

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 457.198	(18) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 25-3-78	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 26 13 200.3	27.3.76	República Fede-
P 26 43 757.0	29.9.76	ral Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAUCHOS TERMOPLASTICOS

(71) SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Volker Serini, Manfred Beck, Leo Morbitzer, Gert Humme,
Jochen Schnetger.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

... de acuerdo
... datos que figuran en la pre-
... descripción y según el con-
tenida de la memoria adjunta. UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

Los copolímeros de segmentos lineales o ramificados
construidos de segmentos alternantes A y B, donde A son bloques
de polímero de compuestos aromáticos de vinilo y B son bloques
de polímero de dienos conjugados o bloques de copolímeros esta-
5 tísticos de dienos con compuestos de vinilo aromáticos, ya son
conocidos (polímeros de segmento). Estos tienen propiedades
termoelásticas, es decir, éstos se pueden moldear termoplástica-
mente bajo calor y a temperatura ambiente tienen el carácter de
elastómeros. Su desventaja es su reducida estabilidad a tempera-
10 turas elevadas, pobre estabilidad al ozono, en algunos casos
insuficiente estabilidad a la abrasión y una resistencia al ul-
terior rasgado insuficiente. Para un número de propósitos resul-
ta ventajoso hidrogenar una parte o todos los enlaces dobles
alifáticos, respectivamente los enlaces dobles aromáticos en
15 los núcleos benceno.

Por otra parte, ya se conocen los policarbonatos de
bisfenoles o,o',o'-tetrametilsustituídos, que tienen una ex-
celente estabilidad dimensional bajo calor y estabilidad a la
saponificación, pero que tienen insuficiente tenacidad para mu-
chos propósitos.
20

Se ha descubierto ahora que se obtienen cauchos termo-
plásticos con propiedades mejoradas mezclando los policarbonatos
arriba mencionados con tales polímeros de segmento. Así, por
ejemplo, se mejora la utilidad de uso a temperaturas más eleva-
25 das, según se caracteriza, por ejemplo, por mediciones de la
resistencia al rasgado y alargamiento, así como a la estabilidad
a la abrasión, la resistencia al ulterior rasgado y la resisten-
cia a las influencias del ozono y oxígeno.

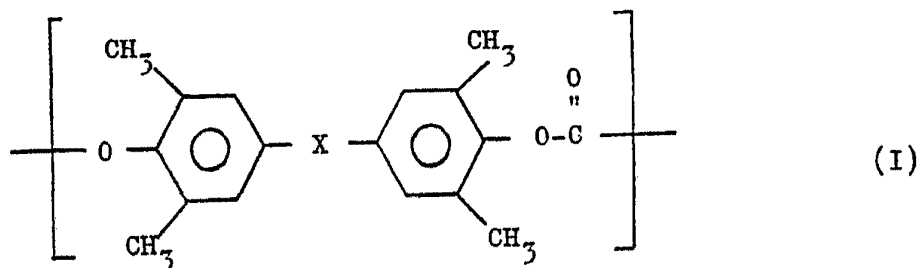
Además se ha descubierto que, a la inversa, los poli-
carbonatos se mejoran mediante la mezcla de polímeros de segmen-
30

to en su tenacidad y elaborabilidad. Al agregar tales polímeros de segmento se puede preservar la transparencia de los policarbonatos sin tomar medidas especiales. Una característica destacable de estas mezclas es su estabilidad al descoloreamiento y a la degradación durante su procesado a pesar de la presencia de alcali. En tales mezclas se puede mejorar asimismo la resistencia a las corrientes de fuga.

Objeto de la presente invención son las mezclas de

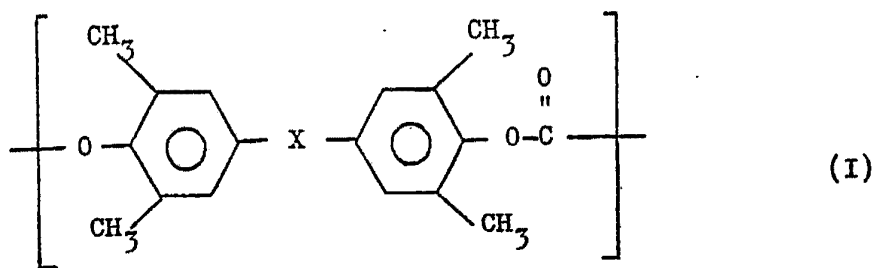
1) un 99 a un 1 % de uno o varios copolímeros de segmento comprendiendo copolímeros de segmento parcial o totalmente hidrogenados de segmentos A y B lineales o ramificados alternantes, donde A son bloques de polímero de compuestos aromáticos de vinilo con $T_g > 20^\circ\text{C}$ (segmento duro) y B son bloques de polímero conteniendo dienos conjugados polimerizados con $T_g < 0^\circ\text{C}$ (segmento blando), y

2) de un 1 a un 99 % de uno o varios policarbonatos aromáticos, donde las cadenas lineales se componen en como mínimo un 50 % de unidades estructurales de la fórmula (I):

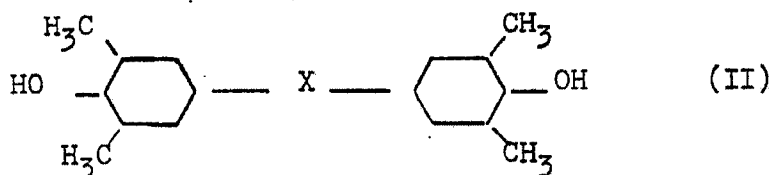


donde X significa $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alquileno o alquilideno.

