo A - B, en el que un copolímero al azar (B) de 1,3-butadieno y estireno que tenía un bajo contenido de estireno estaba unido al copolímero (A) citado anteriormente. A la disolución de copolímero resultante se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butil-p-cresol por 100 partes del copolímero resultante. Después, el disolvente se separó por destilación con calentamiento y el copolímero resultante se aisló. La muestra A obtenida tenía un contenido de estireno de 24,8%, un contenido de estireno en bloque de 0,8% y una viscosidad Mooney (ML 1 + 4) de 45. El bloque (B) del copolímero -

resultante tenía un contenido de estireno de 14,7% y un contenido de estireno en bloque de 0,2%, calculado a partir de los valores medidos del copolímero (A) y los de la Muestra A obtenida finalmente.

5 El contenido de estireno se calculó a partir de la absorción a 270 milimicras causada por el estireno, usando un espectrofotómetro.

El contenido de estireno de bloque se obtuvo como sigue: 2 partes de copolímero se disolvieron en 100 partes de tetracloruro de carbono y 5 partes de hidroperóxido de di-terc-butilo, y después se añadieron a la disolución 0,01 partes de tetróxido de osmio, y la mezcla resultante se calentó a 100°C durante 30 minutos para oxidar completamente y descomponer los dobles enlaces presentes en el copolímero. A la disolución resultante se le añadió una gran cantidad de metanol para formar un precipitado, es decir el estireno en bloque. El precipitado se filtró y se secó en vacío para pesar la cantidad de estireno en bloque y calcular el tanto por ciento en el copolímero.

15 La viscosidad Mooney (ML_{1+4}) se midió como sigue: Usando un rotor grande que se había precalentado a 100°C durante 1 minuto, y después de hacer girar el rotor durante 4 minutos, se leyeron los valores del viscosímetro Mooney.

Como comparación, se preparó un copolímero de bloque completo (Muestra B), como sigue. A una disolución en n-hexano al 20% que contenía 75 partes de 1,3-butadieno se le añadió una disolución en n-hexano al 15% que contenía 0,07 partes de n-butil-litio, y la polimerización se efectuó a 80°C durante 2 horas. Una vez polimerizado todo el 1,3-butadieno, se añadieron 25 partes de estireno al polibutadieno activo producido, y se efectuó la polimerización durante 2 horas a igual temperatura, dando una disolución de un copolímero de bloque que comprendía los bloques de polímero de 1,3-butadieno y los bloques de polímero de estireno. A la disolución de copolímero de bloque se le --

añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butyl-p-cresol por 100 partes del copolímero de bloque. Después, el disolvente se eliminó por destilación con calentamiento y se aisló el copolímero de bloque. La muestra B obtenida tenía un contenido de estireno de 24,7%, un contenido de estireno de bloque de 24,6%, y una viscosidad Mooney de 46.

Además, como comparación, se preparó un copolímero de bloque gradualmente decreciente (Muestra C), como sigue. A una disolución en n-hexano al 20% que contenía 100 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 75:25, se le añadió una disolución en n-hexano al 15% que contenía 0,07 partes de n-butil-litio, y se efectuó la polimerización a 80°C durante 4 horas, para dar una disolución de un copolímero de bloque que comprendía sustancialmente los bloques de polímero de 1,3-butadieno y los bloques de polímero de estireno. A la disolución de copolímero de bloque se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butyl-p-cresol por 100 partes del copolímero de bloque. Después, el disolvente se separó por destilación con calentamiento, y se aisló el copolímero de bloque. La Muestra C obtenida tenía un contenido de estireno de 24,9%, un contenido de estireno en bloque de 18,0%, y una viscosidad Mooney de 44.

Como comparación adicional, se preparó un copolímero al azar (Muestra D), como sigue. A 10 partes de n-hexano que tenían en disolución 0,07 partes de n-butil-litio se les añadió continuamente, en 10 horas a velocidad constante, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 100 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 75:25, al mismo tiempo que se efectuaba la polimerización a 80°C, para dar una disolución de copolímero completamente al azar de 1,3-butadieno y estireno. Durante la polimerización se retiró una parte de la disolución de polímero y se midió el contenido de estireno en el polímero producido. Los resultados mostraron que los contenidos de estireno eran siempre casi constantes, hecho que --

identificaba la formación de un copolímero completamente al azar. A la disolución de copolímero resultante se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butil-p-cresol por 100 partes del copolímero al azar. Después, el disolvente se eliminó por destilación con calentamiento y se aisló el copolímero al azar. La Muestra D obtenida tenía un contenido de estireno de 24,7%, un contenido de estireno de bloque de 0,2% y una viscosidad Mooney de 46.

Además se usaron como comparación SBR polimerizado en disolución (Nipol 1006, fabricado por Japanese Co., Ltd.) (Muestra E), un agente mejorador de la tenacidad convencional, y el polibutadieno obtenido por polimerización en disolución usando un catalizador de organolitio y que tenía una viscosidad Mooney de 45 (Muestra F).

Usando estos cauchos, es decir las Muestras A a F, como agentes mejoradores de la tenacidad, se produjeron poliestirenos por polimerización en masa, como sigue.

6 partes de uno de los agentes mejoradores de la tenacidad citados antes, 94 partes de estireno, 8 partes de tolueno, 1,5 partes de aceite mineral blanco, y 0,5 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, se agitaron a temperatura ambiente durante más de 12 horas y se disolvieron. La disolución resultante se puso en un reactor y se efectuó la polimerización elevando la temperatura de 100°C a 130°C en 5 horas con agitación, elevando después la temperatura de 130°C a 150°C en 7 horas con agitación, y elevando finalmente la temperatura de 150°C a 180°C en 3 horas, para dar poliestireno muy viscoso. Después se elevó la temperatura a 230°C, y se eliminó en vacío el material que no había reaccionado. El polímero resultante se transformó en nódulos usando una extrusora. El polímero obtenido se moldeó por compresión para medir la resistencia al impacto Izod y la resistencia a la tracción según la norma JIS K6871, y el módulo de flexión según la JIS K7203. Por otro lado, el polímero obtenido se moldeó por inyección

para formar una plancha de 3 mm. de espesor, que se usó para medir la resistencia al impacto por caída de un peso.

La resistencia al impacto por caída de un peso se midió en las condiciones siguientes:

- 5 Muestra de ensayo: una placa plana (150 x 150 x 3 mm)
Altura de caída del peso: unos 15 cm.
Curvatura en la punta del peso descendente: unos 20 mm
Incremento de peso usado: 50 g.
Resistencia al impacto: valor del impacto que causa el
10 50% de roturas.

