



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES 471440
FECHA DE PRESENTACION
5 JULIO DE 1.978

PATENTE DE INVENCION 20 DIC. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 813.582	7 Julio 1.977	EE.UU. de Norteamerica

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIMERO RESINOSO CON ELEVADA RESISTENCIA A LOS IMPACTOS".

71 SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Lawrence Martin Fodor.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Es bien conocido producir poliestireno con elevada resistencia a los impactos mezclando un caucho con el polietileno. Se mejora así la resistencia a los impactos del poliestireno, pero con un sacrificio sustancial respecto a sus otras propiedades. Es igualmente conocido que algunos copolímeros radiales en bloques, pero no todos, presentan una elevada resistencia a los impactos, véase por ejemplo la patente de los Estados Unidos número 3.369.517 a nombre de Kitchen y Socios.

Sería conveniente conseguir composiciones de copolímeros de compuesto aromático monovinil sustituido/dieno conjugado dotadas de la elevada resistencia a los impactos asociada con el polímero radial específico de dicha patente a nombre de Kitchen y Socios, sin los inconvenientes asociados con los materiales resinosos reforzados por caucho.

Un objeto de la invención consiste en proporcionar mezclas de copolímeros en bloques con elevada resistencia a los impactos.

De acuerdo con la invención, se proporciona una mezcla de un copolímero resinoso radial de compuesto aromático monovinil sustituido/dieno conjugado y de un copolímero resinoso lineal de compuesto aromático monovinil sustituido/dieno conjugado, presentando esta mezcla un índice de heterogeneidad del bloque de compuesto aromático monovinil sustituido incluido en la gama de 2,5 a 4.

Se ha comprobado que la elevada resistencia a los impactos de los copolímeros resinosos radiales en bloques obtenidos con la adición en varias veces del compuesto aromático monovinil sustituido y del iniciador

471440

está relacionada con la morfología de los copolímeros. Más precisamente, se ha comprobado que un índice de heterogeneidad muy reducido del bloque compuesto aromático monovinil sustituido, la morfología se caracteriza por
5 unas esferas del componente dieno polimerizado en una capa del componente de compuesto aromático monovinil sus tituido polimerizado. Cuando un artículo fabricado por moldeo con una resina de este tipo se somete a un choque la fase poliestireno recibe la mayor parte del choque y,
10 por tanto, deben preverse valores de resistencia al impacto relativamente reducidos. Con índices de heterogeneidad más elevados, la morfología se hace laminar y la resistencia a los impactos es muy elevada. Cuando se aumenta todavía más el índice de heterogeneidad, se for-
15 ma una estructura invertida que presenta esferas o elipsoides del compuesto aromático monovinil sustituido poli merizado en una capa de dieno polimerizado. Esta estructura dá un producto que presenta una consistencia parecida a la del queso (débil y friable). Se ha comprobado que la morfología está relacionada con el valor de tan-
20 gente delta que se obtiene en una prueba dinámica de viscoelasticidad. Si el comportamiento en presencia de fuerzas se compara con el de un muelle y de un amortiguador, los valores de tangente delta dependen del grado en que actúa el componente de amortiguador, es decir el
25 grado en el cual no se obtiene un comportamiento totalmente elástico. De manera específica, en lo que se refiere a las mezclas según la invención, aquellas que tienen un índice de heterogeneidad inferior a 2,5 aproximadamen-
30 te, presentan la morfología caracterizada por esferas del

componente de dieno polimerizado en una capa de componente polimerizado del compuesto aromático monovinil sustituido, como lo ponen en evidencia los valores máximos de tangente delta. Entre 2,5 y 4 aproximadamente, los valores máximos de tangente delta indican una configuración laminar; por encima de 4, los valores máximos de tangente delta indican una estructura invertida. Aproximadamente en la transición entre las mezclas de baja resistencia a los impactos que tienen un bajo índice de heterogeneidad indicativo de la configuración esférica y las mezclas de elevada resistencia a los impactos que tienen un índice de heterogeneidad intermedio indicativo de la configuración laminar, puede existir una configuración de transición en la cual se encuentran dominios de polidieno cilíndrico en una capa de poliestireno.

Por tanto, de acuerdo con la invención, por lo menos un copolímero resinoso lineal, normalmente en bloques sólidos, de por lo menos un compuesto aromático monovinil sustituido y por lo menos un dieno conjugado se mezcla, por lo menos, con un copolímero resinoso acoplado radial normalmente en bloques sólidos de, por lo menos un compuesto aromático monovinil sustituido y, por lo menos un dieno conjugado, en proporciones adecuadas para preparar las mezclas resistentes a los impactos que son características de la presente invención. Si existe una diferencia sustancial entre los pesos moleculares de la porción de compuesto aromático monovinil sustituido de los copolímeros radial y lineal, el índice de heterogeneidad deseado puede obtenerse con una cantidad relativamente importante de uno de los copolímeros y una cantidad rela-

tivamente pequeña del otro. Por ejemplo, pueden efectuarse mezclas con una relación variable entre 90:10 y 10:90% en peso, de copolímero radial y copolímero lineal, aunque generalmente, las mezclas contendrán aproximadamente entre 50 y 65% en peso de la porción de peso molecular elevada ya sea lineal o bien radial, y aproximadamente 50 a 35% en peso de la porción de peso molecular reducido, siendo esta última radial cuando la porción de peso molecular elevado es lineal, y siendo lineal cuando la porción de peso molecular elevado es radial.

El término "resinoso" se utiliza en el sentido convencional para designar un material normalmente sólido que no tiene las propiedades del caucho. Generalmente, estos materiales tienen una dureza Shore D (ASTM D-1706-61) superior a 62, y generalmente superior a 65. Los componentes constitutivos contendrán generalmente de 41 a 95% en peso de componente de compuesto aromático monovinil sustituido polimerizado y, preferentemente de 50 a 95% en peso de componente de compuesto aromático monovinil sustituido polimerizado, y de manera todavía más preferida de 70 a 95% en peso de compuesto aromático monovinil sustituido polimerizado. La composición final contendrá generalmente por lo menos 45% y preferentemente por lo menos 50%, de componente aromático monovinil sustituido polimerizado, incluso si uno de los componentes puede presentar un contenido ligeramente inferior a esta cantidad. De manera todavía más preferida, la composición final contendrá de 70 a 95% en peso de componente aromático monovinil sustituido polimerizado.

