

308277

22 ENE 1965

P.- 28.378

P. 4378 Sp.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE INTERPOLIMEROS"

=====

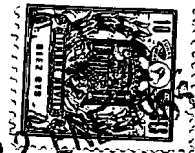
Este invento se refiere a nuevos interpolímeros de com-  
puestos aromáticos vinílicos polimerizados con copolímeros de  
bloque y a un método para la preparación de éstos. Más particu-  
larmente, se relaciona con la preparación de interpolímeros de  
5 alto impacto de estireno y copolímeros de bloque de estireno y  
dienes conjugados, tales como butadieno o isopreno.

Es conocido que los así llamados polímeros de alto impacto  
de compuestos aromáticos vinílicos, por ejemplo poliestireno de  
alto impacto, pueden hacerse incorporando un material tipo cau-  
10 cho a polímeros que tienen normalmente valores relativamente ba-



jos de impacto. Esto, puede hacerse mezclando mecánicamente los polímeros y los materiales tipo caucho, o efectuando la polimerización del compuesto aromático vinílico monómero en presencia de tales materiales tipo caucho. En la práctica convencional, estos procedimientos de polimerización están siendo referidos usualmente como los así llamados métodos de interpolimerización.

En un método de interpolimerización particular que se aplica en escala comercial, la masa de reacción, que consiste en una solución de un material tipo caucho en monómero aromático vinílico, se somete a condiciones de polimerización cuidadosamente controladas en ausencia de disolventes inertes. Este método se lleva a cabo preferiblemente de una forma continua en un proceso por fases, la primera fase del cual se refiere usualmente como "pre-polimerización". En este método, al cual se dirige especialmente el presente invento, la fase de prepolimerización comprende la polimerización parcial cuidadosamente controlada del monómero a una temperatura que no exceda los 125° C., para permitir solamente que una cantidad pequeña, por ejemplo el 15% en peso, del monómero presente en la mezcla de reacción inicial se convierta en polímero. La polimerización, que contiene monómero parcialmente polimerizado de la mezcla de reacción líquida, se continúa a continuación durante un período de tiempo relativamente largo a temperaturas de reacción progresivamente más altas entre 110 y 225° C. hasta que se completa substancialmente la conversión del monómero en polímero. Es deseable usualmente continuar la prepolimerización todo lo más posible, mientras se mantiene una mezcla de reacción relativamente fluida, antes de elevar la temperatura para completar la polimerización. Con esto, se previene la posibilidad de puntos localizados re-



calentados en la mezcla de reacción, la cual se somete a las condiciones de polimerización finales, y también para obtener productos que tengan una distribución apropiada del peso molecular.

5 Se ha encontrado que para la producción de polímeros de alto impacto de compuestos aromáticos vinílicos, en particular poliestirenos de alto impacto, por medio de procedimientos de interpolimerización, se prefiere definitivamente el uso de homopolímeros de dienos conjugados al empleo de copolímeros de dieno tipo caucho, tales como los copolímeros elastómeros de 10 estireno-butadieno convencionales, ya que el primero conduce a productos que tienen cualidades de resistencia al impacto superiores a temperaturas más bajas. Sin embargo, se ha encontrado también que, cuando se lleva a cabo tal interpolimerización con los homopolímeros usuales de dienos conjugados, tal 15 como polibutadieno o poliisopreno, la prepolimerización se limita solamente al 10% aproximadamente de la conversión del monómero. Si la prepolimerización se continúa más allá de este punto, la resistencia al impacto y el contenido de gel del pro- 20 ducto final caen drásticamente. Por consiguiente, el empleo deseado de tales homopolímeros, está limitado seriamente por estos resultados desfavorables.

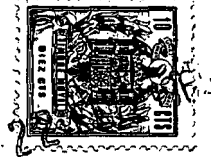
Es un objeto del presente invento crear nuevos interpolímeros de alto impacto de compuestos aromáticos vinílicos. Es 25 otro objeto del invento, crear un procedimiento para la producción de tales interpolímeros.