El aspecto superficial de los artículos moldeados se --
evaluó como sigue: 0,3 partes de negro de humo micronizado se mezcla-
ron con 100 partes de la resina, y la mezcla resultante se moldeó por
inyección usando un molde de 150 mm x 150 mm x 2,5 mm que tenía entra-
15 das puntuales en ambos extremos. Se estimó la visibilidad de la junta
(es decir la línea de soldadura) de unión de los dos flujos de resina
procedentes de las dos entradas, empleando un artículo coloreado. Usan-
do la misma muestra se estimó también la coloración. El brillo se mi-
dió por el tanto por ciento de reflexión con un ángulo de incidencia
20 de 60°, usando un Glossmeter de tipo GM-3 fabricado por Murakami Shi-
kikai Gijutsu Kenkyusho, Japón.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 1.

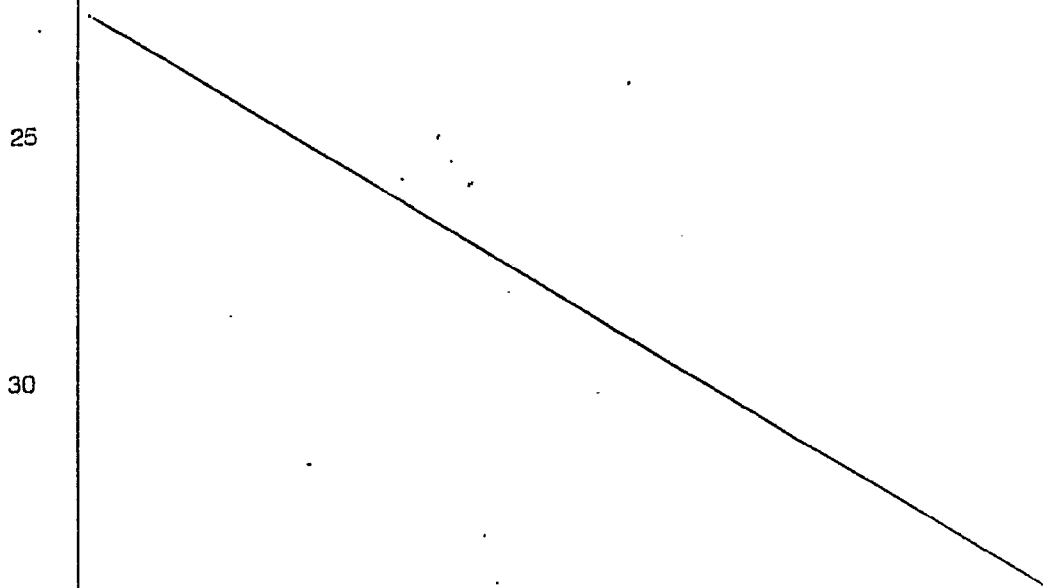


Tabla I

Nº de ejemplo	Muestra	Ejemplo 1	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4	Ejemplo Comp. 5
5	Agente mejorador de la tenacidad	A	B	C	D	E	F
	Viscosidad Mooney	45	46	44	45	44	45
	Contenido de estireno, %	24,8	24,7	24,9	24,7	23,5	-
	Contenido de estireno en bloque, %	0,8	24,6	18,0	0,2	0,0	-
10	Propiedades físicas de las piezas moldeadas	16	21	18	15	13	8
	Índice de fluidez (g/10 min)	210	230	226	200	208	182
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	6,8	3,0	4,1	6,3	5,4	7,2
	Resistencia al impacto Izod (con entalle), kg.cm/cm	21000	22500	21500	20500	21000	18000
15	Resistencia al impacto por caída de peso:	530	410	450	500	470	530
	23°C (kg.cm)	490	200	220	410	170	490
	-30°C (kg.cm)						
20	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Excelente	Excelente	Excelente	No buena	No buena	No buena
	Coloración	90	94	92	77	81	57
	Brillo 60SS, %	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Ligeramente perceptible	Ligeramente perceptible	Perceptible
	Línea de soldadura						

Como se deduce claramente de los resultados de la Tabla I, el Ejemplo 1 es superior a los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en los que se usa el SBR en bloque como agente mejorador de la tenacidad, en cuanto a resistencia al impacto a temperatura ambiente y a baja temperatura. Además, la muestra del Ejemplo 1 es casi igual que la del Ejemplo Comparativo 3, en que se usa el SDR al azar como agente mejorador de la tenacidad, en resistencia a la tracción y resistencia

POOR QUALITY

Tabla 1

Nº de ejemplo		Ejemplo 1	Ejemplo Comp. 1	
5	Agente mejorador de la tenacidad	Muestra	A	B
		Viscosidad Mooney	45	46
		Contenido de estireno, %	24,8	24,7
		Contenido de estireno en bloque, %	0,8	24,6
10	Propiedades físicas de las piezas moldeadas	Índice de fluidez (g/10.min)	16	21
		Resistencia a la tracción, kg/cm ²	210	230
		Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm	6,8	3,0
		Módulo de flexión (kg/cm ²)	21000	22500
15		Resistencia al impacto por caída de peso:		
		23°C (kg.cm)	550	410
		-30°C (kg.cm)	450	200
20	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Coloración	Excelente	Excelente
		Brillo 60 _{GS} , %	90	94
		Línea de soldadura	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible

25 Como se deduce claramente de los resultados de la Tabla 1, el Ejemplo 1 es superior a los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en los que se usa el SBR en bloque como agente mejorador de la tenacidad, en cuanto a resistencia al impacto a temperatura ambiente y a baja temperatura. Además, la muestra del Ejemplo 1 es casi igual que la del Ejemplo Comparativo 3, en que se usa el SBR al azar como agente mejorador de la tenacidad, en resistencia a la tracción y resiste-

30

Ejemplo	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4	Ejemplo Comp. 5
A	B	C	D	E	F
15	46	44	46	44	45
24,8	24,7	24,9	24,7	23,5	-
0,8	24,6	18,0	0,2	0,0	-
16	21	18	15	13	8
10	230	226	200	208	182
6,8	3,0	4,1	6,3	5,4	7,2
300	22500	21500	20500	21000	18000
350	410	450	500	470	530
450	200	220	410	170	490
lento	Excelente	Excelente	No buena	No buena	No buena
90	94	92	77	81	57
sil- e pa ible	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Ligeramente perceptible	Ligeramente perceptible	Perceptible

Ta-

2, er

aci-

a -

que

agen

iste

**POOR
QUALITY**

cia al impacto, pero superior al Ejemplo Comparativo 3 en aspecto superficial, tal como coloración, brillo y visibilidad de la línea de soldadura. El Ejemplo 1 también es superior al Ejemplo Comparativo 4, en que se usa el SBR polimerizado en emulsión como agente mejorador de la tenacidad, en resistencia al impacto a temperatura ambiente y a baja temperatura. Además, el Ejemplo 1 es superior al Ejemplo Comparativo 5, en que se usa el polibutadieno polimerizado en disolución como agente mejorador de la tenacidad, en resistencia a la tracción, rigidez, procesabilidad y aspecto superficial, pero casi igual que el Ejemplo Comparativo 5 en resistencia al impacto a temperatura ambiente y baja.