El peso medio y los números que expresan el

peso molecular medio que se emplean para calcular los valores de índice de heterogeneidad se calculan de la manera conocida, basándose en las cantidades de agentes reactivos empleados en cada fórmula. Más precisamente, se supone que existe una monodispersión, lo que constituye una aproximación razonable, ya que la distribución de peso molecular de cada polímero producido es extremadamente estrecha. Por tanto, el número de moles de iniciador se divide por el número de gramos de monómero para obtener el número de gramos de polímero por mol o número que expresa el peso molecular medio, que es esencialmente idéntico al peso medio. A continuación, se sustituye este valor en la fórmula que se indica más adelante. La experiencia pasada basada en una operación real de digestión de un copolímero en peróxido para separar el bloque estireno polimerizado, el cual ha sido analizado a continuación utilizando cromatografía de permeación en gel, han demostrado que los valores calculados son muy parecidos a los valores medidos.

El índice de heterogeneidad (HI) se expresa por la fórmula :

$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\frac{W_1 S_1 M_{S1} + W_2 S_2 M_{S2}}{W_1 S_1 + W_2 S_2}}{\frac{N_1 M_{S1} + N_2 M_{S2}}{N_1 + N_2}}$$

en la cual:

W es el peso de la fracción (1 es mayor, 2 es menor).

S es el contenido de estireno de la fracción

N es el número de moles de los bloques de estireno en la fracción.

M_s es el peso molecular del bloque de estireno en la fracción.

La fórmula que antecede corresponde al caso en el cual se han mezclado dos polímeros. Si se desea, pueden utilizarse 3 o más polímeros y estas mezclas están incluidas en el alcance de la invención.

A título de ejemplo de cálculo, se dá a continuación el cálculo de HI para la operación 10 de la Tabla II.

$$W_1 = 0,54$$

$$W_2 = 0,46$$

$$S_1 = 0,92$$

$$S_2 = 0,54$$

$$M_{S1} = 203.000$$

$$M_{S2} = 15.500$$

$$N_1 = 0,000244$$

$$N_2 = 0,0016$$

$$\begin{aligned}
 \text{HI} &= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\left(\frac{(0,54)(0,92)(203.000) + (0,46)(0,54)(15.500)}{(0,54)(0,92) + (0,46)(0,54)} \right)}{\left(\frac{(0,000244)(203.000)}{0,000244} + \frac{(0,0016)(15.500)}{0,00160} \right)} \\
 &= \frac{\left(\frac{104700}{0,745} \right)}{\left(\frac{74,33}{0,00184} \right)} = 3,48
 \end{aligned}$$

Los polímeros radiales utilizados en la presente invención pueden ser descritos por la notación $(A-B)_nY$, en la cual A representa un bloque de polímero de hidrocarburo aromático monovinil sustituido, B representa un polímero en bloque de dieno conjugado, Y representa el residuo de un agente de acoplamiento polifuncional, y n representa el

número de grupos funcionales del agente de acoplamiento que han sido introducidos en la reacción de acoplamiento y es un número entero igual por lo menos a 3. Estos polímeros radiales pueden prepararse de acuerdo con el método de la patente de los Estados Unidos número 3.639.517 a nombre de Kitchen y Socios, salvo que se necesita una sola adición del compuesto aromático monovinil sustituido y del iniciador. Se incorpora a título de referencia la memoria de dicha patente a nombre de Kitchen y Socios. De manera resumida y de acuerdo con el procedimiento mencionado aquí, la polimerización secuencial del estireno o de otro hidrocarburo aromático monovinil sustituido y del butadieno u otro dieno conjugado, se efectúa utilizando un iniciador a base de organolitio y a continuación se acopla el polímero resultante terminado por litio con el agente de acoplamiento polifuncional. Sin embargo como se ha indicado más arriba, se necesita solamente una carga de compuesto aromático monovinil sustituido y de iniciador para los componentes de las mezclas según la invención. El estireno y el 1,3-butadieno son los monómeros actualmente preferidos.

El componente polímero lineal puede obtenerse de varias maneras bien conocidas en la técnica. Un grupo de polímeros lineales adecuado para ser utilizado en la invención puede definirse por la notación $(A-B)_2X$, en la cual los símbolos A y B tienen el mismo significado que más arriba y X es el residuo de un agente de acoplamiento difuncional. Estos polímeros pueden prepararse de acuerdo con la patente a nombre de Kitchen y Socios mediante sustitución de un agente de acoplamiento difuncio

nal tal como el acetato de etilo por el agente de acoplamiento polifuncional y, como en el caso de los componentes variables, se utiliza sólo una carga de iniciador única. Los agentes de acoplamiento difuncional se describen más detalladamente en la patente de los Estados Unidos número 3.280.084 a nombre de Zelinski y Socios, y en la patente de los Estados Unidos número 3.639.521 a nombre de Hsieh, cuyas memorias se incorporan aquí a título de referencia.

10 Otro grupo de polímeros lineales útiles son los que se describen por medio de la anotación A-B-A y que se obtienen mediante adición secuencial del iniciador y del primer segmento de compuesto aromático monovinil sustituido que se polimeriza; a continuación, se añade y polimeriza el componente de dieno conjugado, y finalmente, se
15 añade y polimeriza la segunda carga de compuesto aromático monovinil sustituido. Naturalmente, en estos casos, los primeros y segundos bloques A son tales que el polímero inicial tenga un índice de heterogeneidad que se sitúa
20 fuera de la gama de 2,5 a 4.

Además de la preparación separada de los polímeros radiales y lineales, es posible producir las mezclas según la invención in situ, de acuerdo con el procedimiento de dicha patente a nombre de Kitchen y Socios,
25 salvo que se utiliza una mezcla de agente de acoplamiento difuncional, y un agente de acoplamiento que tiene por lo menos tres emplazamientos reactivos.