Los nuevos polímeros de alto impacto del presente invento, comprenden 99-80 partes en peso de un polímero de un compuesto aromático vinílico y de 1-20 partes en peso de copolímeros de 30 bloque el cual comprende por lo menos un bloque que consta de



un compuesto aromático vinílico polimerizado y por lo menos un bloque que consta de un dieno conjugado polimerizado. Adicionalmente, el invento crea un procedimiento para preparar tales interpolímeros, el cual comprende interpolimerizar una mezcla que consta de 99-80 partes de un compuesto aromático vinílico y de 1-20 partes en peso de dicho copolímero de bloque, a una temperatura entre 60 y 125° C. hasta que se polimeriza el 10-40% aproximadamente del compuesto monómero aromático vinílico y después de esto, continuar la polimerización a temperaturas entre 110° C. y 225° C. hasta que la conversión del compuesto monómero en polímero se completa substancialmente. El término "completa substancialmente" se usa en la Memoria para indicar que en tales procedimientos de interpolimerización, la polimerización final se continúa el tiempo suficiente para obtener un grado de conversión final de por lo menos del 90%, así que los productos obtenidos por tales métodos contienen menos del 10% de monómero sin reaccionar. Preferiblemente se lleva a cabo la interpolimerización en tales condiciones como para obtener productos finales que tengan un contenido de monómero sin reaccionar que es inferior al 5% en peso.

La interpolimerización de los compuestos aromáticos vinílicos con los dichos copolímeros de bloque, permite llevar a cabo la prepolimerización en una extensión mucho mayor que la que es posible con homopolímeros de dienos conjugados utilizados para este fin hasta ahora. Se ha encontrado que la resistencia al impacto, en particular a temperaturas más bajas y el contenido de gel de los productos finales obtenidos en este invento, son mayores substancialmente que cuando son interpolimerizados el estireno u otros compuestos aromáticos vinílicos con homopolímeros de dieno o con copolímeros convencionales de estireno-buta-



dieno. Otra importante ventaja obtenida con el uso de copolímeros de bloque definida anteriormente en la Memoria, es la capacidad para obtener productos que tienen un excelente brillo superficial.

5 Los copolímeros preferidos utilizados en el presente invento, tienen la configuración general:



en donde A es un bloque homopolímero de un compuesto aromático vinílico, en particular estireno, y B es un bloque homopolímero de un dieno conjugado, que tiene preferiblemente de 4-8 átomos  
10 de carbono por molécula, del cual el butadieno e isopreno son típicos y preferidos. Así, los dos tipos generales preferidos de copolímeros de bloque son los copolímeros o de 3-bloque o de 2-bloque.

15 Los métodos por los cuales se forman estos copolímeros de bloque, no comprenden una parte esencial del presente invento. Usualmente, se forman con el uso de catalizadores organo-metálicos de metal alcalino capaces de formar "polímeros activos", inyectándose los diferentes monómeros en el sistema sucesiva-  
20 mente. Cuando se utilizan catalizadores basados en litio, tales como compuestos alquil-litio, se prefiere formar el primer polímero A de bloque polimerizando el monómero aromático vinílico, por ejemplo estireno, hasta que ha polimerizado substancialmente todo el estireno formándose así un bloque de polímero ac-  
25 tivo, después de lo cual, se introduce en el sistema un dieno conjugado tal como butadieno y se polimeriza para formar el polímero B de bloque. Este bloque, puede terminarse con agentes de terminación de cadena, tal como metanol, agua u oxígeno o introduciendo una nueva cantidad de monómero aromático vinílico  
30 co y polimerizando este monómero para producir un copolímero de



bloque del tipo 3-bloque. Copolímeros de bloque de estructura más complicada, pueden obtenerse continuando la polimerización con la introducción alternada de los dos tipos de monómeros diferentes para formar bloques sucesivos

5

A-B-A-B-A etc.