Los policarbonatos aromáticos, cuyas cadenas lineales se componen como mínimo en un 50 % de unidades estructurales de fórmula



donde X significa C₁-C₅-alquileno o -alquilideno ya son conocidos. Estos se describen en las publicaciones alemanas DOS 2.063.050, 1.570.703, 2.211.957 y 2.248.817. Estos se obtienen en forma en sí conocida mediante adición de bisfenoles, que no son o,o,o',o'-bisfenoles de fórmula



donde X tiene el significado arriba indicado. Hasta un 50 % en peso del bisfenol de fórmula (II) puede ser sustituido por un bisfenol diferente. También se pueden emplear mezclas de policarbonato con unidades estructurales (I) y hasta un 50 % en peso de otros policarbonatos aromáticos.

Asimismo se puede utilizar cualquier mezcla de policarbonatos aromáticos, siempre que su contenido en estructuras de fórmula (I) sea de un 50 % o más.

Tienen preferencia los policarbonatos, en los cuales como mínimo un 75 % de las cadenas lineales se componen de unidades estructurales de fórmula (I). Tienen especial preferencia aquéllos que se componen totalmente de unidades estructurales de fórmula (I).

Las unidades de policarbonato de fórmula (I) se pueden basar, por ejemplo, en los siguientes bisfenoles o,o,o',o'-tetra metil-sustituídos:

- bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano;
- 5 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etano;
- 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano;
- 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano;
- 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano;
- 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano;
- 10 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; y
- 3,3-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-pentano.

Especial preferencia entre estos bisfenoles la tiene el 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano.

A continuación se indican ejemplos de bisfenoles, que
15 no corresponden a la fórmula (II) y que son adecuados para la preparación de los policarbonatos "mixtos" o para la preparación de los policarbonatos compuestos de unidades distintas a aquéllas de fórmula (II):

- Hidroquinona;
- 20 resorcinol;
- dihidroxifenilos;
- bis-(hidroxifenil)-alcanos;
- bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos;
- bis-(hidroxifenil)-sulfuros;
- 25 bis-(hidroxifenil)éteres;
- bis-(hidroxifenil)-cetonas;
- bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos;
- bis-(hidroxifenil)-sulfonas;
- α,α'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos; y los derivados
- 30 de los mismos, que están alquilados o halogenados en el núcleo.

Estos y otros compuestos dihidroxi aromáticos adecuados están descritos en las patentes US 3.028.365, 2.999.835, 3.148.172, 3.271.368, 2.991.273, 3.271.367, 3.780.078, 3.014.891 y 2.999.846 y en la publicación alemana DOS 1.570.703.

5 Tienen especial preferencia los siguientes:

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano;
1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano;
2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano;
2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano; y
10 α, α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno.

Los policarbonatos pueden estar ramificados por la incorporación de reducidas cantidades de compuestos polihidroxi, por ejemplo, 0,05 a 2,0 moles-% (basado en la cantidad de bis-fenoles empleados). Policarbonatos de esta clase están descri-
15 tos, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1.570.533, 2.116.974 y 2.113.347, en las patentes británicas 885.442 y 1.079.821, y en la patente US 3.544.514. Algunos compuestos polihidroxi adecuados, son, por ejemplo, floroglucinol, 4,6-di-
20 metil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis- $\sqrt{4,4-(4,4'$ -di-hidroxi-difenil)-ciclo-
hexil $\sqrt{}$ -propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-4-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metil-fenol, ácido 2,4-
25 dihidroxibenzóico, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4',4"-dihidroxi-trifenil-metil)-benceno.

Los policarbonatos tienen, en la mayoría de los casos, pesos moleculares \bar{M}_w de 10.000 a 200.000, preferentemente de 15.000 a 60.000, con especial preferencia de 15.000 a 60.000.

30 Los copolímeros de segmento necesarios para la preparación de las mezclas de polímero se pueden obtener por varios

procedimientos conocidos. Según la publicación alemana DOS 1.940.278, por ejemplo, los polímeros de bloque vivientes del tipo A-B⁻-Li⁺ se pueden transformar en polímeros de segmento del tipo A-B'-A mediante copulación con ésteres de ácido carboxílico. En estos polímeros de segmento A es un bloque de poliestireno, B es un bloque de polidieno y Li representa litio, y B' tiene dos veces el peso molecular de B. La publicación alemana DOS 1.645.298 describe un procedimiento de tres etapas, en el cual el estireno se polimeriza primeramente con litio-alquilo formando un bloque de poliestireno viviente, al cual se le agrega butadieno y después de la polimerización del butadieno se agrega, de nuevo, estireno, de manera que se obtiene un polímero de segmento teniendo la estructura A-B-A. Mediante repetición de la adición de monómeros se pueden obtener productos de segmentos múltiples. Según la publicación alemana DAS 1.520.543, polímeros de dibloque vivientes de la estructura A-B-Li se copulan con agentes acopladores polifuncionales, tales como poliépóxidos o compuestos de poliaziridinilo formando polímeros de segmento, que tienen la estructura (A-B)_nK, donde K significa el radical del agente de copulación y n su funcionalidad. Según la publicación alemana DAS 1.905.422, los polímeros de dibloque vivientes se pueden copular con diésteres. Además, los polímeros de segmento se pueden preparar de compuestos de litio polifuncionales. Estos compuestos de litio se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de litio metálico con naftaleno y después reacción del producto resultante con estireno. Los compuestos de polilitio preparados de litio-alquilo y divinilbenceno ya son conocidos y pueden llevar hasta 50 grupos funcionales. La reacción regulada adecuada de tales compuestos de litio polifuncionales conduce a polímeros de segmento en forma de estrella. Según la publicación alemana DOS 2.504.118, los polímeros de