Se observará que los polímeros sencillos A-B no son adecuados por ser empleados como uno de los componentes de la invención, ya que la utilización de polímero li-
30

neal A-B en lugar de polímero lineal A-B-A dá lugar a un producto con consistencia de queso, cualquiera que sea el valor de HI.

Los compuestos aromáticos monovinil sustituidos o mezclas de los mismos, que son adecuados, son aquellos que contienen de 8 a 18 átomos de carbono por molécula. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen estireno, 3-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-decilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolies-tireno, 4-(4-fenil-n-butil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y mezclas de éstos. El estireno es el compuesto aromático monovinil sustituido preferido y, para mayor sencillez, el invento se describirá en lo que sigue con relación a la utilización de estireno, quedando entendido que la invención no se limita a la utilización de estireno como compuesto aromático monovinil sustituido.

Los dienos conjugados adecuados, o las mezclas de los mismos, que pueden emplearse en la presente invención, incluyen aquellos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, prefiriéndose los que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos de compuestos adecuados pueden indicarse el 1,3-butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, el piperileno y el 3-butil-1,3-octadieno. El dieno preferido es el 1,3-butadieno y la invención se describirá en lo que sigue con relación al butadieno, quedando entendido que, en lo que sigue, se menciona el butadieno a título de ejemplo sólomente y que la invención no se limita a éste.

Los iniciadores de polimerización utilizados de

acuerdo con la invención son bien conocidos en la técnica y pueden describirse de manera general como siendo iniciadores a base de organolitio. Se prefieren los compuestos hidrocarbilmmonolitio, que pueden representarse por la fórmula TLi en la cual R es un radical hidrocarbano elegido entre los radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono por molécula, aproximadamente. Unos iniciadores adecuados para ser utilizados con la invención incluyen, por ejemplo :

n-butilitio, sec-butilitio, metilitio, fenilitio, naftilitio, p-tolilitio, ciclohexilitio y eicosilitio. En razón de su eficacia particular, se prefiere actualmente el n-butilitio.

Unos agentes de tratamiento polifuncionales (es decir agentes de tratamiento que tiene por lo menos tres grupos funcionales por molécula) que pueden utilizarse de acuerdo con la invención para la preparación de los copolímeros en bloque ramificados, son los poliepóxidos, tales como el aceite de linaza epoxidizado, el aceite de soja epoxidizado, el 1,2,5,6,9,10-triepoxicano; las poliiminas, tales como el óxido de tri(1-aziridinil)fosfina; los poliisocianatos tales como el benceno-1,2,4-triisocianato; los polialdehidos, tales como el 1,4,7-naftalenetricarboxialdehido; los polihaluros, tales como el tetracloruro de silicio, o las policetonas, tales como la 1,4,9,10-antracenetetrona y los polialcoxisilanos tales como el metiltrimetoxisilano.

Unos agentes de acoplamiento difuncionales adecuados incluyen los diisocianatos, las diiminas (diaziridinil) los dialdehidos, los dihaluros, etc. Unos compues-

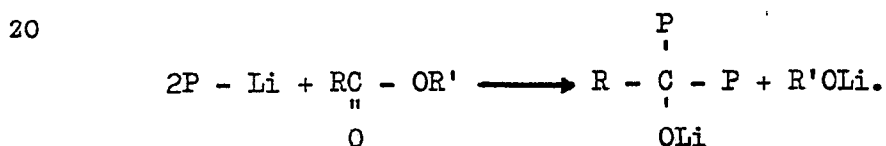
tos que pueden indicarse a título de ejemplo son: el
 benceno-1,4-diisocianato; el naftaleno-2,6-diisocianato;
 el naftaleno-1,3-diisocianato; el óxido de di(1-aziridinil)etilfosfina; el óxido de di(2-fenil-1-aziridinil)propilfosfina; el sulfuro de di(2,3-dimetil-aziridinil)hexilfosfina; el 1,4-naftalenodicarboxialdehído; el 1,9-antracenedicarboxialdehído; la 2,4-hexanediona; la 1,10-antracenediona; el diclorodietilsilano; el dibromodibutilsilano; el difluorodieciclohexilsilano; la di-n-hexildifluorotina; la difenilbromotina; la dietildialiltina; la diciclohexildiclorotina; la didodecilclorobromotina, y la di(3-metilfenil)cloroaliltina, etc.

Otro agente de tratamiento difuncional adecuado es el dióxido de carbono.

Los agentes de acoplamiento difuncionales preferidos son los ésteres de la fórmula



los cuales se cree que reaccionan de la siguiente manera:



R y R' son preferentemente radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. El agente más preferido es el etilacetato.

Las mezclas de polímeros lineales y radiales se preparan mezclando íntimamente los polímeros sólidos por medio de un extrusor, de un laminador, de un mezclador tipo Banbury, etc, o mezclando los polímeros conjuntamente y separando el solvente de la mezcla de polímeros.

Los valores de tangente δ máximos y de T (Tangente δ máximo) han sido obtenidos por medio de un viscoelastómetro de lectura directa tipo Vibron (Modelo DVV-II (Toyo Instruments, Co., Tokyo, Japón). Los experimentos con el Viscoelastómetro Vibron se efectuaron en muestras de prueba cortadas en una película moldeada por compresión midiendo 0,05 cm. de ancho (1/8") 3 cm. de largo (1,2") y aproximadamente 0,025 cm. de espesor (10 milésimas de pulgada). Cada muestra de prueba se sometió a medición a 35 Hz con temperaturas radiales entre aproximadamente -100°C y 20°C.