Para la formación más efectiva de los interpolímeros de este invento, los bloques A deben tener pesos moleculares medios entre 5.000 y 60.000 mientras el bloque o bloques B deben tener un peso molecular medio entre 60.000 y 500.000 aproximadamente. Los copolímeros de bloque más efectivos, deben contener entre 2 y 40%, preferiblemente entre 10 y 20% en peso, basado en el peso del copolímero de bloque total, de polímero aromático vinílico y la viscosidad intrínseca del copolímero de bloque total, medida en tolueno a 25° C. debe estar entre 1 y 5 dl/g aproximadamente. Las proporciones en peso relativas preferidas de compuesto aromático vinílico polimerizado y copolímero de bloque presentes en los interpolímeros de este invento, deben seleccionarse en el intervalo de 95 a 85 partes en peso de polímero aromático vinílico a 5 a 15 partes en peso de copolímero de bloque.

15  
20

Un tipo especial de copolímero de bloque para ser usado de acuerdo con el presente invento, está constituido por los polímeros de bloque, en donde por lo menos el 75% de las uniones carbono-carbono no saturadas etilénicas presentes en el bloque polímero de dieno conjugado, han sido hidrogenadas.

25

Entre los compuestos aromáticos vinílicos capaces de ser polimerizados de acuerdo con el presente método de interpolimerización, se prefiere particularmente al estireno, aunque pueden usarse también otros compuestos tales como estirenos alquil-substituidos que incluyen el alfa-metil estireno y estirenos al-

30



quilados substituídos en el anillo. Además de los copolímeros de bloque dichos, los interpolímeros de este invento, pueden contener también de 1 a 15% en peso de una substancia elastómera, estando basado dicho porcentaje en peso, en el peso de la composición polímera total. Ejemplos preferidos de tales materiales elastómeros, son los polímeros de un dieno conjugado, los cuales pueden ser o homopolímeros, por ejemplo polibutadienos o poliisoprenos, o copolímeros de éstos, con estireno, tal como copolímeros de estireno-butadieno. Tales composiciones polímeras conteniendo substancias elastómeras adicionales, pueden hacerse efectuando el proceso de interpolimerización de este invento en presencia de dichas substancias.

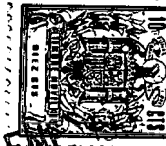
El proceso de interpolimerización de este invento, se efectúa preferiblemente por medio de una técnica de polimerización en masa, en donde la mezcla reaccionante se polimeriza en la completa o substancialmente completa ausencia de disolventes u otros diluyentes. Sin embargo, aunque menos preferido, es posible también utilizar los así llamados procesos con disolvente, en donde el disolvente se presenta en una proporción relativa mayor con respecto a los componentes interpolimerizantes. Una variación en este tipo de procedimiento comprende primero, formar el copolímero de bloque en un disolvente, desactivar el catalizador, y después de esto, añadir a la pasta así formada, suficiente monómero vinílico aromático para formar las proporciones preferidas de polímero de bloque a monómero, mencionadas antes en la Memoria y después de esto, efectuar la interpolimerización de la mezcla así formada. Además de esto, el procedimiento de este invento puede llevarse a cabo también utilizando las técnicas de polimerización por emulsión o suspensión.

308277



Los procedimientos de polimerización en masa para la preparación de poliestireno y poliestireno de alto impacto han gozado de éxitos comerciales, particularmente donde la fase de polimerización que conduce a la polimerización completa final de conversión del monómero, se efectúa en una torre vertical. en la cual la masa de polimerización se mueve de la parte superior a la inferior. La torre usualmente consta de varias zonas o secciones, cada una de las cuales contiene medios para controlar el calor. En la fase más alta de la torre, el control del calor puede dar por resultado la separación por ebullición del estireno o de cualquier diluyente añadido, tal como tolueno, de la mezcla de reacción líquida prepolimerizada que entra por la parte superior de la torre. Aunque la polimerización de dos fases, tal como la descrita, tiene ventajas sobre otros métodos comerciales de operación, tiene ciertas desventajas no obstante, las cuales están relacionadas con la dificultad para mantener el control de temperatura deseado de la mezcla de reacción que ha de ser polimerizada en la segunda fase. La cantidad de calor liberado durante la polimerización de estireno es muy substancial. La mayor parte del calor se separa en la sección más alta de la torre y da por resultado la separación del estireno por ebullición. Por ésto, si es necesario mantener un nivel de conversión bajo en el prepolimerizador, anterior a la torre-reactor, éste requiere un gran reciclo de vapores de estireno condensados o una separación substancial del calor por otros medios de cambio de calor. Más aun, cuando se encuentran dificultades para controlar el calor de la mezcla de reacción en la reacción de la segunda fase, ello constituye un peligro permanente ya que en esta mezcla reaccionante pueden aparecer puntos localizados de recalentamiento dando por resultado cada punto la producción de