Como se ha dicho anteriormente, es evidente que el poliestireno de alta resistencia al impacto del Ejemplo 1, obtenido por polimerización en masa, muestra unas propiedades físicas y un aspecto superficial excelentes.

Ejemplo 2. Ejemplos Comparativos 6-10

Usando los agentes mejoradores de la tenacidad A a F empleados en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 1-5, se produjeron poliestirenos de alta resistencia al impacto, que tenían buena fluidez, por polimerización en masa en suspensión, como sigue.

8 partes de un agente mejorador de la tenacidad (agentes mejoradores de la tenacidad, A, B, C, D, E ó F) se añadieron a 92 partes de estireno y se agitaron a 30°C durante 12 horas para disolverlos en el estireno. Después se añadieron a la disolución resultante 0,06 partes de terc-dodecilmercaptano, y se efectuó la polimerización en masa con calentamiento a 115°C durante 6 horas con agitación. A la disolución resultante, que contenía aproximadamente 35% de estireno polimerizado, se le añadieron 0,3 partes de fosfito de trisnonilfenilo y 0,1 partes de peróxido de di-terc-butilo por 100 partes de la disolución. Después, 100 partes de la disolución parcialmente polimeri-

zada resultante se pusieron en suspensión en 100 partes de agua que -
tenían disueltas 0,15 partes de poli(alcohol vinílico), un estabili-
zante de suspensión, y 0,05 partes de dodecibencenosulfonato de so-
dio, un agente tensioactivo. La mezcla en suspensión se calentó con -
5 agitación a 120°C durante 5 horas, a 130°C durante 3 horas, y final-
mente a 150°C durante 2 horas, para completar sustancialmente la poli-
merización del estireno. El polímero en partículas en suspensión re-
sultante se separó de la mezcla de reacción por centrifugación, se la
10 vó con agua templada y se secó con aire. Los polímeros resultantes -
se moldearon en las formas deseadas necesarias para medir las propie-
dades físicas según los métodos descritos en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 2.