E J E M P L O I

Se preparó una serie de copolímeros dibloques conteniendo estireno polimerizado y butadieno polimerizado, en un reactor de acero inoxidable de 0,02 m³ (5 galones) provisto de un agitador. Las abreviaturas de los varios compuestos utilizados en las preparaciones son las siguientes:

	Ciclohexano	CyC ₆
20	Tetrahidrofurano	THF
	n-Butilitio	NBL (7,5% en peso en CyC ₆)
	Estireno	S
	Butadieno	B
	Etilacetato (agente de acoplamiento difuncional)	EA
25	Metiltrimetoxisilano (agente de acoplamiento trifuncional)	MTMS
	Tri(nonilfenil)fosfito	TNPP
	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	BHT

El orden de adición era el siguiente: ciclohexano, esti-

reno, THF, NBL, reacción, butadieno, reacción, agente de acoplamiento. Cada muestra de polímero después del acoplamiento, bien con EA o bien con MTMS, se trató con 3 cm³ de agua y se introdujo en el reactor CO₂ a una presión de 414 kPa (60 libras/pulg²). Después de 10 minutos aproximadamente, una solución de ciclohexano conteniendo una cantidad suficiente de TNPP y de BHT para obtener 1,5 partes en peso de TNPP por cada 100 partes en peso de polímero seco y 0,5 partes en peso de BHT por cada 100 partes en peso de polímero seco, se añadió a la masa de polímero y se mezcló durante 10 minutos aproximadamente. Se tomó una muestra de la masa, se eliminó el solvente, y se determinó la fluencia en estado de fusión del polímero de acuerdo con ASTM D123862T a 200°C y una carga de 5 kg.

La diferencia entre las cantidades total e inicial de ciclohexano utilizadas en cada operación representa la cantidad utilizada para introducir los monómeros, el NBL y el agente de acoplamiento en el reactor. En general, se utiliza aproximadamente 0,09 kg de ciclohexano para introducir cada componente en el reactor, durante esta operación.

Las cantidades de compuesto utilizadas y las condiciones de preparación de los varios copolímeros se indican en la Tabla I.

25

30

80 25 20 15 10 5 1

T A B L A I

PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUES DE ESTIRENO-BUTADIENO

Tanda no	Cyc ₆ , kg		THF (g)		S (g)		NBL (1)		B (g)		S		Tiempo tempera- tura de cresta (min)		Tiempo tempera- tura de cresta (min)		Fluencia en estado de fusión de MTMS		Rela- ción Ponde ral. S/B
	Total	I	Ini	cial	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	9F	9C	9F	9C	EA(2)	(g)	(g)	Tipo del polimero acoplado	
1	4,0	3,7	0,34	1242	7,0	0,039	108	21	184	84	20	196	91	0,41	0	0,76	0	lineal	92/8
1A	3,4	3,1	0,28	621	35,7	0,233	529	21	180	82	20	222	106	0	1,4	37,2	1,4	radial	54/46
2	4,3	3,9	0,36	1254	12,4	0,065	171	32	214	101	20	202	94	0,64	0	3,2	0	lineal	88/12
2A	3,2	2,9	0,28	624	39,6	0,276	451	21	165	74	20	206	97	0	1,6	75,6	1,6	radial	58/42
3	4,3	3,9	0,36	1254	8,9	0,047	171	24	178	81	20	200	93	0,46	0	0,80	0	lineal	88/12
3A	3,2	2,9	0,28	624	35,6	0,248	451	25	172	78	20	204	96	0	1,4	93,0	1,4	radial	58/42
4	4,0	3,7	0,34	1242	7,0	0,039	108	28	178	81	20	199	93	0	0,37	1,2	0,37	radial	92/8
4A	3,5	3,1	0,28	621	35,7	0,233	529	21	162	72	20	220	104	1,8	0	48,0	0	lineal	54/46
5	4,4	4,0	0,48	1796	6,1	0,048	94	28	185	85	20	183	84	0,5	0	4,3	0	lineal	95/5
5A	2,6	2,3	0,29	455	32,9	0,440	655	23	160	71	20	244	118	0	3,5	21,1	3,5	radial	41/59

(1) solución al 7,5% en peso en ciclohexano; el peso en g. se refiere al peso de la solución, el PHM al NBL real.

(2) solución al 10% en peso en ciclohexano salvo en 5 y 5A donde es de 15%. Los números se refieren al número de g. de la solución. Las temperaturas en 9C han sido redondeadas al número entero más próximo.

E J E M P L O 2

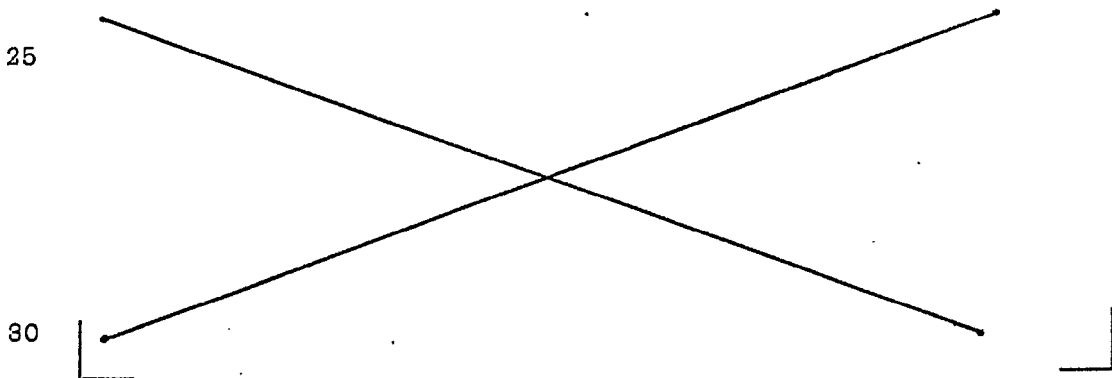
Las mezclas de polímero realizadas en el Ejemplo I han sido combinadas dos a dos, es decir operaciones 1 y 1A, 2 y 2A, etc. agitadas cuidadosamente, se eliminó por ebullición aproximadamente la cuarta parte del solvente y se recuperó el polímero mediante vaporación instantánea del resto del solvente a una temperatura de aproximadamente 166°C (330°F). Se secó más completamente el producto en un horno bajo vacío a 99°C, después de lo cual una parte del polímero mezclado se trituró durante 3 minutos en un molino de rodillos a aproximadamente 138°C, después de lo cual se empezó la laminación para homogeneizar y densificar más completamente el producto. Se determinó la fluencia en estado de fusión como en el caso anterior. Igualmente, se prepararon unas muestras de película para mediciones dinámicas de viscoelasticidad a partir de cada mezcla de polímero mediante moldeo por compresión de muestras de 1 g. a 34,5 MPa (5.000 libras/pulg²) durante 4 minutos y a continuación durante 1 minuto a 206,8 MPa (30.000 libras/pulg²). Las muestras se enfriaron en aproximadamente 10-15 minutos hasta aproximadamente 88°C bajo una presión de 2.100 kg/cm² (30.000 libras/pulg²), haciendo pasar el agua de refrigeración a través de la prensa y a continuación se extrajeron las muestras. Se efectuaron mediciones de módulo dinámico y de ángulo de pérdida en las muestras así preparadas por medio de un Viscoelastómetro de lectura directa Vibron modelo DVV-II (Toyo Instruments Co., Tokio, Japón). Todos los experimentos se efectuaron en muestras de pruebas tomadas de la película moldeada, que tenían una anchura de aproximadamente 0,05