308277



cantidades correspondientes de producto polímero que no<sup>2</sup> mues-  
tra las cualidades de alto impacto deseadas, ya que el recalenta-  
miento de los polímeros conduce a serias degradaciones de la  
cadena polímera y por tanto a la reducción indeseable de los  
5 pesos moleculares. Sin embargo, el proceso de interpolimeriza-  
ción de este invento, no sufre de ninguna de estas desventajas,  
ya que la fase de prepolimerización de este procedimiento puede  
llevarse a cabo hasta que se obtiene un alto grado de conver-  
sión poco corriente.

10 El método preferido de practicar el invento, comprende in-  
troducir continuamente una solución de los copolímeros de blo-  
que y estireno monómero en un reactor de prepolimerización, y  
retirar continuamente la mezcla reaccionante prepolimerizada  
de aquél. La temperatura de polimerización de la mezcla de  
15 reacción líquida en el prepolimerizador, se mantiene en el in-  
tervalo entre 60 y 125° C. aproximadamente, preferiblemente  
entre 80 y 120° C., aun más preferiblemente entre 95 y 115° C  
aproximadamente. El contenido total de prepolimerizador puede  
agitarse lentamente por medios mecánicos. El gasto de la mezcla  
20 de interpolimerización a través del reactor de prepolimeriza-  
ción, se regula para efectuar una cantidad fijada de polimeri-  
zación entre 10 y 40% aproximadamente de monómero total presen-  
te. El grado preferido de conversión está entre 15 y 30%. El  
tiempo de estancia en el reactor de prepolimerización puede  
25 acortarse utilizando catalizadores apropiados.

La mezcla reaccionante líquida parcialmente polimerizada,  
se pasa entonces al reactor en donde se completa la polimeri-  
zación. Ya que la viscosidad del líquido a una temperatura dada  
es una indicación del grado de polimerización, la corriente  
30 que pasa del reactor de prepolimerización a la torre de polime-

308277<sup>22</sup>



rización final puede ensayarse en su viscosidad y cualquier cambio en el grado de polimerización que así se observe, puede corregirse haciendo correcciones apropiadas en las condiciones de temperatura o tiempo de estancia en el polimerizador.

5 Cuando el sistema es una operación continua, la torre de polimerización contiene un material líquido que, en la parte superior de la torre, consta de poliestireno interpolimerizado con el copolímero de bloque junto con una cantidad substancial de estireno monómero sin reaccionar y en la parte inferior de  
10 la torre consta de interpolímero substancial y completamente polimerizado. Durante la operación, la temperatura media de la masa líquida en la torre se mantiene entre 140 y 180° C. En la parte superior del reactor, los vapores de estireno dejan la parte superior del reactor y se condensan y retornan a la torre  
15 o vuelven al prepolimerizador.

La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de pequeñas cantidades de catalizadores de polimerización. Por ejemplo, éstos pueden estar presentes en proporciones de 0,01-1% en peso de un compuesto, tal como peróxido de benzoilo o peróxido de butilo dterciario. Pueden incorporarse en la solución  
20 concentraciones pequeñas de lubricantes o agentes de flujo tal como aceites minerales, cera microcristalina, cera de parafina, estearato de butilo, jabones o aceites vegetales, en cualquier fase, en concentraciones de hasta 10% en peso aproximadamente,  
25 de la mezcla total. Pueden añadirse también a la masa reaccionante, modificadores de polimerización tal como el mercaptano de laurilo y estabilizadores de oxidación tales como fenoles y fosfitos.