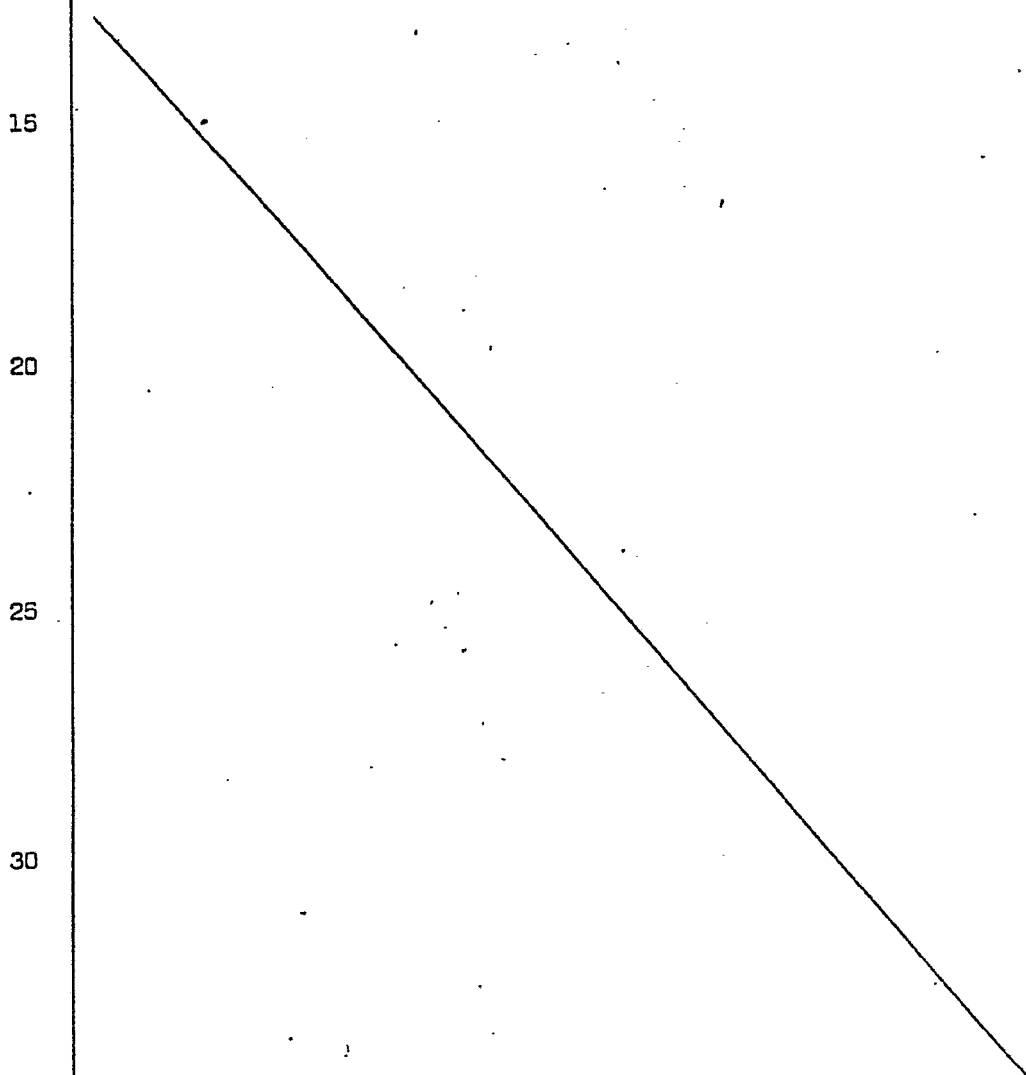


Tabla 2

Nº de ejemplo	Ejemplo 2	Ejemplo Comp. 6	Ejemplo Comp. 7	Ejemplo Comp. 8	Ejemplo Comp. 9	Ejemplo Comp. 10
5	<p>Agente mejorador de la tenacidad</p> <p>Muestra A</p> <p>Viscosidad Mooney 45</p> <p>Contenido de estireno, % 24,8</p> <p>Contenido de estireno, en bloque, % 0,8</p>	B	C	D	E	F
10	<p>Propiedades físicas de las piezas moldeadas</p> <p>Indice de fluidez (g/10 min) 15</p> <p>Resistencia a la tracción, kg/cm² 215</p> <p>Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm 7,5</p> <p>Módulo de flexión, kg/cm² 20000</p> <p>Resistencia al impacto por caída de peso: 230C (kg.cm) 580</p> <p>-300C (kg.cm) 490</p>	18	18	13	12	7
15		237	230	206	210	185
20	<p>Aspecto superficial de los artículos moldeados</p> <p>Coloración Excelente</p> <p>Brillo 60 66, % 89</p> <p>Línea de soldadura. Dificilmente perceptible</p>	4,2	5,1	7,0	6,1	7,8
25	<p>Como se deduce de la Tabla 2, el poliestireno de alta resistencia al impacto del Ejemplo 2, obtenido por polimerización en masa en suspensión, tiene propiedades bien equilibradas en conjunto, considerando la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto (a temperatura ambiente y baja), módulo de flexión, procesabilidad, y aspecto superficial (coloración y perceptibilidad de la línea de soldadura) en comparación con los Ejemplos Comparativos 6-10.</p>	22000	21500	20000	21500	18000
30		430	470	510	490	550
		240	300	450	210	520

Tabla 2

Nº de ejemplo		Ejemplo 2	Ejemplo Comp. 6
5	Agente mejorador de la tenacidad	Muestra	A
		Viscosidad Mooney	45
		Contenido de estireno, %	24,8
		Contenido de estireno, en bloque, %	0,8
10	Propiedades físicas de las piezas moldeadas	Índice de fluidez (g/10 min)	15
		Resistencia a la tracción, kg/cm ²	215
		Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm	7,5
		Módulo de flexión, kg/cm ²	20000
15		Resistencia al impacto por caída de peso: 23°C (kg.cm)	580
		-30°C (kg.cm)	490
20	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Coloración	Excelente
		Brillo ⁶⁰ GS, %	89
		Línea de soldadura.	Difícilmente perceptible
			Excelente
			92
			Difícilmente perceptible

25 Como se deduce de la Tabla 2, el poliestireno de alta resistencia al impacto del Ejemplo 2, obtenido por polimerización en masa en suspensión, tiene propiedades bien equilibradas en conjunto, considerando la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto (a temperatura ambiente y baja), módulo de flexión, procesabilidad, y aspecto superficial (coloración y perceptibilidad de la línea de soldadura) en comparación con los Ejemplos Comparativos 6-10.

30

	Ejemplo Comp. 6	Ejemplo Comp. 7	Ejemplo Comp. 8	Ejemplo Comp. 9	Ejemplo Comp.10
	B	C	D	E	F
	46	44	46	44	45
	24,7	24,9	24,7	23,5	-
	24,6	18,0	0,2	0,0	-
	18	18	13	12	7
	237	230	206	210	185
	4,2	5,1	7,0	6,1	7,8
	22000	21500	20000	21500	18000
	430	470	510	490	550
	240	300	450	210	520
ite	Excelente	Excelente	No buena	No buena	No buena
	92	90	71	76	50
ne sep	Difícilmen te percepti ble	Difícilmen te percepti ble	Ligeramen te percep tible	Ligeramen te percep tible	Percepti ble

Ejemplos 3 - 5

Se prepararon, como sigue, diversos copolímeros de bloque al azar usados en la presente invención como agentes mejoradores de la tenacidad.

5 Se preparó un copolímero de bloque al azar, que comprendía un copolímero al azar del tipo llamado gradualmente decreciente, en el que el estireno está presente en los bloques (A) y (B) de tal modo que aumenta gradualmente de un extremo a otro (Muestra G), como sigue.

10 A una disolución en n-hexano al 20% que contenía 35 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 1:1, se le añadió una disolución en n-hexano al 15% que contenía 0,07 partes de n-butil-litio, y se efectuó la copolimerización a 80°C. 30 minutos después del comienzo de la copolimerización, se añadió continuamente, a velocidad constante y en 2,5 horas, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 15 partes de 1,3-butadieno, y se continuó la polimerización para dar una disolución de polímero de copolímero al azar (A) gradualmente decreciente que tenía un alto contenido de estireno. Se tomó una parte de la disolución de polimerización para medir la conversión y el contenido de estireno. Los resultados mostraron que la polimerización de los monómeros era sustancialmente completa. El contenido de estireno en el copolímero (A) era de 34,8% y el contenido de estireno de bloque era de 2,6%. Después, se añadió a la disolución de polímero de copolímero (A) de tipo gradualmente decreciente una disolución en n-hexano al 20% que contenía 15 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en la proporción en peso de 1:1, y se efectuó la copolimerización a 80°C. 30 minutos después del comienzo de la copolimerización, se añadió continuamente, a velocidad constante y en 3 horas, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 35 partes de 1,3-butadieno, para dar una disolución de copolímero de blo

15

20

25

30

que al azar de tipo gradualmente decreciente, en la que un copolímero al azar (B) de tipo gradualmente decreciente, que tenía un bajo contenido de estireno, estaba unido al copolímero (A) citado anteriormente. A la disolución de copolímero resultante en la que se había completado la polimerización, se añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-
5 butil-p-cresol por 100 partes del copolímero. Después, el disolvente se separó por destilación con calentamiento, y se aisló el copolímero resultante. La muestra G tenía un contenido de estireno de 25,0%, un contenido de estireno de bloque de 1,5%, y una viscosidad Mooney -
10 de 47. El bloque (B) del copolímero resultante tenía un contenido de estireno de 15,2% y un contenido de estireno de bloque de 0,4%, calculado a partir de los valores medidos del bloque (A) y los de la Muestra G obtenida finalmente.

Usando un método de polimerización continua, se preparó
15 como sigue un copolímero de bloque al azar de tipo gradualmente decreciente, en el que el estireno está presente en los bloques (A) y (B) de tal modo que disminuye gradualmente de un extremo a otro (Muestra H).