cm. (1/8") una longitud de aproximadamente 3 cm. (1,2") y un espesor de aproximadamente 0,025 cm. (0,010"). Cada muestra se sometió a prueba a la frecuencia de 35 Hz a temperaturas variables entre -100°C y 20°C aproximadamente.

Los valores de impacto máximos se determinaron en muestras moldeadas por inyección tomadas de cada mezcla, que tenían dimensiones de 3,2 cm (1-1/4"), 4,4 cm (1-3/4") y 0,02 cm (0,01"). Cada muestra se sujetó en el soporte de modo que estuviera sostenida alrededor de su perímetro y se hizo caer una vez sobre cada muestra una punta de latón en forma de bala de un peso de 0,509 kg (1,123 lbs). Se determinó el valor de impacto en pulgadas/libras a partir de la altura que dió lugar a la rotura de dos entre 4 muestras por la punta.

Los pesos moleculares calculados de cada bloque de estireno-butadieno pre-acoplado de cada muestra, el porcentaje ponderal de cada porción de peso molecular elevado y bajo, el HI calculado del bloque de poliestireno, los resultados de prueba Vibron y los resultados de impacto por caída de punta se presentan en la Tabla 2.

El HI calculado que se define aquí para cada componente de las mezclas era de 1.



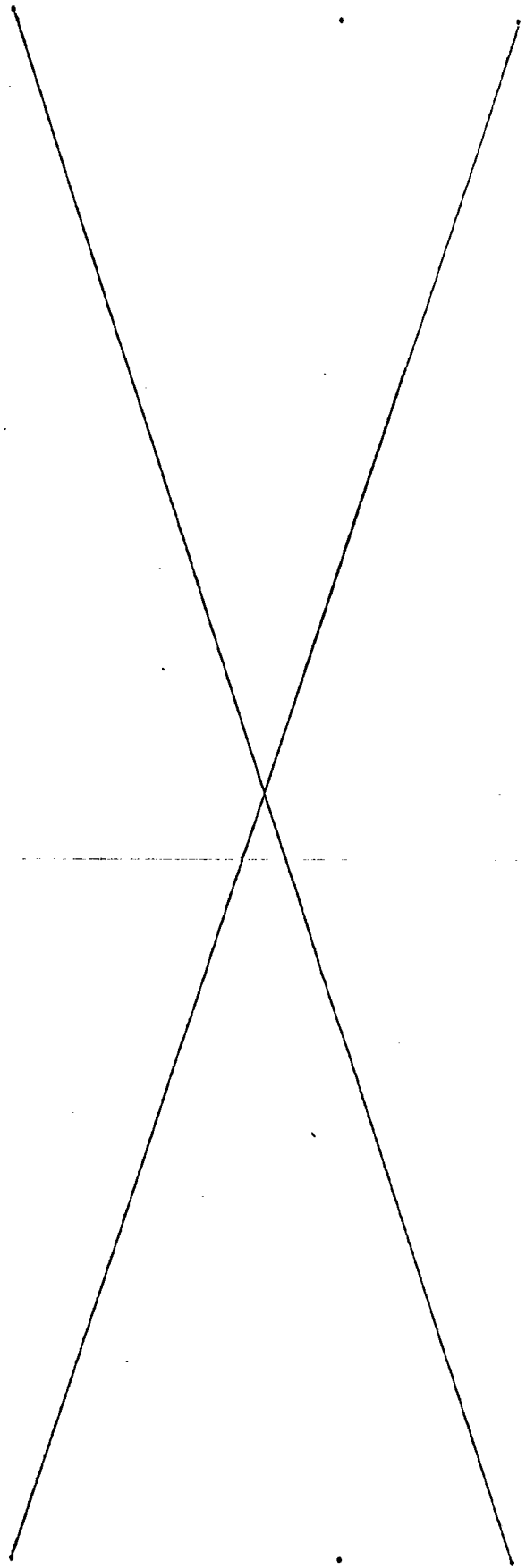
421440

T A B L A 2

PROPIEDADES DE COPOLIMÉROS EN BLOQUES ACOPLADOS DE ESTIRENO-BUTADIENO, MEZCLADOS

Operaciones Combinadas Tabla I no	Fluencia en fusión de la mezcla (g/10min)	Porción de peso molecular elevado		Porción de peso molecular bajo		Bloque molecular no	HI calculado	Resultados de prueba Vibron 20°C	Impacto por caída de punta (pulg/lib) (Julios)	Observaciones					
		S	B	S	B										
1 y 1A	1,1	203	18	54	lineal	15,5	13,2	46	radial	3,5	0,086	-84	22	2,5	Invencción
2 y 2A	4,0	103	14	57	lineal	13,9	10,0	43	radial	2,2	0,034	-84	11	1,2	Control
3 y 3A	1,7	152	21	57	lineal	15,6	11,3	43	radial	2,7	0,052	-85	20	2,3	Invencción
4 y 4A	2,1	203	18	54	radial	15,5	13,2	46	lineal	3,5	0,133	-82	40	4,5	Invencción
5 y 5A	21,0	160	9	63	lineal	7	9	37	radial	4,9	--	--	10	1,1	Control
no (1)	6,0	56	19	100	radial	no(1)	no(1)	no(1)	no	1,0	0,027	-93	<10	<1,1	Comparación
no	6,0	139	11	62	radial	11	11	38	radial	3,0	0,149	-78	53	6,0	Comparación

(1) no aplicable.