Es por supuesto posible, crear un procedimiento de inter-  
30 polimerización incorporando otras posibilidades, tal como llevar



a cabo el procedimiento entero en un simple reactor con cambios apropiados en las temperaturas mientras transcurre la polimerización. Además, la adición del copolímero de bloque y/o cualquier sustancia homopolímera o copolímero elastómero al azar, puede añadirse en fases programadas o en el prepóli-  
5 zador o en el reactor de torre que le sigue.

### EJEMPLO I

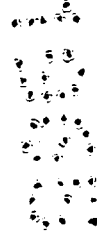
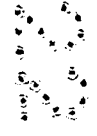
Se prepararon interpolímeros de alto impacto de estireno en un proceso de polimerización en masa de dos fases, conte-  
10 niendo la mezcla de interpolimerización 7,5 % en peso de tolueno diluyente. En la primera fase, se continuó la polimerización; en la segunda fase, se completó la polimerización a una temperatura que empezó a 150° C. y terminó a 200° C. En  
15 la Tabla I, las primeras dos columnas muestran las propiedades de los productos interpolímeros obtenidos cuando se usan las cantidades indicadas de polímero de bloque. En la columna tres, se han dado los resultados de un experimento que fué llevado a cabo bajo condiciones idénticas pero reemplazando  
20 una parte de los copolímeros de bloque presentes durante la interpolimerización por un homopolímero de butadieno tipo caucho. Las columnas 4 y 5 se dan con fines comparativos, mostrando los resultados experimentales obtenidos en las mismas condiciones de interpolimerización, cuando se reemplazan  
25 los copolímeros de bloque usados según el invento, por un caucho al azar de estireno-butadieno o por un homopolímero de butadieno tipo caucho.

Se apreciará de los datos contenidos en la Tabla I, que la adición del copolímero de bloque de estireno y butadieno,  
30 permite una mejora sustancial en la resistencia al impacto,

308277



sobre la obtenida cuando los componentes tipo caucho consisten solamente de polibutadieno o SBR (copolímero al azar de estireno-butadieno).



308277

TABLA I

308277

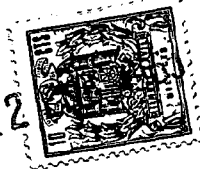


	4,5 SBS <sup>b)</sup> (19/235/20) <sup>a)</sup>	4,5 SBS <sup>b)</sup> (15/78/18) <sup>a)</sup>	2,7 Polibutadieno 2 SB <sup>c)</sup> (20/58) <sup>a)</sup>	3,1 Polibutadieno	3,1 SB <sup>c)</sup>
Cantidades de polímero en la mezcla de interpolimerización de par-tida; en Kg. hr.					
Acetate lubricante mineral, Kg. hr.	0	0	0	1,8	1,8
<u>Propiedades<sup>d)</sup></u>					
Resistencia al impacto, peso de caída, altura en cm.	886	900	917	625	600
Brillo, reflexión %	95	85	87	80	60
Resistencia al impacto Izod 239 C., Kgcm/muesca de 2,5 cm.	23,6	24,8	20,7	11,8	12,4
Resistencia al impacto Izod -189 C., idem.	13,8	-	14,6	9,6	6,9
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup> .	293	276	255	205	297
Alargamiento hasta rotura, %	6	21	32	33	34

- a) Pesos moleculares de los bloques de polímeros respectivos en miles
- b) Copolímero de bloque poliestireno-polibutadieno-poliestireno
- c) Copolímero de bloque poliestireno-polibutadieno
- d) Determinadas con placas de 3 mm. de espesor, moldeadas por compresión.

308277

22

EJEMPLO II

Se prepararon nuevos ejemplos de interpolímeros de estireno de alto impacto siendo las condiciones en este caso una prepolimerización agitada a 100° C. hasta el grado deseado de conversión, siendo el tiempo de reacción aproximadamente de 16 horas. Luego se hizo discontinua la agitación y se elevó la temperatura en el curso de 30 minutos aproximadamente a 145° C. a la cual se mantuvo durante 3 horas y luego se elevó de nuevo a 180° C. durante 16 horas. La Tabla II presenta los datos obtenidos en estas condiciones; dándose en la última columna los datos comparativos para los productos obtenidos cuando se reemplazan los copolímeros de bloque por un polibutadieno convencional en el método de interpolimerización.