Se usó un aparato de polimerización del tipo de agitación
20 ción continua que constaba de dos reactores conectados en serie, cada uno con un volumen interior de 10 l. En el primer reactor se introdujo una disolución en n-hexano al 20% que contenía una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 85:15, a una velocidad de 0,167 l/min, y simultáneamente se añadió una disolución en n-
25 hexano al 15% que contenía n-butil-litio, de modo que hubiera presentes 0,07 partes de n-butil-litio en 100 partes de monómeros totales. En el segundo reactor se introdujo una disolución en n-hexano al 20% que contenía una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en la proporción en peso de 65:35, a una velocidad de 0,167 l/min. La temperatura se -
30 mantuvo en cada reactor en 120°C, y la copolimerización de 1,3-butadie

no y estireno se efectuó simultáneamente para dar una disolución de un copolímero de bloque al azar de tipo gradualmente decreciente. A la disolución de copolímero resultante se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butil-p-cresol por 100 partes del copolímero. Después, el disolvente se separó por destilación con calentamiento, y se aisló el copolímero resultante. Se tomó una parte de la disolución de polimerización del primer reactor para medir la conversión y el contenido de estireno. Los resultados mostraron que la polimerización era sustancialmente completa. El contenido de estireno del bloque (A) era de 14,9% y el contenido de estireno de bloque, era 0,6%. La Muestra H tenía un contenido de estireno de 24,8%, un contenido de estireno de bloque de 2,0%, y una viscosidad Mooney de 44. A partir de los valores anteriores, se calculó que el bloque (B) de la Muestra H tenía un contenido de estireno de 34,7% y un contenido de estireno de bloque de 3,4%.

Se preparó un copolímero de bloque al azar que tenía cuatro cadenas ramificadas (Muestra I), como sigue.

Usando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para preparar la Muestra A, pero cambiando la cantidad de n-butil-litio añadida, se obtuvo una disolución de copolímero de bloque al azar de tipo A - B. A la disolución de copolímero resultante se le añadió 1/4 de mol de tetracloruro de silicio por mol de n-butil-litio, y se efectuó la reacción a 100°C durante 1 hora, dando una disolución de copolímero de bloque al azar que tenía cuatro cadenas ramificadas. A la disolución de copolímero resultante se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butil-p-cresol. Después de esto, el disolvente se eliminó por destilación con calentamiento, y se aisló el copolímero resultante. La Muestra I tenía un contenido de estireno de 24,6%, un contenido de estireno de bloque de 0,7%, y una viscosidad Mooney de 46. El bloque (A) tenía un contenido de estireno de 34,8% y un conte-

nido de estireno de bloque de 1,3%, y el bloque (B) tenía un contenido de estireno de 14,4% y un contenido de estireno de bloque de 0,1%.

Usando estos cauchos como agentes mejoradores de la tenacidad, se produjeron poliestirenos de alta resistencia al impacto -
5 por polimerización en masa, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Las propiedades físicas de estos poliestirenos de alta resistencia al impacto se indican en la Tabla 3.

10

Tabla 3

Nº de ejemplo		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	
15	Agente mejorador de la tenacidad	Muestra	G	H	I
		Viscosidad Mooney	47	44	46
		Contenido de estireno, %	25,0	24,8	24,6
		Contenido de estireno de bloque, %	1,5	2,0	0,7
20	Propiedades físicas de los artículos moldeados	Índice de fluidez (g/10 min)	17	17	18
		Resistencia a la tracción, kg/cm ²	208	215	213
		Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm	7,0	6,5	7,3
		Módulo de flexión, kg/cm ²	21000	21000	21500
25		Resistencia al impacto por caída de peso, kg.cm:			
		23°C	550	540	580
		-30°C	440	420	500
30	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Coloración	Excelente	Excelente	Excelente
		Brillo ⁶⁰ GS, %	90	91	93
		Línea de soldadura	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible

Como se ve en la Tabla 3, los copolímeros de bloque al azar en los que el estireno de los bloques (A), que tienen alto contenido de estireno, y bloques (B), que tienen bajo contenido de estireno, están presentes en tal frecuencia que disminuyen o aumentan gradualmente de uno a otro extremo (Muestra G y Muestra H), así como la Muestra A, en la que el estireno está presente uniformemente en cada bloque, pueden producir poliestireno de alta resistencia al impacto que tiene diversas propiedades físicas, procesabilidad y aspecto superficial bien equilibrados. Además, el poliestireno de alta resistencia al impacto obtenido usando el copolímero de bloque al azar con cuatro cadenas ramificadas como agente mejorador de la tenacidad, es de excelente resistencia a la tracción, resistencia al impacto y brillo superficial.

Ejemplos 6-8. Ejemplos Comparativos 11-14

Se prepararon siete copolímeros de bloque al azar, las Muestras K, L y M según la presente invención, y las Muestras J, N, O y P no comprendidas en la presente invención, según el procedimiento de producción de la Muestra A descrito en el Ejemplo 1. En la Tabla 4 se indican la viscosidad Mooney, el contenido de estireno y el contenido de estireno de bloque de cada muestra, y el contenido de estireno y el contenido de estireno de bloque de cada bloque. Como referencia, también se dan en la Tabla 4 los datos de las Muestras A y C.

A continuación, usando estas Muestras K, L y M, y J, N, O y P, se prepararon poliestirenos de alta resistencia al impacto por polimerización en masa según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Las propiedades físicas de los poliestirenos resultantes se indican en la Tabla 5. Como referencia, también se dan en la Tabla 5 los datos del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 2.

Tabla 4

Ejemplo Nº	Ejemplo Comp.11	Ejem- plo 6	Ejem- plo 1	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejemplo Comp.12	Ejemplo Comp.13	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp.14
	J	K	A	L	M	N	O	C	P
Muestra	46	43	45	45	47	45	44	44	45
Viscosidad Mooney									
Contenido de estireno, %	2,0	13,1	24,8	24,9	28,5	32,8	24,6	24,9	25,0
Contenido de estireno de bloque, %	0,0	0,9	0,8	6,2	2,2	1,3	4,0	18,0	1,3
Contenido de estireno en el bloque A, %	3,2	20,8	34,9	35,1	35,2	45,7	34,8	45,6	20,2
Contenido de estireno de bloque en el bloque A, %	0,0	0,4	1,4	12,2	3,3	2,3	1,1	35,8	1,5
Contenido de estireno en el bloque B, %	0,8	5,2	14,7	14,7	20,4	19,8	14,4	4,2	20,8
Contenido de estireno de bloque en el bloque B, %	0,0	1,4	0,2	0,2	1,1	0,3	6,9	0,2	1,1