segmento se preparan por adición escalonada de a) estireno, b) una mezcla de estireno/dieno y c) ulterior estireno en presencia de litio-alquilo y de un compuesto polar, desarrollándose el bloque central como copolímero estático elastómero de dieno y estireno. También se pueden utilizar polímeros de segmento, que se han obtenido por enlace de polímeros de bloque con peróxidos (véase publicación alemana DOS 2.457.389; patente US 3.819.766) así como con haluros de azufre (véase publicación alemana DOS 2 457 388). Otros copolímeros de segmento del tipo estrellado se describen en la publicación alemana DOS 2.529.065 y 2.535.801.

Los siguientes monómeros de vinilo aromáticos se pueden emplear para la preparación de los segmentos duros A o se pueden copolimerizar estadísticamente en los segmentos B: estireno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, α -metilestireno y alquil-estirenos. Preferentemente se emplea estireno. Los monómeros empleados para la preparación de los segmentos elásticos son los dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2,3-dimetilbutadieno, isopreno o piperileno. Para la preparación de los segmentos elásticos, que se presentan como copolímeros estadísticos, se pueden emplear en especial el estireno como comonómero en adición al butadieno e isopreno.

El peso molecular de los segmentos duros A puede ser entre 5000 y 250.000, preferentemente entre 10.000 y 50.000, y el peso molecular de los segmentos blandos elastómeros entre 10.000 y 500.000, preferentemente entre 20.000 y 80.000.

La hidrogenación de los polímeros de segmento es conocida y se puede realizar según distintos procedimientos. Por ejemplo, se puede efectuar la hidrogenación catalítica con hidrógeno con níquel Raney; otros catalizadores son las sales de co-

balto o níquel junto con aluminio-alquileo. Además se pueden emplear también las sales de metal noble, tales como los haluros de rodio. La hidrogenación de los enlaces dobles se puede efectuar en su totalidad o parcialmente, según las exigencias a la resistencia al ozono de los polímeros de segmento.

La proporción del componente duro en el polímero de segmento depende de las propiedades deseadas en la mezcla de polímero del policarbonato con el polímero de segmento.

Según una ejecución de la invención, el caucho termoplástico preferente se compone de un 2 a 50 % en peso, preferentemente un 10 a 35 % en peso de policarbonato y, preferentemente un 98 a 50 % en peso, preferentemente un 90 a 65 % en peso de polímero de segmento. El polímero de segmento mismo contiene de un 10 a 60 % en peso y, preferentemente, un 20 a 50 % en peso de segmentos duros y de un 90 a 40 %, preferentemente de un 80 a 50 % en peso de segmentos blandos.

Según otra característica de la invención, los policarbonatos mejorados se componen preferentemente de un 10 a 90 % en peso y, con especial preferencia, un 15 a 80 % en peso de polímero de segmento y, preferentemente, de un 90 a 10 % en peso, y, con especial preferencia, de un 85 a 20 % en peso del policarbonato.

El polímero de segmento mismo contiene preferentemente de un 10 a 90 % en peso y, con especial preferencia, un 30 a 80 % en peso de segmentos duros y, en forma correspondiente, de un 90 a 10 % en peso, respectivamente un 70 a 20 % en peso de segmentos blandos.

Las mezclas de policarbonato/polímero de segmento se pueden preparar mediante reunión de las soluciones de los distin

tos componentes o por reunión de los componentes puros. La mezcla polímera se puede aislar de las soluciones combinadas mediante un proceso de stripping consistente en la introducción simultánea de la solución y vapor en agua caliente. El polímero se precipita de esta manera en forma de grumos y después de retirar el agua se puede aislar según métodos conocidos, por ejemplo, por secado en un horno de vacío, en un tornillo secador o en secadores de banda. El polímero se puede aislar asimismo de la solución evaporando directamente el disolvente en tornillos evaporadores.

Las mezclas sin disolvente se pueden preparar a temperaturas elevadas en aparatos adecuados, tales como trenes de rodillos o amasadores.

Las mezclas preparadas según la presente invención se pueden modificar mediante aditivos convencionales, por ejemplo, mediante adición de poliestirenos, poliestirenos resistentes al impacto, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, poliolefinas, poliolefinas cloradas, cauchos de uso general, polimetilmetacrilatos o copolímeros de estireno/acrilonitrilo. También se pueden emplear como aditivos materiales de carga, tales como silicatos y otros minerales de distintos orígenes, serrín, hollín o fibras de vidrio u otros elementos para obtener efectos decorativos, tintes, pigmentos, agentes estabilizadores contra el calor, estabilizadores contra la oxidación y radiación ultravioleta y otros estabilizadores, plastificantes, lubricantes, agentes desmoldeadores, agentes retardadores de la inflamación, tales como compuestos orgánicos halogenados, óxidos de metal, sales metálicas y fosfatos orgánicos.

