



4 En el campo de los polímeros, y especialmente en
las industrias de los envases y similares, se ha ido hacien-
do sentir la necesidad de polímeros termoplásticos suscepti-
bles de ser elaborados en artículos transparentes, de gran
resistencia a los impactos y adecuados para ser usados con
equipos clásicos de moldeo por inyección y soplado, y ade-
cuados también para ser usados con otros procedimientos de
conformación de plásticos en recipientes, tubos, películas,
fibras y similares. El poliestireno, poliestireno de gran
resistencia a los impactos, los copolímeros por bloques ra-
mificados, y similares, han sido creados para satisfacer con
varios grados de éxito estos requisitos. Un polímero resino-
so que pueda ser conformado en artículos provistos de una com-
binación de buena rigidez y de buena resistencia a los impac-
tos, y que sea transparente, constituye una necesidad concre-
ta en el campo de los polímeros. Los artículos de polímeros
que tienen una transparencia satisfactoria, como los de po-
liéstireno, carecen de resistencia a los impactos. Los artí-
culos constituídos por mezclas de polímeros, como por ejem-
plo el poliestireno de gran resistencia a los impactos, po-
seen a menudo la conveniente resistencia a los impactos, pe-
ro carecen de una suficiente transparencia o de otras pro-
piedades necesarias. Se han creado mezclas de poliestireno
con varios compuestos, como por ejemplo los copolímeros de
butadieno-estireno, pero, al aumentar la resistencia a los
impactos de estos artículos plásticos, aumenta también la
opacidad del artículo, por lo cual ellos también tienen una
limitada aplicación. Los polímeros que pueden ser empleados
para producir artículos que posean una buena transparencia
y resistencia plantean a menudo dificultades cuando se les
trata en un equipo convencional. Por consiguiente, existe



una necesidad reconocida de polímeros adecuados en la industria de los envases y en las industrias afines, especialmente en la industria de los envases de alimentos, en las que se emplean grandes variedades de productos. En el envasado de alimentos, es de esencial importancia el que los artículos empleados para contener estos productos no se rompan permitiendo la salida, la contaminación, etc. del producto. Un problema particularmente difícil se presenta cuando los recipientes plásticos son empleados para productos alimenticios que tienen bases oleosas, como la mantequilla, el tocino, la margarina, el aceite de guisar, y similares. Las tensiones ambientales creadas por estas bases oleosas se traducen a menudo en el fallo del recipiente.

En resumen, se necesita particularmente un polímero adecuado para la formación de artículos transparentes de gran resistencia a los impactos y de gran resistencia a las tensiones ambientales y que, al propio tiempo, posean buenas propiedades de tratamiento en equipos convencionales.

Se ha descubierto ahora un nuevo copolímero resinoso por bloques ramificado que satisface de manera sorprendente todos estos requisitos, combinando así en un sólo polímero las propiedades de resistencia, transparencia, facilidad de tratamiento y resistencia a las tensiones ambientales.

Los polímeros de la presente invención pueden ser descritos en sentido lato como copolímeros por bloques ramificados y son un perfeccionamiento de los copolímeros por bloques ramificados de tipo anterior, como los descritos en la Patente USA 3.281.383, concedida a Zelinski et al. el 25 de octubre de 1.966. Zelinski et al. se refirieron convenientemente en ella a sus polímeros ramificados como a polímeros



70 radiales, porque tienen ramas de polímero relativamente lar-
gas que irradian de un núcleo constituido desde un compuesto
polifuncional de tratamiento o de acoplamiento. Estos políme-
ros radiales poseen muchas excelentes propiedades y están
75 descritos particularmente en dicha Patente como teniendo po-
ca, si alguna, tendencia a experimentar flujos en frío, a
pesar de lo cual ofrecen mejores propiedades de tratamiento
que otros polímeros de valores Mooney comprobables, preparados
por procedimientos de tipo anterior. Los polímeros prepara-
dos según el procedimiento preferido de la presente inven-
80 ción pueden también ser llamados, en sentido lato, políme-
ros radiales, aun cuando pueden distinguirse de los políme-
ros radiales de la clase anterior y poseen propiedades in-
cluso más notables.

Los polímeros preparados según la presente inven-
85 ción son copolímeros resinosos polimodales por bloques rami-
ficados y contienen desde aproximadamente 70 hasta 95 por
ciento en peso de monómero de hidrocarburo aromático susti-
tuido en el monovinilo, polimerizado, referido al peso de
los monómeros totales empleados. Los polímeros de la presen-
90 te invención, cuando son conformados en artículos, no sólo
presentan sorprendentes y notables propiedades, como gran
resistencia a los impactos y elevada resistencia al agrieta-
miento por tensiones ambientales, sino que al propio tiempo
son transparentes. Los polímeros muestran también una nota-
95 ble facilidad de tratamiento y pueden ser empleados con fa-
cilidad en los equipos clásicos de tratamiento.

Los polímeros de la presente invención son prepa-
rados por un nuevo procedimiento de polimerización que emplea
la polimerización sucesiva de hidrocarburo aromático susti-
100 tuido en el monovinilo y de dienos conjugados. Los bloques o



segmentos no elastómeros son formados primero por múltiples adiciones de monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo y de iniciador de órganolitio. Luego, se añade el dieno conjugado y se polimeriza para obtener un
105 bloque de polímero elastómero, siguiendo la adición de un agente de tratamiento polifuncional. La adición o carga múltiple del monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo y del iniciador de órganolitio tiene que efectuarse en concentraciones descritas particularmente.

110 Las figuras 1(a) á 1(d) y 2(a) á 2(d) representan curvas cromatográficas de permeación de gel del polímero obtenido en la preparación de polímeros polimodales y respectivamente de polímeros radiales normales.

115 La figura 3ª, es un gráfico logarítmico de la viscosidad de fusión contra la velocidad de corte en segundos recíprocos de varios polímeros radiales polimodales y normales.

Concretamente, en nuestro proceso de polimerización hay que formar primero bloques (resinosos) de polímero no
120 lastómero. Se forma la parte resinosa del copolímero por bloques cargando en un recipiente de polimerización una parte notable de la cantidad total del monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo empleado, poniendo en contacto dicho monómero con una cantidad relativamente pequeña de iniciador de órganolitio y manteniendo las condi-
125 ciones de polimerización durante un período de tiempo suficiente para convertir esencialmente todo el monómero y el iniciador en cadenas no elastómeras relativamente largas de polímero vivo que tiene átomos terminales activos de litio.

130 El resto del monómero de hidrocarburo aromático



total sustituido en el monovinilo empleado es cargado, entonces, en uno o más incrementos, en dicho recipiente de polimerización que contiene el producto de reacción de polimerización de la primera carga, tal que cada incremento de carga de monómero va acompañada de un correspondiente incremento de carga de iniciador, de modo que se emplea por cantidad de monómero una cantidad relativamente grande de iniciador. Se mantienen las condiciones de polimerización y, después de cada incremento de carga de monómero y de iniciador se deja un tiempo suficiente para convertir esencialmente todo el monómero y el iniciador de reciente adición en cadenas no elastómeras de polímero vivo.