15

TABLA II

Cantidades, en Kg.Hr.	3,7 SBS <sup>a)</sup> 13,8/82,5/13,8	2,7 SB <sup>b)</sup> 16/434 <sup>c)</sup>	3,1 Polibutadieno
Resistencia al impacto, 23° C. Kgcm/muesca de 2,5 cm.	22,2	16,6	3,7
Conv. de prepolímero %	26,2	18,8	23,0
Gel, %	21,6	16,4	12,6

20

- a) polímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno  
 b) polímero de bloque de poliestireno-polibutadieno  
 c) pesos moleculares de bloque en miles.

25

EJEMPLO III

Se prepararon nuevos interpolímeros de estireno de alto impacto utilizando un polímero de bloque que tiene la estructura indicada en las notas al pie de la Tabla III. Estos pro-

30



ductos contenían también 3,5 partes en peso de un aceite lubricante mineral. Las condiciones de estos experimentos fueron sustancialmente las mismas que las descritas para las preparaciones en el Ejemplo II. La última columna representa igualmente los datos comparativos obtenidos con un polibutadieno convencional.

TABLA III

Cantidades, en Kg.hr.	4,5 SBS <sup>a)</sup>	4,5 SBS <sup>a)</sup>	4,5 Polibutadieno
Conv. de prepolímero, %	22,1	28,2	28,5
Gel, %	20,8	19,3	18,6
Resistencia al impacto kgcm/muesca de 2,5 cm.	23,6	18,0	11,1

15

a) peso molecular del poliestireno-polibutadieno-poliestireno  
19,000/236,000/27,500

EJEMPLO IV

Se prepararon interpolímeros adicionales de alto impacto utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo II, variándose los pesos moleculares de bloque de los copolímeros de bloque empleados para determinar sus efectos relativos. Se varió también el grado de prepolimerización. La Tabla IV presenta los datos obtenidos relativos a la resistencia al impacto del interpolímero resultante.

308277



TABLA IV

	Polímero de bloque Pm x 10 <sup>3</sup>	Polímero de bloque kg.hr	Prepolimeri- zación %	Resistencia al impacto, kgcm/muesca 2,5 cm.
5	13,8/82,5/13,8 SBS	4,7	14,7	23,5
	"	"	17,5	23,5
	"	"	26,2	22,2
	16/434 SB	3,7	13,0	20,7
	"	"	22,0	20,7
10	"	"	38,2	22,2
	13-95-16 SBS	4,5	22,0	27,6

EJEMPLO V

15 Se prepararon tres tipos de interpolímeros de estireno según las condiciones descritas en el Ejemplo II, en una serie de experimentos se utilizó un polibutadieno como componente tipo caucho, mientras que en la segunda serie de experimentos, se interpolimerizó el estireno con un copolímero de 2-bloque

20 que tiene la estructura:

poliestireno-polibutadieno

del cual los pesos moleculares del bloque fueron 16.000 y 434.000. En la tercera serie de experimentos, el copolímero de bloque fué del tipo 3-bloque: poliestireno-polibutadieno-

25 poliestireno. Se varió el grado de conversión obtenido en la prepolimerización como se muestra en la Tabla V y se ensayaron las resistencia al impacto y el contenido de gel de los interpolímeros resultantes después de completarse la polimerización. Los datos dados en la Tabla muestran: utilizando un homopolíme-

30 ro de dieno conjugado, la resistencia al impacto del interpo-

308277



límero cae considerablemente pese a que la prepolimerización se lleva a cabo más allá del 15 % aproximadamente. Por otra parte, esta Tabla muestra que el empleo de los copolímeros de bloque, permite llevar a cabo la prepolimerización por lo menos hasta el 40 % sin ningún efecto material sobre la alta resistencia al impacto de los interpolímeros resultantes.