T A B L A 2

PROPIEDADES DE COPOLIMEROS EN BLOQUES ACOPLADOS DE ESTI

Operaciones Com- binadas Tabla 1	Nueva Tanda nº	Fluencia en fusión de la mez cla (g/10min)	Porción de peso molecular elevado				Acco- pla- miento	Porción de peso mo bajo		
			Bloque preaco plado. Peso mo lecular x 10 ⁻³		% ponde ral	Bloque preaco plado. Peso mo lecular x 10 ⁻³		% pond ral		
			S	B		S			B	
1 y 1A	10	1,1	203	18	54	lineal	15,5	13,2	46	
2 y 2A	20	4,0	103	14	57	lineal	13,9	10,0	43	
3 y 3A	30	1,7	152	21	57	lineal	15,6	11,3	43	
4 y 4A	40	2,1	203	18	54	radial	15,5	13,2	46	
5 y 5A	50	21,0	160	9	63	lineal	7	9	37	
no ⁽¹⁾	60	6,0	56	19	100	radial	no ⁽¹⁾	no ⁽¹⁾	no ⁽¹⁾	
no	70	6,0	139	11	62	radial	11	11	38	

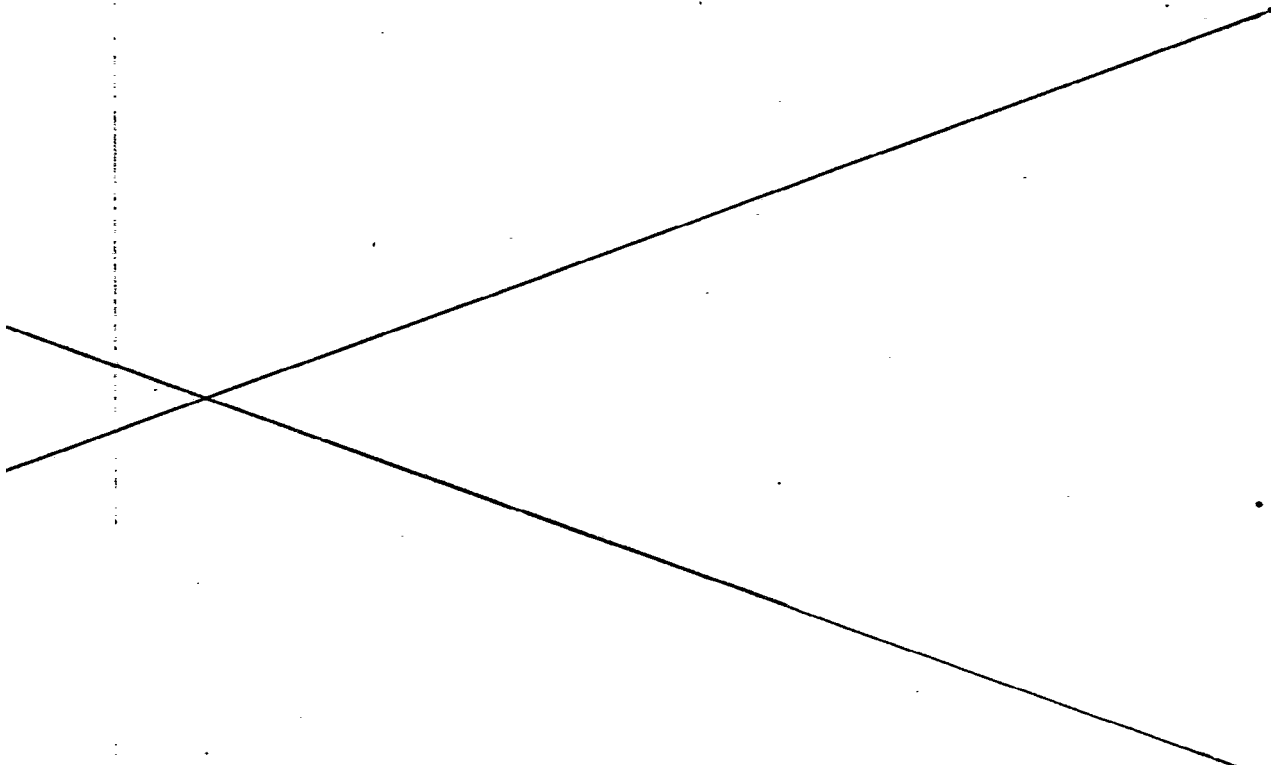
(1) no aplicable.

471440

A B L A 2

RES ACOPLADOS DE ESTIRENO-BUTADIENO, MEZCLADOS

No	Porcion de peso molecular bajo		Aco- pla- miento	Bloque estire no HI calcu- lado	Resultados de prueba Vibron		Impacto por caída de punta (pulg/lib)	Observacio- nes		
	Bloque preaco- plado. Peso mó- lecular x 10 ⁻³	% ponde ral			T °C (tangen te máx)	T °C (tangen te máx)				
1	15,5	13,2	46	radial	3,5	0,086	-84	22	2,5	Invención
1	13,9	10,0	43	radial	2,2	0,034	-84	11	1,2	Control
1	15,6	11,3	43	radial	2,7	0,052	-85	20	2,3	Invención
1	15,5	13,2	46	lineal	3,5	0,133	-82	40	4,5	Invención
1	7	9	37	radial	4,9	--	--	10	1,1	Control
1	no ⁽¹⁾	no ⁽¹⁾	no ⁽¹⁾	no	1,0	0,027	-93	<10	<1,1	Comparación
1	11	11	38	radial	3,0	0,149	-78	53	6,0	Comparación