Una vez que la fracción de polímero no elastómero ha sido preparada, se ponen en contacto las cadenas de polímero vivo no elastómero con monómero de dieno conjugado que es cargada en el recipiente de polimerización y se deja que la mezcla de reacción vuelva a polimerizarse hasta una conclusión esencial para formar cadenas de copolímero vivo que contienen bloques elastómeros y bloques no elastómeros.

El agente de tratamiento polifuncional es añadido luego a la mezcla de polimerización en condiciones de reacción suficientes para formar copolímeros ramificados que contengan los bloques elastómeros y los bloques no elastómeros. Así, el agente de tratamiento polifuncional es añadido a la mezcla de polimerización una vez que la polimerización ha concluido esencialmente, pero antes de la desactivación del iniciador de polimerización.

El polímero puede ser recuperado una vez que el agente de tratamiento polifuncional ha formado los copolímeros por bloques ramificados. La recuperación de los polímeros puede efectuarse por los métodos convencionales usados

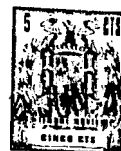


165 para recuperar el polímero de mezclas de polimerización organo-
metálicas, como por ejemplo por tratamiento con materia-
les que contienen hidrógeno activo, por ejemplo alcoholes,
ácidos acuosos y similares.

170 Como se ha dicho anteriormente, se forma primero
la fracción de polímero no elastómero mediante la adición
múltiple de material monómero y de iniciador de polimeriza-
ción. Se necesitan cuando menos dos adiciones de hidrocarbu-
ro aromático sustituido en el monovinilo y de iniciador de
polimerización.

175 En el primer grado de adición, se añade el hidro-
carburo aromático sustituido en el monovinilo en una canti-
dad que proporciona aproximadamente del 40 al 90% en peso,
y preferiblemente cuando menos el 60% en peso, del hidrocar-
buro aromático sustituido en el monovinilo total empleado en
la composición total del copolímero. Se emplea con dicho pri-
mer grado de adición un iniciador de organolitio en una can-
tidad que proporciona de 0,01 a 0,2 partes aproximadamente
180 en peso cada 100 partes en peso de monómero empleado en di-
cha primera adición. Luego, se deja polimerizar hasta su
esencial conclusión esta primera carga de hidrocarburo aro-
mático sustituido en el monovinilo, que representa el 40 - 90%
aproximadamente en peso del monómero total de hidrocarburo aro-
mático sustituido en el monovinilo empleado en la preparación
185 del copolímero por bloques.

190 El monómero de hidrocarburo aromático sustituido
en el monovinilo restante - es decir del 10 al 60 aproxima-
damente, y preferiblemente menos del 40% en peso del hidro-
carburo aromático total sustituido en el monovinilo - es
cargado entonces, en uno o más incrementos, a esta mezcla de
reacción. A cada incremento de carga de monómero se realiza



otra carga de iniciador de polimerización de órganolitio. El iniciador de polimerización es cargado preferiblemente a dicha mezcla de reacción antes de cargar dicho monómero restante de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo. También se añaden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 partes de iniciador de polimerización de órganolitio cada 100 partes de monómero empleado en cada incremento de carga del monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo. Después de cada carga incremental de monómero y de iniciador, se deja un tiempo suficiente para polimerizar de manera esencialmente completa el monómero acabado de añadir. Aun cuando se prefiere emplear sólo dos cargas de monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo, pueden efectuarse más de dos adiciones, si así se desea, dividiendo la segunda carga de monómero descrita, que representa un 10 - 60% en peso, en los incrementos que se quiera.

Al concluir las adiciones múltiples y las sucesivas polimerizaciones del hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo, el monómero de dieno conjugado, que representa del 30 al 5 % en peso aproximadamente del material monómero total empleado en la preparación del polímero, es cargado en la mezcla de reacción y dejado formar un copolímero por bloques con el monómero de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo previamente polimerizado. No se añade de iniciador adicional alguno con la carga de dieno. El dieno conjugado es convertido en el copolímero por contacto con los átomos de litio terminales reactivos del polímero vivo no elastómero preparado previamente.

Resumiendo, la primera adición de iniciador acompaña la primera adición de monómero aromático sustituido en



225 el monovinilo y es realizada en una cantidad que corresponde
aproximadamente a un 0,01 - 0,2 y preferiblemente a 0,03 - 0,10
partes en peso de iniciador cada 100 partes en peso de monó-
mero. La segunda adición de iniciador es cargada en una canti-
dad que corresponde aproximadamente a 0,1 - 1,5, y preferi-
blemente de 0,3 a 1,5 partes en peso de iniciador cada 100
230 partes en peso del monómero entonces cargado. Para obtener
los resultados mejorados de la presente invención, la propor-
ción entre el iniciador y el monómero en todas las adiciones
de monómero-iniciador después de la primera debería ser esen-
cialmente superior a la de la primera adición. Así, la canti-
235 dad de iniciador cada 100 partes de monómero en las adicio-
nes ulteriores debería superar la de la primera en cuando
menos 0,1 aproximadamente, y preferiblemente en cuando me-
nos 0,2 partes aproximadamente de iniciador cada 100 partes
en peso de monómero.

240 Debe quedar entendido que varias impurezas o vene-
nos de catalizador pueden estar presentes en los monómeros,
disolventes y aparatos de reacción empleados y que pueden
ser necesarios reajustes del nivel del iniciador para obte-
ner las cantidades necesarias de nivel de iniciador activo
245 sobre las cantidades destruídas por tales venenos de catali-
zador. La determinación del "nivel de veneno" de un sistema
catalítico es una operación clásica que forma parte de la
especialidad.

250 Los monómeros de hidrocarburo aromático sustituí-
dos en el vinilo, o sus mezclas, empleados según la presen-
te invención contienen de aproximadamente 8 a 18 átomos de
carbono por molécula. Ejemplos de compuestos adecuados com-
prenden el : estireno, 3-metilestireno, 4-n-propilestireno,



255 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilesti
reno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenil-n-butyl)estireno, 1-vinil
naftaleno, 2-vinilnaftaleno, y similares. El hidrocarburo aro
mático sustituido en el monovinilo puede contener sustituyen
tes alquilo, cicloalquilo y arilo, y combinaciones de los mis
mos, como alquilarilo, en las cuales el número total de los
260 átomos de carbono en los sustituyentes combinados no es gene
ralmente superior a 12. El estireno es preferido actualmente
por su facilidad de obtención y eficacia.

Los dienos conjugados, y sus mezclas, que pueden
ser empleados como monómeros según la presente invención,
265 contienen generalmente de aproximadamente 4 a 12 átomos de
carbono por molécula, prefiriéndose los que contienen de 4 a
8 átomos de carbono. Son ejemplos de compuestos adecuados el:
1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperile
no, 3-butyl-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno, y similares.
270 El butadieno-1,3, es particularmente eficaz y es preferido
en la actualidad.