5

10

15

20

25

30

POOR QUALITY

Tabla 4

Ejemplo Nº	Ejemplo Comp.11	Ejem- plo 6	Ejem- plo 1	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejemplo Comp.12	
5	Muestra	J	K	A	L	M	N
	Viscosidad Mooney	46	43	45	46	47	45
	Contenido de esti- reno, %	2,0	13,1	24,8	24,9	28,5	32,8
10	Contenido de esti- reno de bloque, %	0,0	0,9	0,8	6,2	2,2	1,3
	Contenido de esti- reno en el bloque A, %	3,2	20,8	34,9	35,1	35,2	45,7
	Contenido de esti- reno de bloque en el bloque A, %	0,0	0,4	1,4	12,2	3,3	2,3
15	Contenido de esti- reno en el bloque B, %	0,8	5,2	14,7	14,7	20,4	19,8
	Contenido de esti- reno de bloque en el bloque B, %	0,0	1,4	0,2	0,2	1,1	0,3

20

25

30

Ho	Ejemplo Comp.13	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp.14
	0	0	P
	44	44	45
,8	24,6	24,9	25,0
,3	4,0	18,0	1,3
.7	34,8	45,6	20,2
.3	1,1	35,8	1,5
8	14,4	4,2	20,8
3	6,9	0,2	1,1

**POOR
QUALITY**

Tabla 5

Nº de ejemplo	Ejemplo Comp.11	Ejemplo 6	Ejemplo 1	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comp.12	Ejemplo Comp.13	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp.14
5	10	14	16	16	17	21	15	18	15
	190	204	210	216	225	232	218	226	206
10	7,2	7,0	6,8	6,0	6,5	5,6	5,0	4,4	6,4
	18500	20000	21000	21500	21500	22000	21000	21500	20500
15	500	530	560	520	530	450	480	450	490
	480	460	450	430	440	330	320	220	410
20	No buena	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	No buena
	70	85	90	91	92	93	89	92	78
	Perceptible	Difficilmen- te percepti- ble	Difficil- mente per- ceptible	Difficil- mente per- ceptible	Difficil- mente per- ceptible	Difficil- mente per- ceptible	Difficil- mente per- ceptible	Difficilmen- te percep- tible	Ligera- mente per- ceptible



Tabla 5

Nº de ejemplo		Ejemplo Comp.11	Ejemplo 6	Ejemplo 1	Ejemp. 7	
5	Propiedades físicas de las piezas moldeadas					
	Indice de fluidez (g/10 min)	10	14	16	16	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	190	204	210	216	
10	Resistencia al impacto Izod (con en talla), kg.cm/cm ²	7,2	7,0	6,8	6,0	
	Módulo de flexión, kg/cm ²	18500	20000	21000	21500	
	Resistencia al impacto por caída de peso (kg.cm): 23°C	500	530	560	520	
15		480	460	450	430	
	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Coloración	No buena	Excelente	Excelente	Excelente
		Brillo GS, %	70	85	90	91
20		Línea de soldadura	Perceptible	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible
25						
30						

Ejemplo 1	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comp.12	Ejemplo Comp.13	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp.14
-----------	-----------	-----------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

6	16	17	21	15	18	15
0	216	225	232	218	226	206
8	6,0	6,5	5,6	5,0	4,4	6,4
00	21500	21500	22000	21000	21500	20500
50	520	530	450	480	450	490
50	430	440	330	320	220	410

Excelente 90	Excelente ta 91	Excelente 92	Excelente 93	Excelente 89	Excelente 92	No buena 78
Difícil ta per ceptible	Difícil mente per ceptible	Difícil mente per ceptible	Difícil- mente per ceptible	Difícil- mente per ceptible	Difícilmen te percep- tible	Ligera- mente per ceptible

**POOR
QUALITY**

Como se deduce de la Tabla 5, incluso si se usan como --
agentes mejoradores de tenacidad los copolímeros de bloque al azar, --
cuando el contenido de estireno del copolímero es inferior al límite
inferior de la presente invención, como es el caso de la Muestra J en
5 el Ejemplo Comparativo 11, el poliestireno resultante es inferior a --
los obtenidos en los Ejemplos 1 y 6 a 8 en cuanto a resistencia a la
tracción, módulo de flexión, procesabilidad y aspecto superficial, y
estas propiedades son iguales que en el caso de usar el polibutadie-
no convencional como agente mejorador de la tenacidad. Cuando, por el
10 contrario, el estireno contenido en el copolímero está por encima del
límite superior de la presente invención, como es el caso de la Mues-
tra N en el Ejemplo Comparativo 12, el poliestireno resultante tiene
menor resistencia al impacto a bajas temperaturas en comparación con --
los obtenidos en los Ejemplos 1 y 6 a 8. Además, cuando se usan el --
15 agente mejorador de la tenacidad en el que el contenido de estireno de
bloque en el bloque (A) excede del 50% del contenido de estireno en el
bloque (A), como es el caso de la Muestra C en el Ejemplo Comparativo
2, y el agente mejorador de la tenacidad en el que el contenido de es-
tireno de bloque en el bloque (B) excede del 30% del contenido de es-
20 tireno del bloque (B), como es el caso de la Muestra D en el Ejemplo
Comparativo 13, los poliestirenos resultantes son inferiores a los ob-
tenidos en los Ejemplos 1 y 6 a 8 en resistencia al impacto, y no son
preferibles estos agentes mejoradores de la tenacidad. Más aún, quan-
do se usa un agente mejorador de la tenacidad en el que la diferencia
25 entre los contenidos de estireno del bloque (A) y el bloque (B) es me-
nor de 0,5 veces el contenido medio de estireno del agente mejorador
de la tenacidad, como es el caso de la Muestra P en el Ejemplo Compa-
rativo 14, el poliestireno resultante tiene una línea de soldadura vi-
sible y es de brillo deficiente, lo que es el mismo aspecto superficial
30 que el poliestireno obtenido usando como agente mejorador de la tena-

cidad el copolímero al azar convencional.

Ejemplo 9. Ejemplo Comparativo 15

5 Se preparó un copolímero de bloque al azar del tipo A - B - A que tenía un contenido de estireno de 25%, comprendido en el intervalo de la presente invención (Muestra Q), tal como sigue.