Las mezclas se pueden, asimismo, hacer más blandas mediante la adición de aceite. Para esta finalidad se pueden

emplear aceites alifáticos, nafténicos o aromáticos. Los aceites de poliolefina y los aceites de poli-di-olefina pueden ser, asimismo, agregados y emplear también ésteres alifáticos, aralifáticos y aromáticos de punto de ebullición más alto.

5 Las mezclas se pueden estabilizar con ayuda de los estabilizadores de caucho usuales, tales como fenoles mononucleares o polinucleares alquilados o tioéteres de fenoles alquilados. Asimismo se pueden agregar compuestos de efecto sinérgico, tales como ésteres de ácido tiobisalcánico y fosfitos alquil-
10 fenílicos.

Las mezclas polímeras conteniendo una proporción predominante de segmento blando B se pueden emplear para la fabricación de materiales de caucho comercial, tales como suelas para los zapatos, tuberías y empaquetaduras. Aquéllas mezclas
15 que contienen una proporción predominante de componente duro A y policarbonato, son adecuadas para la fabricación de artículos conformados, de los que se exija una resistencia a la saponificación y presentan una alta resistencia al impacto y a la distorsión bajo calor, por ejemplo, tuberías, elementos de carcasas
20 y contenedores.

Ejemplo 1

35 g de estireno desestabilizado y anhidro se agregan a 780 cc de tolueno anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. A 35°C se agregan 1,6 mmoles de n-butillitio. Después de 1 hora a 35 -
25 45°C se agregan 100 g de butadieno líquido y se polimeriza durante 2 horas a 55°C. Se agregan otros 35 g de estireno y la mezcla se polimeriza durante una hora antes de agregar una pequeña cantidad de metanol para parar la polimerización y 0,5 g de di-
terc.butilmetilfenol como estabilizador. Se logra una conversión

del 100 %. Una mitad de la solución se mezcla con una solución de tolueno de 29,8 g de tetrametil-bisfenol-A-policarbonato (MPC, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano = tetrametil-bisfenol A). $\eta_{rel} = 1,30$ (determinado en una solución de 0,5 g en 100 cc de cloruro metilénico a 25°C). El polímero se aísla de ambas soluciones por precipitación con alcohol etílico. Los productos se prensan a 150°C formándose placas y se determinan sus propiedades mecánicas.

	Sin MPC	Con MPC
10		
F (MPa)	11,1	15,0
D (%)	1110	490
15		
M 300/500 %	1,8/2,6	9,4/15,0
H 23°	76	85
70°	64	77
100°	39	69
20		
120°	21	63
150°	11	50
E 25/70°	51/40	50/46
25		
Str. (N)	125	155
F(80°) (MPa)	1,2	5,7
D(80°) (%)	440	490

Abreviaciones:

F = resistencia, D = alargamiento, M = módulo,

H = dureza Shore A,

E = elasticidad de rebote,

5 Str. = resistencia a la propagación del rasgado (estructura),
F(80°) ó D(80°) = resistencia o alargamiento a 80°C. Los valores
se determinan en un anillo standard I DIN 53 504.

Ejemplo 2

121 g de estireno se agregan a 1050 cc de tolueno y
10 la mezcla se polimeriza con 6,06 mmoles de litio sec.butílico.
Se agregan 182 g de butadieno y la mezcla se deja reaccionar du-
rante 2 horas a 50 - 55°C. Para copular los dibloques se agregan
3,3 mmoles de acetato de butilo. Después de 30 minutos se agre-
gan 0,5 phr de di-terc.butil-4-metilfenol. La solución polímera
15 resultante se combina con 91 g de MPC (abreviación véase ejem-
plo 1) en tolueno y el producto se precipita con etanol. Después
de secar bajo vacío se obtienen 392 g de polímero. Las propieda-
des mecánicas son las siguientes:

20	F	D	M(300/ 500 %)	H 23/70/100/120/150°	E	Str.	F 80°	D 80°
	18,5	540	11,6/ 17,2	95/91/71/51/26	45/35	260	6,3	390

Ejemplo 3

25 364 g de estireno se agregan a 3760 cc de tolueno y
la mezcla se activa con 23,4 mmoles de litio butílico. Después
de 60 minutos a 45°C se agregan 278 g de butadieno y la mezcla
resultante se polimeriza a 55 - 60°C durante 2 horas. Se agregan
entonces 20 mmoles de dietil-carbonato y la mezcla se deja reac-

cionar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se agregan 0,5 phr de di-terc.butil-4-metilfenol y la solución se divide en cuatro partes iguales. A estas partes se agregan A) 45,6 g, B) 68,4 g, C) 91 g y D) 113,4 g de MPC disuelto en tolueno.

5 El producto se aísla de la solución mediante precipitación con etanol. Una vez secado bajo vacío se prensa para formar placas, en las cuales se determinan las propiedades mecánicas.

	A	B	C	D
10 F	15,1	16,8	18,0	19,3
D	570	515	400	360
M(300/500 %)	7,0/12,2	9,9/16,0	14,2/-	16,9/-
H 23°	85	88	93	92
H 70°	75	80	86	86
15 H 100°	55	63	75	75
H 120°	37	50	61	63
H 150°	15	27	38	42
E(23/70°)	50/40	52/46	47/42	49/75
Str.	130	165	205	200
20 F (80°)	4,0	5,4	8,9	7,7
D (80°)	525	485	445	340
M(300 %, 80°)	3,6	4,8	7,4	7,7

Los productos se caracterizan por altas resistencias y módulos a temperatura ambiente y a 80°C combinados con valores de alargamiento y elasticidad normales.