Los iniciadores de polimerización empleados según
la presente invención son bien conocidos y pueden ser des -
critos, en sentido lato, como iniciadores de órganolitio.
275 Los compuestos preferidos son compuestos de monolitio de hi
drocarbilo y pueden ser representados por la fórmula RLi,
donde R es un radical de hidrocarburo elegido entre los ra
dicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que contie
nen de 1 a 20 átomos aproximadamente de carbono por molécula.
280 Ejemplos de iniciadores adecuados para ser usados según la
presente invención son el : n-butillitio, butillitio secunda
rio, metillitio, fenillitio, naftillitio, p-tolillitio,
ciclohexillitio, eicosillitio, y similares; por su particu
lar eficacia, el n-butillitio es preferido en la actualidad.



285 Como se ha dicho anteriormente, al concluir la polimerización del dieno conjugado, se emplea para formar un polímero ramificado un agente de tratamiento polifuncional que contiene cuando menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar con los átomos terminales de litio del polímero pre-

290 formado. Sin embargo, se prefiere emplear agentes de tratamiento polifuncionales que tengan cuando menos tres grupos funcionales.

El polímero formado después de la reacción con el agente de tratamiento polifuncional que tiene cuando menos

295 tres grupos funcionales puede ser llamado en sentido lato un polímero radial. Si se emplea un agente de tratamiento bifuncional para formar los copolímeros por bloques ramificados de la presente invención, tiene él mismo que ser un material monómero capaz de adición a sí mismo en condiciones de polimerización.

300

Algunos agentes de tratamiento polifuncionales que pueden ser empleados, según la presente invención, en la preparación de los copolímeros por bloques ramificados, son los poliepoxis, como por ejemplo el aceite de linaza epoxidizado y el 1,2,5,6,9,10-triepoxidecano, poliiminas como por

205 ejemplo el óxido de tri(1-aziridinil)fosfina, poliisocianatos como el benceno-1,2,4-triisocianato, los polialdehidos como el tricarboxialdehido de 1,4,7-naftaleno, los polihaluros como el tetracloruro de silicio, o las policetonas como la

310 1,4,9,10-antracenetetrona. Los agentes de tratamiento mencionados están descritos en la Patente estadounidense 3.281.363 concedida a Zelinski et al. el 25 de octubre de 1966, siendo incorporados a la presente Memoria con fines de referencia. También son adecuados los compuestos de estaño mencionados

315 en la Patente estadounidense 3.393.182, concedida a Trepka



4 Ju

sactivación del iniciador.

350 Para preparar un polímero provisto de las propiedades anteriormente descritas, se conduce la polimerización a cualquier temperatura adecuada para la polimerización hasta aproximadamente 121° C., y preferiblemente inferior a aproximadamente 110° C.

355 La reacción de polimerización puede ser conducida bajo presión autógena. Corrientemente, es deseable trabajar a presiones suficientes para mantener el material monómero esencialmente en fase líquida.

360 La polimerización puede ser conducida en presencia o ausencia de diluyente. Pueden emplearse convenientemente diluyentes de hidrocarburo inertes elegidos entre los aromáticos, las parafinas o las cicloparafinas, y sus mezclas, que contienen de aproximadamente 4 a 10 átomos de carbono por molécula. El diluyente o mezcla de diluyente es líquido en las condiciones del procedimiento de polimerización, constituyendo ejemplos de diluyentes el isobutano, n-pentano, 365 ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y similares. Como en todas estas reacciones catalíticas, las polimerizaciones son conducidas en ausencia esencial de aire o humedad, y preferiblemente en una atmósfera inerte.

370 También pueden emplearse en la reacción de polimerización pequeñas cantidades de un éter, como tetrahidrofurano. Las cantidades de tetrahidrofurano que proporcionan de aproximadamente 0,005 a 5% en peso de tetrahidrofurano referido a la carga del monómero total, y preferiblemente un 0,05 a 0,1% en peso, son consideradas adecuadas. El tetrahi 375 drofurano parece reducir el período de inducción de algunos de los iniciadores, como el n-butillitio, y su presencia resulta activa en la mejora de la transparencia de los artículos del polímero final.



380 Los copolímeros por bloques ramificados formados cuando el agente de tratamiento polifuncional contiene cuando menos tres grupos funcionales pueden ser descritos, en sentido lato, como un polímero del tipo $(A-B)_xY$, donde A representa los bloques o segmentos de polímero no elastómero y B representa los segmentos de polímero de elastómero. Y es un átomo o grupo de átomos derivado del agente de tratamiento polifuncional usado en la formación de los polímeros radiales y x representa el número de grupos funcionales de dicho agente de tratamiento polifuncional, siendo un entero de cuando menos 3.

390 Los copolímeros por bloques radiales producidos según la presente invención usando un agente de tratamiento polifuncional con cuando menos tres grupos funcionales pueden así ser definidos como teniendo cuando menos tres ramificaciones de polímero con cada ramificación del copolímero por bloques radial que comprende segmentos no elastómeros terminales. Las ramificaciones del copolímero por bloques radial contienen así segmentos no elastómeros terminales y un segmento de polímero elastómero unido a éstos.

400 Independientemente de la configuración del polímero, los segmentos no elastómeros terminales del copolímero por bloques ramificado polimodal comprenden aproximadamente de 70 a 95, y preferiblemente de 75 a 85% en peso del peso total del copolímero por bloques, con los segmentos elastómeros que comprenden de aproximadamente 30 a 5, y preferiblemente de aproximadamente 25 a 15% en peso del peso total del copolímero por bloques, referido al peso total de todos los monómeros cargados.

410 Con las anteriores limitaciones, los segmentos no elastómeros terminales pueden contener pequeñas cantidades de monómeros de dieno conjugado polimerizado y el segmento elas-

tómero puede contener pequeñas cantidades de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo, polimerizado, como en un copolímero al azar.

415 Es importante el que cada uno de los segmentos de polímero conserve sus propiedades relativas no elastómeras y elastómeras, pero siempre que estas pequeñas cantidades de material monómero diferente no afecten esencialmente sus propiedades relativas, pueden ser empleadas. Generalmente, los segmentos no elastómeros no deberían contener más del 30% en peso de dieno conjugado polimerizado, ni el segmento elastómero más de un 30% en peso de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo y polimerizado.

420 Sin embargo, según la presente invención, se prefiere que cada uno de los segmentos no elastómeros y segmentos elastómeros sean homopolímeros de hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo y de dieno conjugado, respectivamente.