10 A 10 partes de una disolución en n-hexano que contenía 0,07 partes de n-butil-litio se le añadió continuamente, a velocidad constante en 2,5 horas, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 25 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en la proporción en peso de 65:35, y se efectuó la polimerización a 80°C, dando una disolución de un copolímero al azar (A_1) de 1,3-butadieno y estireno que tenía un alto contenido de estireno. A la disolución de polímero resultante se le añadió continuamente, a velocidad constante en 15 5 horas, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 50 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 85:15, y se efectuó la polimerización a 80°C dando una disolución de un copolímero de bloque al azar en la que un copolímero al azar (B_1) de 1,3-butadieno y estireno, que tenía un bajo contenido de estireno, estaba unido al copolímero al azar (A_1). Después, se añadió continuamente a la disolución de copolímero resultante, en 2,5 horas y a velocidad constante, una disolución en n-hexano al 20% que contenía 25 partes de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno en una proporción en peso de 65:35, y se efectuó la polimerización a 80°C, dando una disolución de un copolímero de bloque al azar de tipo A-B-A, en el que un copolímero al azar (A_2) de 1,3-butadieno y estireno que tenía un alto contenido de estireno estaba unido al copolímero de bloque al azar (A_1) - (B_1) citado anteriormente. A la disolución de copolímero resultante se le añadió como estabilizante 1 parte de di-terc-butil-p-cresol. 20 Después, el disolvente se eliminó por destilación con calentamiento, y 30

se aisló el copolímero resultante. La Muestra Q tenía un contenido de estireno de 24,9%, un contenido de estireno de bloque de 1,2%, y una viscosidad Mooney de 45. Los valores analíticos de las muestras sacadas durante la polimerización mostraron que el bloque (A_1) de la Muestra Q tenía un contenido de estireno de 34,8% y un contenido de estireno de bloque de 2,0%, el bloque (B_1) tenía un contenido de estireno de 15,2%, y un contenido de estireno de bloque de 0,8%, y el bloque (A_2) tenía un contenido de estireno de 34,4% y un contenido de estireno de bloque de 1,2%.

Como comparación se preparó un copolímero de bloque al azar que tenía una cantidad aumentada de contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno (Muestra R), por el mismo procedimiento descrito para preparar la Muestra Q, excepto en el empleo de tetrahidrofurano juntamente con n-hexano en lugar del n-hexano sólo en el sistema de polimerización. La Muestra R tenía un contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno de 35,7%, un contenido de estireno de 24,8%, un contenido de estireno de bloque de 0,0%, y una viscosidad Mooney de 47. El contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno se obtuvo calculando los espectros de RMN medidos en las condiciones estándar. El bloque (A_1) de la Muestra R tenía un contenido de estireno de 34,6% y un contenido de estireno de bloque de 0,0%, el bloque (B_1) tenía un contenido de estireno de 15,0% y un contenido de estireno de bloque de 0,0%, y el bloque (A_2) tenía un contenido de estireno de 34,6% y un contenido de estireno de bloque de 0,0%.

Usando las Muestras Q y R como agentes mejoradores de la tenacidad, se produjeron poliestirenos de alta resistencia al impacto por polimerización en masa, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Las propiedades físicas de los poliestirenos resultantes se indican en la Tabla 6.

Como se hace evidente de la Tabla 6, el poliestireno obtenido utilizando la Muestra R como agente mejorador de la tenacidad, teniendo dicha Muestra R una cantidad aumentada de contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno, tiene defectos tales como resistencia al impacto a temperaturas ambiente y bajas disminuida e inferioridad en la coloración en comparación con la obtenida en el Ejemplo 9.

Tabla 6

Nº de ejemplo		Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 15
	Agente mejorador de la tenacidad	Q	R
	Contenido de 1,2-vinilo en las unidades de butadieno, %	12,7	35,7
	Viscosidad Mooney	45	47
	Contenido de estireno, %	24,9	24,8
	Contenido de estireno de bloque, %	1,2	0,0
20	Propiedades físicas de las piezas moldeadas		
	Índice de fluidez (g/10 min)	16	20
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	218	235
	Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm	7,3	4,5
	Módulo de flexión, kg/cm ²	20500	22000
25	Resistencia al impacto por caída de peso; kg.cm:		
	23°C	570	400
	-30°C	470	180
30	Aspecto superficial de los artículos moldeados		
	Coloración	Excelente	No buena
	Brillo ⁶⁰ GS, %	91	83
	Línea de soldadura	Difícilmente perceptible	Ligeramente perceptible

Ejemplo 10. Ejemplos Comparativos 16 y 17

Usando las muestras A, B y D como agentes mejoradores de la tenacidad, se produjeron resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno de alta resistencia al impacto, por polimerización en masa, como sigue.

6,0 partes de caucho (Muestra A, ó B, ó D), 52 partes de estireno, 20 partes de acrilonitrilo, 20 partes de tolueno, 0,5 partes de aceite mineral, 0,2 partes de dímero de alfa-metilestireno y 1,3 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, se agitaron a temperatura ambiente durante 12 horas para disolver el agente mejorador de la tenacidad. La disolución resultante se colocó en un reactor y se efectuó la polimerización elevando la temperatura de 100°C a 130°C en 2 horas con agitación, elevando después la temperatura de 130°C a 150°C en 3 horas con agitación, y elevando finalmente la temperatura de 150°C a 170°C en 5 horas. Después se elevó la temperatura a 230°C, y las sustancias que no habían reaccionado se eliminaron en vacío. El polímero resultante se trituró y se nodulizó usando un extrusor.

Las propiedades físicas de los polímeros resultantes se midieron del mismo modo descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 7.