Ejemplo 4

242 g de estireno se agregan a 2520 cc de tolueno y la mezcla se polimeriza con 12,1 mmoles de n-butillitio en forma análoga a como se ha descrito en el ejemplo 3. Se agregan
5 después 484 g de butadieno. Terminada la reacción de polimerización se descarga la mitad de la solución y se para con 5 cc de metanol. A la solución aún activa se agregan 6 mmoles de dimetilcarbonato y se deja reaccionar durante otros 30 minutos a temperatura ambiente, agregándose después 100 g de tetrametil-
10 bisfenol-A-policarbonato (MPC) a ambas soluciones. Después de la estabilización el producto se precipita de la solución y se seca bajo vacío a 70°C. Las propiedades mecánicas de los productos del dibloque (A) son considerablemente inferiores a aquéllas que se obtienen con los polímeros de segmentos acoplados (B):
15

	A	B
F	2,2	15,8
D	140	345
M	-/-	14,4/-
20 H 23°	74	93
H 70°	53	89
H 100°	31	75
H 120°	17	56
H 150°	0	37
25 E (23°/70°)	41/26	48/42
Str.	60	210
F (80°)	0,8	7,3

Ejemplo 5

A 1000 g de un polímero de segmento de butadieno/es-tireno (nombre comercial Cariflex TR 4122) se agregan A) 200 g de MPC, B) 300 g de MPC y C) 200 g de poliestireno 165 H (BASF) en solución. Los productos se aislan vertiendo las solu-
 ciones en agua caliente, donde adicionalmente se sopla vapor. Después de secar los grumos se determinan las propiedades mecá-
 nicas obteniéndose los siguientes resultados:

	A	B	C	D
10 Aditivos	MPC 200 g	MPC 300 g	PS 200 g	ninguno
F	10,3	10,5	9,1	6,5
D	570	295	805	900
M	7,1/9,6	10,0/-	3,5/6,1	3,3/4,2
H 23°	94	96	77	77
15 H 70°	85	90	56	52
H 100°	57	69	6	5
H 120°	18	32	0	3
H 150°	0	2	0	0
E (23°/70°)	40/32	43/35	33/30	39/35
20 Str.	200	215	110	86
F (80°)	2,7	4,1	0,6	0,3
D (80°)	205	245	365	100

La mezcla conteniendo MPC es sustancialmente más trans-
 parente que la mezcla conteniendo poliestireno. Un texto impre-
 25 so se puede leer fácilmente a través de una placa de 3 mm de
 espesor del producto (A), pero no a través de una placa similar
 del producto (C).

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra el sorprendente efecto de la mejora de los valores en las mezclas de MPC en comparación con un policarbonato no metil-sustituído de bis-fenol A (Makrolon 2800 - PC). A un polímero de segmento de estireno/butadieno preparado por copulación de un dibloque S/B viviente (peso molecular 12600/20.000) con carbonato dietílico (muestra A) se agrega la cantidad de PC (muestra B) o MPC (muestra C) necesaria para dar una proporción de segmento de polímero:policarbonato de 80 : 20. Los ensayos mecánicos efectuados en las muestras indican que las mezclas de MPC son superiores a las mezclas de PC en su resistencia, módulo, elasticidad y dureza Shore en particular a temperaturas más elevadas, así como en su resistencia a la propagación del rasgado (Str.). Sólo el producto conteniendo MPC tiene propiedades de resistencia superiores a 80°C.

	A	B	C
Aditivos	ninguno	PC	MPC
F	15,7	10,7	14,1
D	840	810	465
M	4,0/6,3	5,5/6,7	10,4/-
H 23°	91	91	94
H 70°	79	80	93
H 100°	24	9	78
H 120°	8	7	56
H 150°	0	0	8
E 23/70°	47/38	45/36	48/40
Str.	150	140	225
F 80°	0,3	0,4	7,4

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra el efecto del MPC en comparación con el del poliestireno como constituyente de la mezcla polímera. Un dibloque de estireno/butadieno (peso molecular 20.000/30.000) se copula en forma análoga al ejemplo 3. Se agregan 15 phr de un aceite extendedor (Gulf Oil 2212). La solución se divide en dos, y a cada mitad se le agregan 20 phr de poliestireno BASF 165 H (muestra A) y 20 phr de tetrametilbisfenol-A-policarbonato ($\eta_{rel} = 1,30$). Una vez aislados los productos por elaboración con vapor y secado se hallaron las siguientes propiedades mecánicas:

	A	B
F	12,0	15,0
D	740	615
15 M 300/500	4,7/7,9	5,9/11,0
H 23°	82	92
H 70°	72	84
H 100°	39	68
H 120°	16	46
20 H 150°	3	14
E 23/70°	41/36	45/37
Str.	120	190
F 80°	2,8	6,5
D 80°	590	640

25 Las mejoras en las propiedades obtenidas por la adición del MPC en comparación con las mejoras obtenidas con el poliestireno se aprecian claramente en todas las medidas efectuadas.