430 Los nuevos polímeros producidos según la presente invención pueden caracterizarse, además, como copolímeros por bloques ramificados polimodales. El término polimodal se refiere a la pluralidad de modos o puntas en la curva cromatográfica de permeación de gel de nuestros polímeros, es decir la curva de distribución de peso molecular, en comparación con los otros polímeros ramificados conocidos, como los descritos en la Patente estadounidense 3.281.383 concedida a 435 Zelinski et al. el 25 de octubre de 1966, que no revelan pluralidad de modos y que tienen un campo de peso molecular relativamente estrecho. También debe hacerse resaltar que los polímeros polimodales de la presente invención poseen propiedades que los distinguen de los polímeros radiales conocidos 440 como una mejor facilidad de tratamiento y una extraordinaria resistencia a los impactos, transparencia y resistencia al



- 445 agrietamiento por las tensiones ambientales de los artículos fabricados con ellos. Aun cuando los polímeros polimodales de la presente invención tienen una distribución más amplia del peso molecular, en comparación con los otros polímeros radiales conocidos, no se cree que la más amplia distribución de peso molecular pueda explicar por sí sola todas estas propiedades distintivas.
- 450 Los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención se caracterizan por poseer un flujo de fusión comprendido entre aproximadamente 0,5 y 20,0 y generalmente comprendido entre aproximadamente 1,0 y 5,0 según ASTM D-1238-65T, condición G.
- 455 Los artículos formados con los copolímeros por bloques ramificados tienen una transmisión de turbieza óptica comprendida entre aproximadamente 0 y 20%, y generalmente entre 0 y 10%, determinada según el método ASTM D-1003-61. Procedimiento A. Dichos artículos tienen un valor de resistencia al impacto por caída de bola de cuando menos 0,138 kgs./m, y generalmente de aproximadamente 0,69-2,21 kgs/m, y a menudo mayor si se calcula de acuerdo con el siguiente procedimiento : se deja caer una bola de peso conocida desde varias alturas hasta que se halla una altura a la cual
- 460 cuatro de cuatro muestras ensayadas, como por ejemplo escudillas para cereales, se rompen al ser alcanzadas por la bola que cae. Luego, se halla una altura a la cual dos de cuatro escudillas se rompen, y por fin una altura a la cual ninguna escudilla se rompe. Estas alturas son marcadas contra
- 465 el porcentaje de fallos en papel milimétrico probabilístico y se traza la mejor línea recta entre esos tres puntos. El punto de intersección entre la línea trazada y la línea del 50% es llamado el valor F50. El valor F50 en metros, multi-
- 470



475 plicado por el peso de la bola en kgs., proporciona el va-
lor de resistencia a los impactos por caída de bola en
kgs./m.

Dichos polímeros se caracterizan, además, por el
hecho de que los artículos fabricados con ellos tienen un
valor en días de resistencia al agrietamiento por tensiones
480 ambientales de cuando menos 100 días, con un porcentaje de
fallos cero, determinado según el procedimiento del Ejemplo
II.

Se presentan los ejemplos siguientes, que deben in-
terpretarse como una ilustración de la exposición anterior,
485 y no como una limitación de su alcance.

E J E M P L O I

Se prepararon según la presente invención copolí-
meros por bloques ramificados polimodales. También se prepa-
raron con fines de comparación y de control polímeros radia-
490 les según la Patente estadounidense 3.281.383. Estos últi-
mos compuestos son llamados polímeros radiales normales y
los producidos según la presente invención son llamados co-
polímeros polimodales o copolímeros por bloques ramificados
polimodales. Para conseguir buenos ensayos comparativos, se
495 produjeron polímeros radiales normales y polímeros polimo-
dales de flujo en estado de fusión similar.

Se produjo un polímero polimodal típico según la
receta siguiente :

=.=.=.=



Preparación de polímero polimodal

500	<u>Primera carga</u>	<u>cantidades</u>	
	Ciclohexano	7,26	kgs.
	Estireno	1.050	gramos
	<u>n</u> -butillitio	0,65	gramos
	Tetrahidrofurano (THF)	4,0	cm ³ .
505	Temperatura inicial, 54° C. Tiempo de polimerización, <30 minutos		
	<u>Segunda carga</u>		
	Ciclohexano	0,45	kgs.
	<u>n</u> -butillitio	1,8	gramos
510	Estireno	450,0	gramos
	Temperatura inicial, 71° C. Tiempo de polimerización <1 hora		
	<u>Tercera carga</u>		
	Ciclohexano	0,23	kgs.
515	Butadieno	500	gramos
	Temperatura inicial, 74° C. Tiempo de polimerización, <1 hora		
	<u>Cuarta carga</u>		
	Epoxy 9-5 ⁽¹⁾ en solución de tolueno (0,5 gramos/cm ³)	20	cm ³ .
520		0,23	kgs.
	Temperatura inicial, 82° C.		

(1) Aceite de linaza epoxidizado, del comercio, con aproximadamente 5 grupos funcionales por molécula.

525 El ciclohexano y el THF fueron cargados primero en un recipiente reactor de 19 litros con agitador. El monómero y el iniciador fueron añadidos en el orden indicado en la receta. Las polimerizaciones fueron empezadas a las temperaturas indicadas en la receta y no se permitió que excedieran de los 121° C. Se dejaron continuar las polimerizaciones hasta que habían esencialmente concluido antes de realizar la

530 carga siguiente. Una vez concluidos las polimerización y el acoplamiento, se vació el reactor en alcohol isopropílico y se recuperó. Se trato convencionalmente el polímero polimodal



535 seco con 2 partes en peso de antioxidante de polímero cada 100 partes en peso de polímero. Los antioxidantes empleados fueron 1,5 partes de polygard HR⁽¹⁾ y 0,5 partes de BHT⁽²⁾.

(1) Tri(nonilfenil)fosfito que contiene un 1% de triisopropolamina.

(2) 2,6-di-tercio-butyl-4-metilfenol.

540 Se prepararon otros copolímeros por bloques ramificados polimodales según el procedimiento anterior, indicándose en la Tabla I los datos esenciales que representan la preparación del polímero y sus propiedades.

545 Se produjeron polímeros radiales normales según la fórmula y el procedimiento siguiente y se dejó que la polimerización continuara hasta su conclusión esencial antes de efectuar la carga siguiente.

	<u>Primera carga</u>	<u>Cantidad</u>
550	Ciclohexano	7,71 kgs.
	Estireno	1400 gramos
	n-butillitio	2,6 gramos

Temperatura inicial, 54° C.
Tiempo de polimerización, 30 minutos

	<u>Segunda carga</u>	
555	Ciclohexano	0,23 kgs.
	Butadieno	600 gramos

	<u>Tercera carga</u>	
	Epoxy 9-5 en solución de tolueno (0,5 g/cm ³)	20 cm ³ 0,45 kgs.

560 Se recuperó el polímero radial normal y se trató con antioxidante como se ha dicho anteriormente para el polímero polimodal.

La tabla I contiene datos para la preparación de polímero de otros polímeros radiales y representa también un



565 ensayo comparativo de las propiedades del polímero radial normal y del polímero polimodal.

La Tabla I demuestra eficazmente algunas de las propiedades extraordinarias y especialmente la sorprendente resistencia a los impactos de los copolímeros por bloques ramificados polimodales transparentes producidos según la presente invención.