Considerando los datos dados, se apreciará claramente la misma aguda diferenciación en los contenidos de gel de los distintos interpolímeros, al retener los copolímeros de bloque un alto contenido de gel independientemente de la extensión de la prepolimerización, mientras el contenido de gel de la muestra comparativa que contiene solo el homopolímero de polibutadieno decrece agudamente al aumentar la conversión de prepolimerización.

La respuesta categórica de las propiedades de impacto con respecto a la conversión del prepolímero, obtenida con el empleo de copolímeros de bloque, proporciona una obvia ventaja en el control del proceso. En contraste con los resultados, empleando homopolímero de polibutadieno puro, el uso de los copolímeros de bloque permite cambios drásticos en las propiedades evitándose variaciones menores en la conversión del prepolímero.

308277

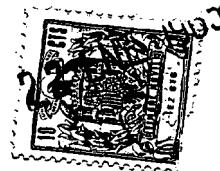


TABLA V

	Conversión de prepolímero %	Resistencia al impacto Kgcm/muesca de 2,5 cm.			Contenido de gel %		
		A	B	C	A	B	C
5	10	19,3	13,8	33,3	20,8	-	19,6
	15	19,4	15,1	11,2	21,0	23,2	17,5
	20	19,6	15,4	6,2	21,3	22,2	13,6
	25	20,4	16,5	4,1	21,6	20,9	12,0
	30	20,8	16,7	3,7	21,8	19,8	10,1
10	40	22,2	18,1	3,3	22	18,4	

A = copolímero 2-bloque; B = copolímero 3-bloque;  
C = polibutadieno.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 20 de enero de 1964, bajo el número 338.743, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Mejoras introducidas en la preparación de interpolímeros, caracterizadas porque los mismos comprenden de 99 a 80 partes en peso de un compuesto aromático vinílico polimerizado y de 1 a 20 partes en peso de un copolímero de bloque que comprende al menos un bloque que consta de un compuesto aromático

30

308277



vinílico polimerizado y al menos un bloque que consta <sup>22 ENE</sup> un dieno conjugado polimerizado.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales dichos interpolímeros comprenden, de 95 a 85 partes en peso de un compuesto aromático vinílico polimerizado y de 5 a 15 partes en peso de dicho copolímero de bloque.

3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el copolímero de bloque tiene la configuración general:

A-B,

10 en donde A es un bloque que consta de un compuesto aromático vinílico polimerizado, en donde B es un bloque que consta de un dieno conjugado polimerizado.

4.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el copolímero de bloque tiene la configuración general:

15 A-B-A,

en donde A es un bloque que consta de un compuesto aromático vinílico polimerizado y en donde B es un bloque que consta de un dieno conjugado polimerizado.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 20 caracterizadas porque el compuesto aromático vinílico es estireno.

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el dieno conjugado es un dieno que tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

25 7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el dieno conjugado es butadieno.

8.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el dieno conjugado es isopreno.

9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 8, caracterizadas porque el bloque del compuesto aromático vi-



vinílico polimerizador tiene un peso molecular de 5.000 a 60.000 y en donde el bloque de dieno conjugado polimerizado tiene un peso molecular de 60.000 a 500.000.

10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 9, caracterizadas porque el copolímero de bloque comprende de 2 a 40% en peso de un compuesto aromático vinílico polimerizado.

11.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque comprenden un polímero de bloque, en donde por lo menos el 75% del número total de las uniones 10 no saturadas etilénicas en el bloque del dieno conjugado polimerizado, han sido hidrogenadas.

12.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras que comprenden interpolímeros como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y de 1 a 15 15% en peso, basado en el peso de la composición, de una sustancia elastómera sintética.

13.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque la sustancia elastómera es un polímero de un dieno conjugado.

20 14.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque el dieno conjugado es butadieno.

15.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque el dieno conjugado es isopreno.

25 16.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque la sustancia elastómera es un copolímero de estireno y butadieno.