Las mezclas según la invención de las operaciones 10, 30 y 40 se preparan mezclando conjuntamente cantidades adecuadas de un copolímero en bloque lineal acoplado y un copolímero en bloque radial acoplado en cantidades suficientes para obtener un HI calculado de bloque de estireno que tiene un valor incluido entre 2,5 y 4 aproximadamente. Cuando se reúnen estas condiciones, las mezclas de polímero presentan también un valor de tangente δ' máx. que varía entre aproximadamente 0,045 y 0,200, un valor de T(tangente δ' máx) que varía entre aproximadamente -87°C y -75°C , y valores de impacto de caída de punta que varían entre aproximadamente 20 pulg-lbs y valores superiores a 80 pulg-libras (límite de prueba). Las micrografías tomadas del polímero radial teniendo cadenas de diferentes longitudes sujetas a un núcleo central del tipo descrito en la patente de los Estados Unidos número 3.639.517, tal y como se describe a título de ejemplo en la operación de comparación 70, que presenta un valor de tangente δ' máximo de 0,149, un valor de T(tangente δ' máximo) de -78°C , un valor de impacto por caída de punta de 53 pulg-libra y un valor de HI de 3, indican una morfología laminar, Estos polímeros tienen capas alternas de poliestireno y polibutadieno. Ya que las mezclas según la invención tienen propiedades que caen dentro de los límites mencionados más arriba, se deduce que tienen también la característica de morfología laminar de las resinas de estireno-butadieno de elevada resistencia a los impactos.

Los polímeros radiales que tienen cadenas de longitudes sustancialmente uniformes sujetas a un núcleo central tales como los que se ilustran en la operación de

comparación 60, presentan valores de impacto suficientes para numerosas aplicaciones, aunque estos valores son solamente una parte de los que pueden obtenerse de acuerdo con la presente invención. Esta muestra tiene un valor de tangente δ' máxima de 0,027, un valor de T(tangente δ' máx) de -93°C , un impacto por caída de punta inferior a 10 pulg-libras y un valor de HI solamente igual a 1. Las microfografías tomadas de polímeros radiales similares que tienen cadenas ramificadas de longitud sustancialmente igual sujetas a un núcleo central, presentan una morfología esférica en la cual las esferas de polibutadieno están empotradas en la capa de poliestireno. Cuando se somete a impactos un artículo moldeado con una resina de este tipo la fase poliestireno recibe la mayor parte del choque y, por tanto, la resistencia al impacto es relativamente baja.

Las propiedades características de la mezcla de polímero de la operación de control 20 son generalmente inferiores a los criterios establecidos para las mezclas de polímeros según la invención. Se deduce que, como consecuencia, esta mezcla no tiene una morfología laminar y, por tanto, su resistencia a los impactos es relativamente baja.

Las operaciones 10, 30 y 40 de la invención demuestran que las mezclas de polímeros resistentes a los impactos que satisfacen los criterios establecidos, pueden prepararse mezclando conjuntamente un copolímero en bloques de estireno-butadieno lineal o radial de peso molecular relativamente elevado con un copolímero en bloque de estireno-butadieno radial o lineal de peso molecu-

lar relativamente bajo. Los resultados indican que los mejores resultados se obtienen cuando el copolímero de peso molecular elevado tiene una configuración radial. La operación de control 20 y la operación 30 según la invención, que están en la zona de transición, pueden presentar una morfología cilíndrica, tal y como se indica más arriba. La operación de control 50 presenta una mediocre resistencia al impacto que se obtiene cuando el valor de HI es excesivo.

Es preferible que la diferencia entre los números que expresan el peso molecular medio de los bloques dieno-polimerizados del componente lineal de la mezcla y del componente radial sea inferior a 10.00 aproximadamente.

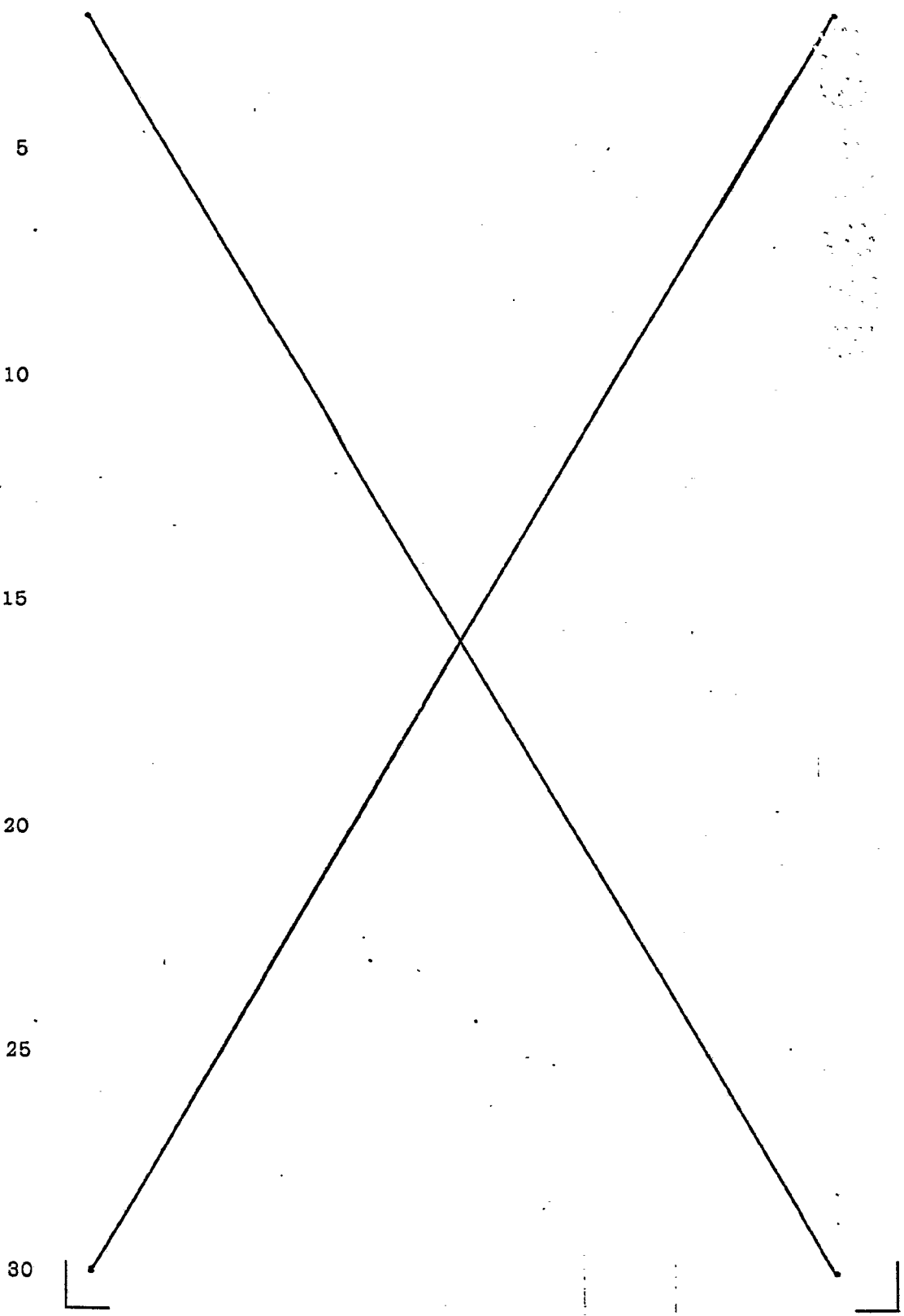
Las mezclas según la invención son adecuadas para ser utilizadas en equipos de fabricación de plástico convencional, tales como, por ejemplo, extrusores, máquinas de moldeo por inyección, máquinas de moldeo por soplado, máquinas de moldeo por compresión, máquinas de termoformación, etc.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo suce-