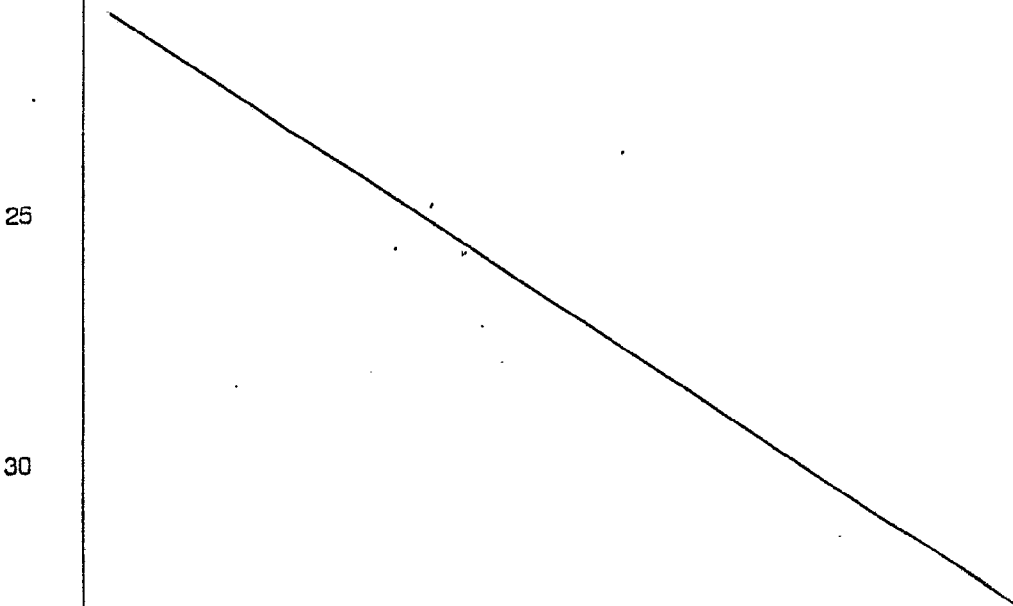


Tabla 7

Nº de ejemplo		Ejemplo 10	Ejemplo Comp.16	Ejemplo Comp.17	
5	Agente mejorador de la tenacidad	A	B	D	
10	Propiedades físicas de las piezas moldeadas				
	Indice de fluidez (g/10 min)	20	22	18	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	520	525	480	
	Resistencia al impacto Izod (con entalla), kg.cm/cm	13,6	9,8	11,8	
	Módulo de flexión, kg/cm ²	28000	26500	25500	
15	Resistencia al impacto por caída de peso, kg.cm:				
	23°C	700	580	680	
	-30°C	640	390	600	
20	Aspecto superficial de los artículos moldeados	Coloración	Excelente	Excelente	No buena
	Brillo ⁶⁰ GS, %		96	95	80
	Línea de soldadura		Difícilmente perceptible	Difícilmente perceptible	Ligeramente perceptible
25					
30					

Como se deduce de la Tabla 7, la resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno de alta resistencia al impacto obtenida usando estireno y acrilonitrilo en vez de estireno sólo, y el copolímero de bloque al azar en el intervalo de la presente invención, como se muestra en el Ejemplo 11, es superior a las obtenidas en los Ejemplos Comparativos 16 y 17 en resistencia al impacto a temperatura ambiente y a temperatura baja. Además, la resina obtenida en el Ejemplo 11 es superior a la obtenida en el Ejemplo Comparativo 17, usando la Muestra D como agente mejorador de la tenacidad, en cuanto a aspecto superficial, tal como coloración, brillo superficial y visibilidad de la línea de soldadura.

- REIVINDICACIONES -

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de producción de poliestireno de alta resistencia al impacto por polimerización por radicales de una disolución obtenida disolviendo de 2 a 20% en peso de copolímero de butadieno-estireno en 98 a 80% en peso de estireno, habiéndose obtenido dicho copolímero de butadieno-estireno por polimerización en disolución usando como catalizador un compuesto de órganolitio, y que contiene más de 10 a 30% en peso de estireno, caracterizado por emplear copolímero de butadieno-estireno que contiene en él al menos un bloque (A) y al menos un bloque (B), comprendiendo dicho bloque (A) un copolímero de butadieno-estireno al azar que tiene un contenido de estireno sustancialmente alto, y comprendiendo dicho bloque (B) un copolímero de butadieno-estireno al azar que tiene un contenido de estireno

no sustancialmente bajo, siendo la diferencia de los contenidos de estireno del bloque (A) y del bloque (B) de 0,5 o más veces el contenido medio de estireno del copolímero de butadieno-estireno, y siendo el contenido de estireno en bloque del bloque (A) el 50% en peso o menos del contenido de estireno en el bloque (A), y siendo el contenido de estireno en bloque del bloque (B) el 30% en peso o menos del contenido de estireno en el bloque (B).

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la polimerización por radicales es una polimerización en masa.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la polimerización por radicales es una polimerización en masa en suspensión.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que como máximo el 50% en peso del estireno que se disuelve al copolímero de butadieno-estireno se sustituye por uno o más comonómeros copolimerizables por radicales con el estireno.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el comonómero es α -metilestireno, viniltolueno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el copolímero de butadieno-estireno es un copolímero de 1,3-butadieno y estireno.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que como máximo el 50% en peso del estireno del copolímero de butadieno-estireno se sustituye por uno o más hidrocarburos monoalquénil-aromáticos distintos del estireno.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el hidrocarburo monoalquénil-aromático es α -metilestireno, viniltolueno ó vinilnaftaleno.

1 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación
6ª, en el que como máximo el 50% en peso del 1,3-butadieno
se sustituye por una o más diolefinas conjugadas distintas
del 1,3-butadieno.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación
9ª, en el que la diolefina conjugada es isopreno ó 1,3-penta-
dieno.

10 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el contenido de 1,2-vinilo en las unidades de
polibutadieno del copolímero de butadieno-estireno es de 30%
o menos.

15 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el contenido de estireno de bloque en el blo-
que (A) del copolímero de butadieno-estireno es del 30% en
peso o menos del contenido de estireno en el bloque (A), y
el contenido de estireno en bloque en el bloque (B) del copo-
límico de butadieno-estireno es del 20% en peso o menos del
contenido de estireno en el bloque (B).

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el copolímero de butadieno-estireno tiene una
de las fórmulas siguientes:

$$(A - B)_n, \quad A - (B - A)_n \quad \text{y} \quad B - (A - B)_n$$

donde \underline{n} es un número entero de 1 a 4.

25 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación
13ª, en el que \underline{n} es 1 ó 2.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el copolímero de butadieno-estireno tiene la
fórmula:

$$A - B - \text{---} (B - A)_m \quad \text{ó} \quad B - A - \text{---} (A - B)_m$$

30 donde \underline{m} es un número entero de 1 a 4.

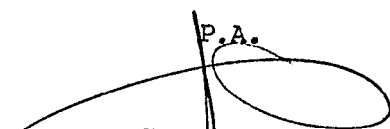
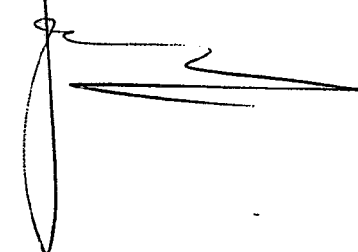
1 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación
15ª, en el que m es 3.

 17ª.- Un procedimiento de producción de polies
tireno de alta resistencia al impacto.

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

 Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

10 MADRID, 11. NOV. 1976

 P.A.
 
 Fernando de Elizaburu
 Por Poder.
 

15 20

25

30
CGD.