==.==.==.==

T A B L A I

COPOLIMERO POR ELAQUES RAMIFICADO POLIMODAL

575	Preparación				Propiedades								
	Porción de estireno		2ª CARGA		Tracción Alargam.		Impacto a la Impacto a la						
	1ª CARGA	2ª CARGA	Tracción Alargam.	Impacto a la	Tracción Alargam.	Impacto a la	caída de bo-	caída de bo-					
no	so (1)	so (2)	% en pe n-butillio (1)	% en pe n-butillio (2)	% de esti reno (3)	% de esti reno (3)	% de buta dieno (3)	Flujo de Mod. de flex. (5)	Flujo de Mod. de flex. (5)	caída de bo- caída de bo-	caída de bo-	caída de bo-	
no	so (1)	so (2)	so (1)	so (2)	reno (3)	reno (3)	fusión(4)	kg/cm ² x 10 ⁻³	kg/cm ²	% (6)	% (6)	la (7) kg/m.	la (8) kg/m.
A*	60	0.05	40	0.45	80	20	2.7	21,5	323	12	12	0.14	0.14
B	60	0.05	40	0.70	80	20	3.6	21,1	297	31	31	0.19	0.19
C**	60	0.06	40	0.37	75	25	3.2	18,0	299	72	72	0.69	0.69
D**	70	0.06	30	0.40	75	25	2.4	17,7	296	113	113	2.29	2.29
E**	70	0.06	30	0.53	75	25	3.9	18,0	283	128	128	2.19	2.19
F	60	0.03	40	0.35	80	20	0.9	-	-	-	-	-	0.25
G	70	0.03	30	0.50	80	20	1.1	-	-	-	-	-	> 0.69

Radial Normal

590	Preparación				Propiedades								
	Porción de estireno		2ª CARGA		Tracción Alargam.		Impacto a la Impacto a la						
	1ª CARGA	2ª CARGA	Tracción Alargam.	Impacto a la	Tracción Alargam.	Impacto a la	caída de bo-	caída de bo-					
no	so (1)	so (2)	% en pe n-butillio (1)	% en pe n-butillio (2)	% de esti reno (3)	% de esti reno (3)	fusión(4)	kg/cm ² x 10 ⁻³	kg/cm ²	% (6)	% (6)	la (7) kg/m.	la (8) kg/m.
no	so (1)	so (2)	so (1)	so (2)	reno (3)	reno (3)	fusión(4)	kg/cm ² x 10 ⁻³	kg/cm ²	% (6)	% (6)	la (7) kg/m.	la (8) kg/m.
H	60	0.10	40	0.90	85	15	4.2	22.1	335	6	6	0.006	0.006
I	60	0.13	40	0.87	75	25	4.4	15.5	284	15	15	0.021	0.021
J	60	0.13	40	0.87	70	30	3.3	14.1	232	11	11	0.033	0.033
K	60	0.09	40	0.91	88	12	2.1	-	-	-	-	-	0.119
L	60	0.09	40	0.91	100	0	1.8	-	-	-	-	-	< 0.014

- (1) Porcentaje en peso del estireno total empleado en la preparación del polímero.
- (2) Partes en peso de n-butillio cada 100 partes en peso de estireno cargados en esa porción.
- (3) Porcentaje en peso referido al peso total de todos los monómeros empleados.
- (4) Determinado según ASTM D 1238-65T, Condición G, a 200° C., con peso de 5 kgs.
- (5) Determinado según ASTM D 790.
- (6) Determinado según ASTM D 638.
- (7) Resistencia a los impactos de caída de bola de escudillas moldeadas por inyección, empleando una bola de acero que cse libremente (0,32 y 1,0 kgs.) desde alturas variables. Los valores han sido calculados desde altura de caída con un 50% de fallos. Las escudillas fueron moldeadas en una máquina de moldeo por inyección de husillo oscilante, Modelo 75 B New



Continúa ...



TABLA I (Continuación).

605 Britain. El molde de la escudilla tiene una sola cavidad y bebedero central y pesa 40 gramos. El diámetro de la bloquilla es de 3,17 milímetros. Se trata de un tipo accionado a presión con punta del husillo del tipo de reflujo. El fondo de la escudilla tiene 1,8 mm. Las condiciones de moldeo son las siguientes:

610	Temperatura de la zona trasera	227 ² C.
	Temperatura de la zona delantera	232 ² C.
	Temperatura del molde	52 ² C.
	R.p.m. del husillo	104
	Presión de inyección, kg/cm ²	1056
615	Presión sostenida, kg/cm ²	422
	Tiempo de inyección, seg.	2
	Tiempo de ciclo total, seg.	38

620 (8) Las muestras sometidas a ensayo eran hojas extruídas de 0,8 mm., usándose una bola de acero de 0,32 kgs. en libre caída desde alturas variables. Los valores fueron calculados desde la altura de caída con un 50% de fallos.

(9) Partes en peso cada 100 partes en peso de todos los monómeros empleados.

625 (*) Agente de tratamiento polifuncional : tetracloruro de silicio, 0,10 partes en peso cada 100 partes en peso de monómero total empleado en lugar de Epoxal 9-5.

(**) Tetrahidrofurano de 0,10 partes en peso cada 100 partes en peso de monómero total añadido al diluyente antes de la polimerización.

630

E J E M P L O II

635 Se realizaron ensayos de resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales con recipientes termoconformados llenos de un aceite de cocina comercial, para determinar la eficacia de los copolímeros por bloques polimodales de la presente invención en la resistencia a los fallos por tensiones ambientales. La resistencia de los polímeros a los productos a base de aceite, como los alimentos, etc., es de esencial importancia para el uso por el consumidor efectivo, por lo cual se requieren necesariamente unos fallos cero del recipiente.

640 También se sometieron a ensayos con fines de comparación los polímeros radiales normales. Todos los polímeros fueron preparados como en el Ejemplo I para obtener muestras de polímero radial normal y polimodal de flujo de fusión si-



milar.

645 Los recipientes empleados fueron preparados según la descripción siguiente. Se extruye una hoja de 0,8 mm. de espesor con una máquina de extrusión standard Davis de 1-1/2, con una matriz de hoja Gould-ing de 43 cm. y una línea de hoja Goulding. La temperatura del polímero es de 193 a 204°

650 C. En los rodillos de admisión, se emplea una ligera presión. La hoja es conformada en recipientes para alimentos con un termoconformador Comet Labmaster Modelo L5. Los recipientes son redondos, con una profundidad en el centro de aproximadamente 4,2 cm. y un diámetro interior, en la parte superior,

655 de aproximadamente 11 cm. El fondo del recipiente conformado tiene de 0,38 a 0,51 mm. y las paredes laterales tienen de 0,26 a 0,30 mm. Se vierte en los recipientes un aceite de cocina comercial y se cierra con una tapa. Se envejecen los recipientes en un refrigerador a 4° C. hasta que se produce

660 una fuga. Este dato está indicado en la Tabla II.

T A B L A II

665	<u>Tanda nº</u>	<u>Contenido de estireno/ butadieno (% en peso)</u>	<u>Flujo de fusión (1)</u>	<u>Número de recip. empezados</u>	<u>Número de fa- llos</u>	<u>Total de días de ensayo</u>
	A (Radial normal)	75/25	3,0	10	5	160
	B (Radial normal)	70/30	3,1	5	3	148
	C (Radial normal)	65/35	3,6	5	5	1
	D (Radial polimodal)	80/20	2,8	5	0	139

670 (1) Como se indica en la Tabla I.

La Tabla II demuestra eficazmente la superioridad de los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención en cuanto a su resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales.

==.==



675

E J E M P L O III

Se hicieron ensayos para ilustrar la extraordinaria transparencia de los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención. Los polímeros fueron preparados como en el Ejemplo I y las propiedades del polímero están indicadas en la Tabla III. La turbiedad óptica porcentual del polímero radial normal y la de varias resinas comerciales están indicadas con fines de comparación.