Ejemplo 8

A un segmento preparado en forma análoga al del ejemplo 3 (teniendo un peso molecular del dibloque de 20.000/20.000 PS/PBD) se le agregan en solución, respectivamente, 10, 20, 30, 100 y 200 phr de MPC. Los productos tenían las siguientes propiedades mecánicas:

	A	B	C	D	E
MPC	10 phr	20 phr	30 phr	100 phr	200 phr
F	17,5	18,7	19,1	23,0	35,0
10 D	595	555	470	100	20
M	7,2/12,9	10,1/16,8	14,1/-		
H 23°	90	94	97	98	98
H 70°	90	94	95	96	96
H 100°	79	69	74	80	85
15 H 120°	37	41	54		
H 150°	8	15	14		
E 23/70°	50/38	44/33	44/36		
Str.	410	250	395		
F 80°	10,0	7,6	8,0	19,0	23,0
20 D 80°	800	540	485	160	25

Ejemplo 9

50 partes de un copolímero tribloque teniendo la estructura S-B-S y pesos moleculares de segmento de 15.000 para estireno y 60.000 para butadieno se mezclan con 50 partes de tetrametil-bisfenol A-policarbonato ($\eta_{rel} = 1,30$, medido en una solución de 0,5 g en 100 cc de cloruro metilénico a 25°C) en un tren de rodillos a 260°C. La masa resultante se granuló y se extruyó formándose muestras de ensayo. Como comparación, se fabricaron muestras de ensayo análogas del mismo policarbona-

to, pero sin la adición del polímero de bloque. La tabla muestra las resistencias al impacto en pieza entallada de la mezcla durante un margen de temperaturas amplio. Las cifras obtenidas son excelentes y sustancialmente superiores a aquéllas del polycarbonato.

	$a_K^{1)}$	RT	0°	-40°C
MPC		4	4	3 cmkp/cm ²
Mezcla		15	15	13

(1) Resistencia al impacto en pieza entallada según DIN 53 453)

10 Ejemplo 10

Según el ejemplo 9 se prepara una mezcla de 35 partes de polímero de segmento y 65 partes de MPC ($\eta_{rel} = 1,30$). Este producto presenta asimismo una resistencia al impacto en pieza entallada mejorada:

	$a_K^{1)}$	25°	0°	-40°C
MPC		4	4	3 cmkp/cm ²
Mezcla		12	12	10

(1) Resistencia al impacto en pieza entallada según DIN 53 453).

20 Ejemplo 11

364 g de estireno se disuelven en 5000 cc de tolueno anhidro. La solución se activa con 36,4 mmoles de litio butílico. Después de 2 horas a 50°C se agregan 1092 g de butadieno y la mezcla se polimeriza durante otras 2 horas a 55°C. Se agregan entonces 36,4 mmoles de carbonato dietílico y la mezcla se deja

5 reaccionar durante 30 minutos antes de agregar 0,5 phr de un antioxidante fenólico. La mezcla de reacción se divide en 3 partes iguales, y a cada parte se le agrega la cantidad dada de tetrametilbisfenol-A-policarbonato ($\eta_{rel} = 1,30$) en forma de una solución en tolueno.

A : 18,8 phr (92 g), B : 25 phr (121 g), C : 31,2 phr (151 g).
El caucho se aísla por precipitación, se seca, y se conforma a muestras de ensayo.

	A	B	C
10 F	14,0	14,5	14,3
D	740	640	575
M (300/500 %)	4,7/9,7	7,0/12,5	8,7/13,4
H 23°	67	72	76
H 70°	54	59	63
15 H 100°	38	42	42
H 120°	20	26	26
H 150°	4	7	9
E 23/70	66/60	64/57	64/55
Str.	220	250	330

20 Este ejemplo indica que se pueden obtener asimismo mezclas menos duras con excelentes propiedades mecánicas sin la adición de aceites plastificantes.

Ejemplo 12

25 En 1300 cc de tolueno seco se disuelven simultáneamente 2 cc de tetrahidrofurano, 182 g de butadieno y 70 g de estireno. La mezcla se activa con 2,6 mmoles de butillitio y se polimeriza durante 3 horas a 55°C. A continuación se agregan 2,0 mmoles de éster de dietilo de ácido carboxílico y se reacciona

durante 30 minutos a 20°C. La solución polímera obtenida se estabiliza con 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico por 100 partes de polímero y se agregan 35,7 g de tetrametil-bisfenol-A-policarbonato (MPC, $\eta_{rel} = 1,30$) en forma de una solución al 20 % en peso en tolueno. Los polímeros se precipitan de la mezcla con etanol y se secan en vacío a 70°C. Se preparan placas de ensayo de la mezcla polímera obtenida. El resultado es el siguiente:

	F	D	M(300/500 %)	H 23°
10	2,4	400	1,4/-	65

Esta tabla indica que la mezcla de un copolímero estadístico de butadieno/estireno con un tetrametil-bisfenol-A-policarbonato no da un producto de resistencia suficiente.