30 17.- Un procedimiento para preparar un interpolímero, que comprende interpolimerizar una mezcla compuesta de 99 a 80 partes en peso de un compuesto monómero aromático vinílico y 1 a 20 partes en peso de un copolímero de bloque que está com-

3 0 8 2 7 7



5 puesto por lo menos de un bloque que consta de un compuesto aromático vinílico polimerizado y un bloque que consta de por lo menos un dieno conjugado polimerizado, a una temperatura entre 60 y 125° C. hasta que se polimeriza el 10-40% en peso del compuesto monómero aromático vinílico total y después de esto, continuar la polimerización a una temperatura entre 110 y 225° C. hasta que se completa substancialmente la conversión del compuesto monómero en polímero.

10 18.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 17, en donde se continúa la polimerización hasta que, por lo menos el 95% en peso del compuesto monómero total se polimeriza.

15 19.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 17 ó 18, en donde se interpolimerizan una mezcla compuesta de 95 a 85 partes en peso del compuesto monómero y de 5 a 15 partes en peso del copolímero de bloque.

20 20.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en donde el copolímero de bloque tiene la configuración general:

A-B,

en donde A es un bloque que consta de un compuesto aromático vinílico polimerizado y en donde B es un bloque que consta de un dieno conjugado polimerizado.

25 21.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en donde el copolímero de bloque tiene la configuración general:

A-B-A,

30 en donde A es un bloque que consta de un compuesto aromático vinílico polimerizado y en donde B es un bloque que consta de un dieno conjugado polimerizado.

3 0 8 2 7 7



22.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en donde el compuesto aromático vinílico es estireno.

23.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, en donde el dieno conjugado es un dieno que tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

24.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 23, en donde el dieno conjugado es butadieno.

25.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 23, en donde el dieno conjugado es isopreno.

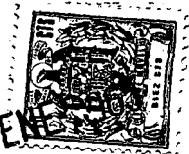
26.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 25, en donde el bloque de dieno conjugado polimerizado tiene un peso molecular entre 60.000 y 500.000, y en donde el bloque del compuesto aromático vinílico polimerizado tiene un peso molecular entre 5.000 a 60.000.

27.- Un procedimiento como se reivindicó, en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 26, en donde el copolímero de bloque está compuesto de 20 a 40% en peso de compuesto aromático vinílico polimerizado.

28.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 27, en donde se utiliza un polímero de bloque del cual por lo menos el 75% del número total de las uniones no saturadas etilénicas en el bloque del dieno conjugado polimerizado han sido hidrogenadas.

29.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 28, en donde la polimerización, en el intervalo de temperatura más bajo, se lleva a cabo hasta que se polimeriza del 15 al 30% en peso del compuesto monómero total.

30.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de



las reivindicaciones 17 a 29, en donde se efectúa la polimerización hasta una conversión como máximo del 40% en peso, a una temperatura entre 95 y 115° C.

31.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 30, en donde la polimerización se lleva a cabo hasta la conversión substancialmente completa de los compuestos monómeros en polímero, efectuándose a una temperatura entre 140 y 180° C.

32.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 31, en donde la interpolimerización se efectúa con la presencia adicional de una substancia elastómera sintética.

33.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 32, en donde la substancia elastómera es un polímero de un dieno conjugado.

34.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 33, en donde la substancia elastómera es un polibutadieno.

35.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 33, en donde la substancia elastómera es un poliisopreno.

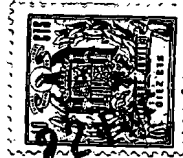
36.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 33, en donde la substancia elastómera es un copolímero de un dieno conjugado y un compuesto aromático vinílico.

37.- Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 33, en donde la substancia elastómera es un copolímero de butadieno y estireno.

38.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 32 a 37, en donde la cantidad de substancia elastómera es de 1 a 15% en peso, basado en el peso del producto final.

39.- Un procedimiento como se reivindicó en cualquiera de

308277



las reivindicaciones 17 a 38, en donde la interpolimerización se lleva a cabo por medio de una técnica de polimerización en masa.

5 40.- Mejoras introducidas en la preparación de interpolí-  
meros.

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

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

10

Madrid,

22 ENE 1965

P.A.

Alberto de Elizalde  
Por Poder

A.F.A.

*M. Am*