680

La turbiedad óptica de un ejemplar es el porcentaje de luz transmitida que, al atravesar el ejemplar, se desvía del rayo incidente por propagación hacia delante. La turbiedad óptica porcentual fué determinada en las placas de 0,26 mm., moldeadas por compresión, por el método ASTM D1003-61, Procedimiento A, usando un medidor de turbiedad (Hazemeter). Se consideró turbiedad sólo el flujo luminoso que se desviaba en promedio más de 2,5°. La turbiedad porcentual es calculada como sigue : turbiedad, por ciento = $T_d/T_i \times 100$, donde T_d = transmisión difusa y T_i = transmisión total. Aun cuando el de turbiedad es un término comparativo, porque depende de las condiciones de moldeo y del espesor de la muestra, las muestras de polímero empleadas en este Ejemplo fueron moldeadas en condiciones idénticas en placas de 0,26 mm. para asegurar clasificaciones impolarizadas.

685

690

695

COPOLÍMEROS POR BLOQUES RAMIFICADOS POLIMODALES

Tanda nº	Preparación				Propiedades			
	Porción de estireno		2ª carga		Flujo de fusión (l)	% de estireno (1)	% turbieza (3)	
% en peso (1)	n-butilitio (l)	% en peso (1)	n-butilitio (m)	butadieno (l)				Flujo de fusión (l)
705	A	60	0.03	40	0.38	80	1.1	3.2
	B	60	.05	40	0.60	80	4.6	3.0
	C	70	.06	30	0.43	78	2.0	2.0
	D	70	.06	30	0.53	75	3.0	2.5

Tanda nº	Radial normal			Flujo de fusión (l)		
	n-butilitio (phm) (4)	% de estireno (1)	butadieno (l)	Flujo de fusión (l)	% turbieza (3)	% turbieza (3)
710	E	0.10	15	3.4	5.0	5.0
	F	0.13	30	2.6	5.0	5.0
	G	0.10	25	2.4	2.5	2.5

Tanda nº	Resinas comerciales		Flujo de fusión (l)	
	Nombre comercial (Proveedor)	Tipo de polímero	Flujo de fusión (l)	% turbieza (3)
715	Styron 700 (Dow)	Poliestireno	2.5	2.9
	Tipo 20-D (Foster Grant)	Poliestireno	8.0	2.2
	Tenite (Eastman)	Acetato de celulosa	4.5	7.5
720	XT-250 (Cyanamid)	Multipolímero acrílico	0.7	4.5

(1) Como se indica en la Tabla I.
 (2) % en peso de THF referido al peso total de los monómeros.
 (3) % de turbieza determinado con placas de 0,26 mm. moldeadas por compresión, por el Método ASTM D 1003-61, Procedimiento H, empleando un medidor de turbieza.
 (4) Partes en peso cada 100 partes en peso de monómero total.

02 739 97





730 Por los datos anteriores, es evidente que la trans-
parencia de los polímeros de la presente invención, compara-
da con la de otros polímeros de flujo de fusión equivalentes
es definitivamente superior o igual a ella. El grado de trans-
735 parencia, es decir la falta de turbieza de los polímeros po-
limodales de la presente invención, es verdaderamente sor-
prendente, especialmente si se consideran los polímeros em-
pleados como controles y, además, en vista de las caracterís-
ticas de resistencia ya demostradas de los copolímeros por
735 bloques ramificados polimodales.

E J E M P L O IV

740 Se presenta el ejemplo siguiente para ilustrar la
naturaleza polimodal de los polímeros de la presente inven-
ción. Se presentan curvas cromatográficas de permeación de
gel que demuestran la distribución de peso molecular de los
copolímeros por bloques ramificados polimodales, así como
datos sobre los polímeros radiales normales del tipo anterior.
Se indica una curva cromatográfica de permeación de gel (GPC)
por cada porción de polímero preparada después de cada grado
745 del proceso de polimerización, es decir que, después de la
conclusión de cada grado según el procedimiento de la presen-
te invención, se sacó una muestra de polímero y se trazó pa-
ra la misma una curva de GPC. El índice de heterogeneidad
(HI) está también indicado. El índice de heterogeneidad (HI)
750 es empleado como expresión sinónima de la polidispersividad
y es la relación entre M_w/M_n (1),

755 (1) Un método para expresar la distribución del peso molecu-
lar empleado corrientemente es en la forma de una rela-
ción M_w/M_n , donde M_w es igual al peso molecular medio pon-
deral y M_n al peso molecular medio numérico.

cuando esta relación es obtenida por cromatografía de permea-
ción de gel. Esta relación tiene un valor mínimo teórico de 1.



De un polímero que posee una relación de 1, se dice que es monodisperso. La amplitud de la distribución de peso molecular, o polidispersividad, es así reflejada por el valor de esta relación, es decir, que, cuanto más grande es el índice HI, tanto más amplia es la distribución del peso molecular, o mayor la polidispersividad.

Se obtuvieron cromatogramas de permeación de gel usando un GPC de la Waters Associates, Modelo 100, que utilizaba columnas de poliestireno con relleno de gel de la mejor calidad disponible. Se prepararon soluciones de polímero hasta un porcentaje de volumen del 0,05 en tetrahydrofurano. Las dimensiones de la muestra eran 2 ml. de solución filtradas (placas Krueger HAK-1). La velocidad de flujo era de aproximadamente 1 ml. por minuto, a temperatura ambiente, a través de una batería de cuatro columnas en serie por el orden de porosidad de 10^7 , 10^5 , 10^4 y 10^3 Ångstrom.

Se preparó de acuerdo con el procedimiento siguiente un copolímero por bloques ramificado polimodal. En un reactor de tres litros, con agitador, se cargaron 0,23 kg. de ciclohexano a una temperatura de reactor de 73° C. Se cargaron entonces 108,0 gramos de estireno y 0,14 hg. de ciclohexano. Se cargaron 4,3 gramos de una solución de n-butilitio al 1,0% en peso y 0,09 kg. de ciclohexano y se dejó polimerizar la mezcla durante 20 minutos. Después de una polimerización esencialmente total del estireno, se añadieron al reactor otros 28,8 gramos de solución de n-butilitio al 1,0% en peso y 0,09 kg. de ciclohexano, 72,0 gramos de estireno y 0,14 hg. de ciclohexano y se dejó polimerizar el estireno durante otros 20 minutos.

Se añadió entonces butadieno y se polimerizó durante 20 minutos. Después de la polimerización del butadieno, se añadieron 2,3 cm³ de Epoxy 9-5 en una solución de tolueno



790 que contenía 0,5 gramos de Epoxyl 9-5 por cm³ de solución,
0,5 % en peso de Epoxyl 9-5, referido al peso total del mo
nómero empleado en la preparación del polímero, y se dejó
reaccionar durante 10 minutos. Después de la reacción de
Epoxyl 9-5, se precipitó la solución de polímero mediante la
795 adición de alcohol isopropílico (volumen aproximadamente
igual de alcohol y de solución de polímero). El polímero
precipitado fué separado del alcohol y del disolvente y se-
cado en vacío a 71^o - 100^o C. durante 30-60 minutos. Se
fraccionó el polímero seco en una trituradora de polímero y
800 se trató con dos partes de antioxidante cada 100 partes de
polímero total. El antioxidante empleado era Polygard HR,
1,5 partes y BHT 0,5 partes cada 100 partes de monómero to-
tal. El polímero estabilizado fué vuelto a secar en un hor-
no de vacío hasta obtener un peso constante. Las figuras
805 1(a) y 1(d) representan las curvas cromatográficas de per-
meación de gel obtenidas en la preparación del copolímero
por bloques ramificado polimodal.