Ejemplo 13

El polímero de estireno-butadieno (S/B) del ejemplo 8 se mezcla con bisfenol-A-policarbonato (PC), tetrametil-bisfenol-A-policarbonato del ejemplo 12 (MPC) y poliestireno (PS, poliestireno 165 H, BASF) según se indica en la tabla a continuación. Las mezclas se procesaron por destilación de vapor y se determinaron las propiedades mecánicas:

Ejem plo	S/B	PC	MPC	PS	F	D	M	H(23,70,100,150°)				Str. F (80°C)		
	partes en peso													
A	100	-	20	-	19,7	545	12,0/ 17,9	97	96	93	17	535	9,7	
25	B	100	5	15	-	17,2	610	7,4/ 10,4	95	95	81	6	320	
	C	100	10	10	-	14,1	640	6,8/ 10,4	96	94	75	6	315	
30	D	100	-	-	20	14,2	555	4,9/ 9,6	94	92	38	0	220	1,2

Los datos mecánicos hallados demuestran claramente las propiedades mejoradas para todas las mezclas de policarbonato en comparación con las mezclas de poliestireno.

Ejemplo 14

5 Este ejemplo describe mezclas con baja dureza Shore. Se prepara un polímero de estireno/butadieno del peso molecular 20.000/40.000 y se enlaza según el ejemplo 3 con etilcarbonato. A la mezcla polímera se le agregan 33 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de un aceite extendedor de caucho
10 y 33 partes en peso por 100 partes de polímero de tetrametilbisfenol-A-policarbonato (según se emplea en el ejemplo 12). La mezcla se procesa por destilación de vapor y se determinan las propiedades mecánicas de la mezcla. La tabla a continuación muestra los resultados en comparación con un copolímero de bloque de estireno/butadieno comercial de la misma dureza (Cariflex TR 4122 de Shell AG).
15

	F	D	M	H(23,70,100,150°)				Str.
Ejemplo	14,0	715	4,1/8,6	63	58	50	13	105
Cariflex	7,4	980	2,4/3,6	74	46	5	0	88

20 Ejemplo 15

100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado de estireno/butadieno (Kraton G[®] 1650 Shell AG) se mezcla a) con 20 partes en peso y b) con 30 partes en peso de un tetrametilbisfenol-A-policarbonato (MPC $\eta_{rel} = 1,30$) en forma
25 de soluciones en tolueno. Se agregan 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de di-terc.butilmetilfenol como estabilizador y los polímeros se precipitan con etanol. La mezcla se seca en vacío a 70°C y se obtiene un material elástico

5 cuyos datos mecánicos se indican en la tabla a continuación. Los mismos datos para el copolímero de estireno/butadieno hidrogenado puro se indican como comparación. Evidentemente, los módulos se mejoran así como la distorsión bajo calor (según se aprecia por el aumento en la dureza Shore A y la resistencia), y asimismo se mejora la resistencia a la propagación del rasgado.

Ejemplo	F	D	M(300/500 %)		H(23,70,100,120,150°C)				
10 A	14,0	315	13,1	-	83	78	68	55	29
B	17,4	185	-	-	87	83	75	65	34
Kraton G 1650	16,7	555	3,5	10,7	78	67	39	27	23

Ejemplo	E(23/70°C)	Str	F(80°C)	D(80°C)
15 A	54/58	130	6,2	345
B	57/54	165	7,2	320
Kraton G 1650	57/60	97	2,5	425

Ejemplo 16

20 Se repita el ejemplo 15, pero se emplea un copolímero de estireno/butadieno diferente (Kraton G 1652^R de Shell AG). El resultado se indica en la tabla a continuación.

Ejem plo	F	D	M(300/500 %)		H(23,70,100,120,150°C)				
A	15,0	280	-	-	83	78	62	45	19
B	20,4	280	-	-	84	82	66	53	29
5 Kraton G 1652	20,0	530	4,8	17,4	78	67	31	22	10

Ejem plo	E(23/70°C)	Str.	F(80°C)	D(80°C)
A	58/63	110	4,1	225
B	57/61	150	5,6	205
1 ⁰ Kraton G 1652	63/61	88	1,6	250

Ejemplo 17

De 100 partes de Solprene 406 (un copolímero de bloque de estireno/butadieno de Phillips tipo radial conteniendo un 40 % de estireno) y 20 partes de policarbonato de tetrametil-
 15 bisfenol A (MPC, $\eta_{rel} = 1,28$) y 20 partes de poliestireno 165 H (BASF), se preparan dos soluciones de tolueno al 20 %. Después de precipitar con etanol se procede en la forma usual. Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas se indican a continuación. Los resultados obtenidos del
 20 Solprene 406 sin diluir se indican en la línea A.

Ejem plo	Solprene 406	MPC	Poli- esti- reno 165 H	F	D	M	300/500	H23/70/100/120/150°C				
25 A	100	-	-	12,7	655	3,2/6,2	92	76	32	21	7	
B	100	20	-	20,8	440	12,8/-	97	96	90	66	17	
C	100	-	20	14,8	520	8,1/14,1	95	91	52	29	8	

	E 23/70°	Str.	H (Shore D) 23/70°
A	41/35	110	-
B	41/35	305	45/35
5 C	39/33	235	41/33

Ejemplo 18

En una solución de tolueno se prepara un poliestireno viviente (peso molar cinético 15.000) de estireno y butil-litio. A esta solución se agrega una mezcla de tolueno, butadieno y divinilbenceno. La cantidad del butadieno se dimensiona, de manera que se calcule un peso molecular cinético de 40.000. La proporción molar entre divinilbenceno y litio alquílico es de 5. Después de 3 horas se para la reacción agregando algunas gotas de metanol, la solución se estabiliza con di-terc.butilmetilfenol y una mitad de la solución (A) se mezcla con una solución de 20 partes de MPC en tolueno por 100 partes de cada uno de los polímeros de segmento; la otra mitad (B) se mantiene invariable. El procesado se efectúa precipitando con alcohol etílico. Después de preparar muestras de ensayo a 170°C se determinan las propiedades mecánicas como sigue:

Ejem plo	F	D	M	H Shore A					E	Str. Shore D		
			300/ 500 %	23/70	100	120	150°	23/70°	23/70°			
A	17,3	600	7,6/ 14,6	74	68	59	49	24	59/56	120	25	16
25 B	12,4	1010	1,9/ 2,9	61	50	23	12	-	64/56	80	15	7

Ejemplo 19

Empleando tolueno como disolvente se preparan polímeros de dibloque de estireno/butadieno vivientes (S-B-Li). Los pesos moleculares calculados para los dos bloques se indican en la tabla a continuación. Se agrega entonces divinilbenceno en una proporción molar con respecto a la cantidad de butillito empleado, según indicado. Después de 3 horas se para la reacción mediante adición de algo de metanol, la solución se estabiliza con un antioxidante fenólico y, si es necesario, se agrega la cantidad de MPC (rel. $\eta = 1,28$) según se indica en la tabla a continuación.

Ejem plo	MG.10 ⁻³		DVB Li	MPC phr	F	D	M 300/500	Dureza 23/70/100/120/150°				
A	15	20	3,0	-	5,8	600	3,5/5,1	84	70	17	3	-
B	15	20	3,0	20	12,3	625	8,8/11,7	96	86	46	27	5
C	20	40	6,0	-	8,7	645	2,6/4,4	85	70	41	26	13
D	20	40	6,0	20	15,7	480	9,0/-	90	86	71	60	32

Ejem plo	E 23/70°	Str.	Shore D 23/70°
A	41/36	145	30/12
B	45/38	225	40/26
C	47/40	130	27/18
D	49/47	180	40/31

Ejemplo 20

Análogo al ejemplo 19 se preparan polímeros conteniendo isopreno en lugar de butadieno.

Ejem plo	Mg.10 ⁻³ Sty	IPN	DVB Li	MPC phr	F	D	M 300/500	Dureza 23/70/100/120/150°
A	20	40	6,0	-	19,6	960	2,2/3,6	68/58/ 28/ 13/ 5
B	20	40	6,0	20	16,3	760	6,0/11,0	71/65/55/44/ 16

5

Ejemplo	E 23/70°	Str.	Shore D 23/70°
A	51/55	110	17/10
B	51/59	115	22/16

Ejemplo 21

10 Aquí se indica la influencia del procesado sobre las propiedades del producto. Una solución en tolueno según la mezcla del ejemplo 8 B no se precipitó, sino que se destiló por vapor. La determinación de la dureza Shore A dió los siguientes valores:

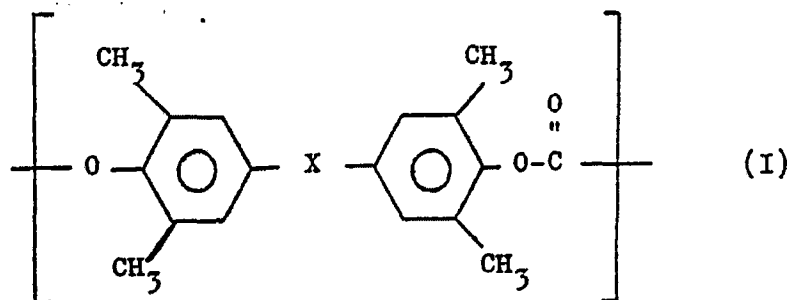
15

	23°	70°	100°	120°	150°
Ejemplo 21	96	96	94	72	25
Ejemplo 8 B	94	94	69	41	15

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar cauchos termoplásticos, caracterizado porque comprende combinar en solución o en estado puro de 99 a 1% en peso de uno o más copolímeros segmentados que incluyen polímeros segmentados parcial o totalmente hidrogenados de segmentos A y B alternantes, lineales o ramificados, en donde A son bloques poliméricos de compuestos vinílicos aromáticos con $T_g > 20^\circ\text{C}$ (segmento duro) y B son bloques poliméricos que contienen dienos conjugados polimerizados con $T_g < 0^\circ\text{C}$ (segmento blando); con 1 a 99% en peso uno o más polícarbonatos aromáticos en donde las cadenas lineales consisten, en un grado de por lo menos 50%, en unidades estructurales de fórmula general



en la que X es alquileno o alquilideno C_1-C_5 , y las combinaciones de polímeros se aíslan de las soluciones combinadas, mediante la introducción simultánea de la solución y vapor en agua caliente a una temperatura comprendida entre 60 y 120°C , el polímero se precipita de esta manera en forma de grumos y, después de eliminar el agua, se aísla por secado en un horno de vacío, un tornillo secador o en secadores de banda.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros se combinan aproximadamente a una temperatura comprendida entre 150 y 280°C en un aparato adecuado

do, tal como un tornillo evaporador.

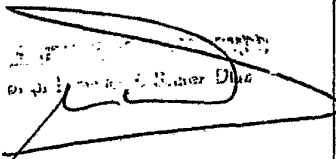
3.- Procedimiento para preparar cauchos termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT


D. J. ...
D. J. ...