471440

- sivo pudiera aconsejar la práctica.



REIVINDICACIONES:

1). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, caracterizado por las siguientes operaciones:

5 a) se obtiene por lo menos un copolímero en bloque radial resinoso de por lo menos un compuesto aromático monovinil sustituido y por lo menos un dieno conjugado, teniendo dicho copolímero en bloque radial una configuración $(A-B)_n Y$, en la cual A representa un bloque de compuesto aromático monovinil sustituido polimerizado, B representa un bloque de dieno conjugado polimerizado, Y representa un residuo del agente de acoplamiento polifuncional, y n representa el número de grupos funcionales del agente de acoplamiento que han entrado en la
10 reacción de acoplamiento y es un número entero igual por lo menos a 3, teniendo dichos bloques compuestos aromáticos monovinil sustituidos un índice de heterogeneidad fuera de la gama de 2,5 a 4;

20 b) se obtiene por lo menos un copolímero en bloque lineal resinoso de por lo menos un compuesto aromático monovinil sustituido y por lo menos un dieno conjugado, teniendo dicho copolímero en bloque lineal resinoso una configuración elegida entre A-B-A y $(A-B)_2 X$, en la
25 cual A y B son como se define más arriba y X es un residuo de un agente de acoplamiento difuncional, teniendo dichos bloques compuestos aromáticos monovinil sustituidos un índice de heterogeneidad fuera de la gama de 2,5 a 4;

30 c) se mezclan dichos copolímeros en bloques radial y li -

neal en una mezcla que tiene un índice de heterogeneidad de dichos bloques compuestos aromáticos monovinil sustituidos incluido en la gama de 2,5 a 4.

2). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, según la reivindicación 1), caracterizado porque dichos copolímeros son cada uno copolímeros de estireno y 1,3-butadieno.

3). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicha mezcla presenta una morfología caracterizada por una configuración laminar alterna.

4). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, según la reivindicación 2), caracterizado porque dichos bloques de dieno polimerizado de dicho copolímero radial y de dicho copolímero lineal difieren en menos de 10.000 en el número que expresa el peso molecular medio.

5). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, según la reivindicación 2), caracterizado porque la relación entre dicho copolímero radial y dicho copolímero lineal está incluida en la gama de 10:90 a 90:10.

6). Procedimiento para preparar una composición de polímero resinoso con elevada resistencia a los impactos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5) caracterizado porque dicho copolímero en bloque radial resinoso se obtiene mediante la adición secuencial de un compuesto aromático monovinil sustituido y de un inicia-

- [dor monofuncional, de un dieno conjugado y de un agente de
acoplamiento polifuncional, teniendo dicho agente de aco -
plamiento polifuncional por lo menos tres grupos funciona-
les, y se obtiene bien por adición secuencial de un com -
5 puesto aromático monovinil sustituido y de un iniciador
monofuncional, de un dieno conjugado y de una segunda car-
ga de compuesto aromático monovinil sustituido, o bien por
la adición secuencial de un compuesto aromático monovinil
sustituido y de un iniciador monofuncional, de un dieno
10 conjugado y de un agente de acoplamiento funcional.

7). Procedimiento para preparar una composición
de polímero resinoso con elevada resistencia a los impac-
tos, según la reivindicación 6), caracterizado porque di-
cho iniciador monofuncional se añade en una sola carga
15 durante la polimerización de cada uno de dichos copolíme-
ros en bloque.

8). Procedimiento para preparar una composición
de polímero resinoso con elevada resistencia a los impac-
tos, según la reivindicación 6), caracterizado porque di-
chos copolímeros en bloque radial y lineal se producen in
20 situ utilizando la adición secuencial de dicho compuesto
aromático monovinil sustituido y de un iniciador, de dicho
dieno conjugado, y de una mezcla de un agente de acopla-
miento que es difuncional y de un agente de acoplamiento
que tiene por lo menos tres emplazamientos reactivos.
25

9). Procedimiento para preparar una composición
de polímero resinoso con elevada resistencia a los impac-
tos, según la reivindicación 1), caracterizado por el
acoplamiento de una mezcla activa de polímero que tiene la
30 fórmula A-B-M en la cual A y B son tal como se definen en

dicha reivindicación 1) y M es un átomo de metal de alcali
con una mezcla de por lo menos un agente de acoplamiento
bifuncional que tiene dos grupos funcionales y por lo me-
nos, un agente de acoplamiento polifuncional, dotado al
5 menos de tres grupos funcionales, presentando los bloques
A un índice de heterogeneidad de la gama de 2, 5 á 4.

10). "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
DE POLÍMERO RESINOSO CON ELEVADA RESISTENCIA A LOS IMPAC-
TOS".

10 Todo según queda expuesto y reivindicado en la
presente Memoria, que consta de veinticinco hojas folia-
das y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 5 de Julio de 1.978.

P.A:

15 *Modesta Pato*
P.F.

20

25

30