La figura 1(a) representa la curva GPC de la mues-
tra de polímero obtenida después de la polimerización de la
810 primera adición de estireno, en que se emplearon 0,04 partes
en peso de n-butillitio cada 100 partes en peso de estireno.

La figura 1(b) representa la curva GPC de la mues-
tra de polímero obtenida después de la polimerización de la
segunda porción de estireno, en que se emplearon 0,4 partes
815 en peso de n-butillitio cada 100 partes en peso de estireno
cargadas en esa porción. La segunda carga de estireno repre-
senta el 40% del monómero total de estireno empleado. La fi-
gura 1(c) representa la curva GPC de la muestra de polímero
obtenida después de la polimerización del butadieno sobre
820 los segmentos previamente formados de poliestireno para pro-



ducir el copolímero por bloques.

La figura 1(d) representa la curva GPC del copolímero por bloques ramificado polimodal concluído de la presente invención.

825 Las muestras de polímero representadas en las figuras 1(a) a 1(d) poseían las propiedades siguientes :

Figura	Flujo de fusión	Viscosidad inherente	M _w	M _n	HI
1(a)	1,6	0,83	251.000	213.000	1,18
1(b)	9,4	0,58	161.000	47.000	3,4
1(c)	17,3	0,57	142.000	59.000	2,4
1(d)	1,3	0,80	217.000	106.000	2,1

835 La naturaleza polimodal de los polímeros de la presente invención está claramente descrita en ella. El índice heterogénico y el flujo de fusión relativamente bajo son muy buenas pruebas que demuestran la excelente posibilidad de tratamiento del polímero de los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención, lo que se demuestra a continuación.

840 Se preparó un polímero radial normal en condiciones iguales y se obtuvieron curvas de GPC con las muestras del polímero radial final y las del polímero tomadas en cada grado del proceso de polimerización. Se preparó el polímero radial normal según las siguientes condiciones de polimerización. En un reactor de tres litros con agitador, se cargaron 0,54 kg. de ciclohexano a temperatura ambiente. Se elevó la temperatura de reacción a 60° C. y se cargaron 180 gramos de estireno y 0,14 kg de ciclohexano. Se añadieron al reactor 18,0 gramos de n-butillitio en solución al 1,0% en peso y 845 0,14 kg. de ciclohexano. La temperatura de la reacción era de 61° C. Se dejó polimerizar el monómero de estireno durante 25 minutos y la temperatura máxima alcanzada fué de aproxima-



855 damente 82° C. Después de la polimerización del estireno, se
añadieron 45,0 gramos de butadieno y 0,14 kg. de ciclohexano
a una temperatura de reacción de aproximadamente 65° C. Se
dejó polimerizar el butadieno durante 25 minutos y se añ-
dieron 2,3 cm³. de Epoxyl 9-5 en tolueno que contenía 0,5
gramos de Epoxyl 9-5 por cm³ de solución y 0,23 kg. de ci-
clohexano. Se cargó el Epoxyl 9-5 a una temperatura de reac-
860 tor de 66° C. y se dejó reaccionar durante 10 minutos. Después
de la reacción del Epoxyl 9-5, se precipitó la solución de
polímero y se recuperó y trató siguiendo el mismo procedi-
miento empleado para el copolímero por bloques ramificado
polimodal. La figura 2(a) ilustra la curva GPC de la muestra
de polímero obtenida después de la polimerización de la pri-
865 mera carga de estireno, producida con 0,10 partes de n-buti-
litio cada 100 partes de monómero de estireno en peso. La
figura 2(b) representa la curva GPC de la muestra de políme-
ro obtenida después de la polimerización de la carga de bu-
870 tadieno para formar el copolímero por bloques de estireno/
butadieno. El butadieno estaba presente en la cantidad re-
querida para constituir un 20% en peso de butadieno del peso
total del polímero.

875 La figura 2(c) representa el polímero radial final
producido, es decir después de su acoplamiento con el agente
de tratamiento polifuncional Epoxyl 9-5. El agente de trata-
miento polifuncional fué cargado en la cantidad requerida
para constituir un 0,5% en peso del agente de tratamiento
con respecto al peso total de los monómeros empleados. El
880 Epoxyl 9-5 fué empleado en una solución de tolueno que con-
tenía 0,5 gramos de Epoxyl 9-5 por cm³ de solución. Las mues-
tras de polímero representadas en las figuras 2(a) a 2(c) po-
seían las propiedades siguientes :



	<u>Figura</u>	<u>Flujo de fusión</u>	<u>M_w</u>	<u>M_n</u>	<u>HI</u>
885	2(a)	55,0	76.000	65.000	1,17
	2(b)	14,0	95.000	82.000	1,16
	2(c)	1,5	179.000	132.000	1,35

La ausencia de la configuración polimodal de la curva GPC, en comparación con la curva GPC del copolímero por bloques ramificado polimodal, es evidente. Aun cuando el flujo de fusión del radial normal es muy próximo al del copolímero por bloques ramificado polimodal, es evidente el más bajo índice heterogénico. Es evidente por los anteriores datos GPC que existen muchas características distintivas entre los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención y los polímeros ramificados de tipo anterior.

E J E M P L O V

Se presenta el Ejemplo siguiente para ilustrar las extraordinarias propiedades de tratamiento de los copolímeros por bloques ramificados polimodales de la presente invención. Los polímeros que poseen varias propiedades extraordinarias de resistencia, transparencia, etc. tienen poco valor a menos que el polímero pueda ser tratado fácilmente y empleado en equipos clásicos. Los polímeros resinosos tienen, naturalmente, que experimentar el flujo en estado de fusión durante la fabricación de los productos y las importantes operaciones de elaboración, como por ejemplo la extrusión, el calandrado etc., todas las cuales implican el comportamiento de flujo del polímero fundido o relativamente fluido.

La Tabla IV contiene datos que ilustran que el polímero polimodal de la presente invención fluye mejor, para un determinado campo de condiciones, que los polímeros radiales normales. Cuanto más alto es el valor de los datos de flujo en espiral en moldeo por inyección, tanto mejores son el



915 flujo y la posibilidad de tratamiento ;

T A B L A IV

Tanda nº	Tipo de polímero	% de butadieno (3)	Flujo de fusión(3)	Flujo en espiral (4)
920	1 Radial normal (1)	15	3,4	25 cm.
	2 Radial normal (2)	25	3,1	23
	3 Radial normal (1)	30	2,6	25
	4 Adición múltiple(1)	20	2,9	36
	5 Adición múltiple(2)	20	2,4	35

- 925 (1) Preparado como en el Ejemplo I.
 (2) Preparado como en el Ejemplo I, excepto que el agente de tratamiento polifuncional es tetracloruro de silicio a 0,10 partes en peso cada 100 partes en peso de monomero total.
- 930 (3) Como se indica en la Tabla I.
 (4) Flujo en espiral determinado en cm. en el molde de inyección, a 210° C. y a 1200 kgs./cm².

935 Las características de flujo de fusión de los polímeros polimodales de la presente invención y de los polímeros radiales normales, indicadas en los datos CIL (Canadian Industries, Limited), obtenidos a 200° C. según ASTM-D 1703-62, pueden verse en la figura 3ª.

940 Un gráfico con abscisas y ordenadas logarítmicas de la viscosidad de fusión contra la velocidad de corte en segundos recíprocos está reproducido en la figura 3ª. La velocidad de corte, función del tamaño del agujero y de la presión usada para impeler el polímero por dicho agujero, y la viscosidad de fusión, están calculadas según ASTM-D 1703-62.

945 En general, cuanto más baja es la viscosidad de flujo para toda determinada velocidad de corte, tanto mejor es la posibilidad de tratamiento del polímero, especialmente para moldeado por inyección a elevada velocidad, el revestimiento de alambres, y similares. También, cuanto más inclinada en la curva, tanto mejor es la respuesta al corte y mejor la posibilidad de elaboración para las aplicaciones a gran veloci-

950 dad anteriormente indicadas.

Los polímeros radiales regulares representados en la figura 3ª fueron producidos según el Ejemplo I. El polímero radial normal indicado con (A) tenía un flujo de fusión de 3,0, el radial normal (B) tenía un flujo de fusión de 9,0.

955 Los polímeros polimodales de la presente invención están representados por la Tanda C con un flujo de fusión de 3,0. También se demuestra que los polímeros polimodales fluyen mejor en estas condiciones que un polímero radial normal de flujo de fusión 9,0. La mayor inclinación de la curva CIL del

960 polímero polimodal indica que estos polímeros exhiben una mayor respuesta de corte sobre los polímeros radiales normales. Esto significa que los polímeros polimodales responden mejor a las mayores velocidades de corte y fluyen más rápidamente.

Los datos de flujo en espiral del moldeo en inyección y los datos CIL se corresponden muy bien y demuestran que los polímeros polimodales de la presente invención poseen mejores características de tratamiento. En resumen, los nuevos copolímeros resinosos por bloques ramificados polimodales producidos según el procedimiento de la presente invención poseen una combinación de propiedades que comprenden

970 excelentes propiedades de tratamiento y artículos fabricados con ellos que poseen una extraordinaria transparencia, resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales y resistencia a los impactos. La combinación de estas propiedades en un sólo polímero constituyen un importante progreso en el

975 campo de los polímeros.

Como resultará evidente para las personas expertas en la materia, podrán introducirse o adoptarse varias modificaciones de la presente invención a la luz de la exposición y discusión contenidas en la presente Memoria, sin por ello

980 apartarse del alcance y del espíritu de la misma.



985 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.

990 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

995 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1.000 1). Procedimiento de preparación de un copolímero por bloques ramificado mediante polimerización de un hidrocarburo monovinílico aromático con 8 a 18 átomos de carbono por molécula, en presencia de un iniciador de hidrocarburo de litio y, después de una polimerización esencialmente completa del hidrocarburo monovinílico aromático, la adición de un dieno conjugado con 4 a 12 átomos de carbono por molécula y la reacción de dicho dieno conjugado con el hidrocarburo vinilaromático polimerizado que contiene litio química

1.005



- mente combinado, para obtener un copolímero que contiene también litio químicamente combinado, y la adición subsiguiente de un reactivo polifuncional que reacciona con el copolímero formado previamente que contiene litio químicamente combinado, para formar un copolímero por bloques ramificado, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que del 40 al 90% del hidrocarburo monovinílico aromático total combinado al final en dicho copolímero, y de 0,01 a 0,2 partes en peso de dicho iniciador cada 100 partes en peso de dicho hidrocarburo monovinílico aromático mencionado en último lugar, son cargadas primero a la zona de reacción de polimerización y la polimerización del hidrocarburo vinilaromático así añadido es conducida esencialmente hasta la conclusión, añadiéndose entonces el resto del total del hidrocarburo monovinílico aromático usado en último lugar para formar dicho copolímero, en cuando menos un grado subsiguiente, a la zona de reacción de polimerización juntamente con 0,1 a 1,5 partes en peso de iniciador de hidrocarburo de litio cada 100 partes en peso del hidrocarburo monovinílico aromático añadido en último lugar, y conduciéndose esencialmente hasta la conclusión la polimerización del hidrocarburo vinilaromático así añadido, siendo la concentración del iniciador de hidrocarburo de litio añadido en dicho (s) grado (s) superior a la concentración del iniciador de hidrocarburo de litio añadido en primer lugar; el dieno conjugado es cargado entonces a la zona de polimerización y su polimerización es conducida esencialmente hasta la conclusión; entonces, se añade el reactivo polifuncional a la zona de polimerización y se hace reaccionar con el litio combinado químicamente en el copolímero por bloques formado previamente para obtener dicho copolímero por bloques ramificado.
- 1.010
- 1.015
- 1.020
- 1.025
- 1.030
- 1.035



1.040 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo monovinílico aromático es estireno y dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno.

1.045 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que la cantidad de reactivo polifuncional añadido es de 0,05 a 2 equivalentes por átomo-gramo de litio combinado.

1.050 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que la temperatura de polimerización no supera los 121° C.

1.055 5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la temperatura de polimerización es mantenida preferentemente en los 110° C.

1.060 6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que la cantidad de hidrocarburo monovinílico aromático añadida en primer lugar es, cuando menos, el 60% de la cantidad total de hidrocarburo monovinílico aromático utilizada.

1.065 7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que la cantidad de iniciador de hidrocarburo de litio añadida en primer lugar es de 0,03 a 0,10 partes en peso cada 100 partes en peso del hidrocarburo monovinílico aromático añadido inicialmente.

1.065 8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que la concentración del iniciador de hidrocarburo de litio añadida sucesivamente es de 0,3 a 1,5 partes en peso cada 100 partes en peso de hidrocarburo monovinílico aromático añadido en dicho grado subsiguiente.



- 1.070 9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por el hecho de que la concentración del iniciador de hidrocarburo de litio añadido en dicho (s) grad(s) subsiguiente(s) es cuando menos superior en 0,2 partes en peso cada 100 partes de hidrocarburo monovinílico aromático a la concentración del iniciador añadido en primer lugar.
- 1.075 10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de que la cantidad de reactivo polifuncional añadida es de 0,5 a 1,5 equivalentes por átomo-gramo de litio combinado.
- 1.080 11). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por el hecho de añadirse a la mezcla de polimerización un 0,005 a 5% en peso de tetrahidrofurano, referido al peso total de los comonomeros.
- 1.085 12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por el hecho de que dicho reactivo polifuncional es un poliepóxido, una poliamina, un poliisocianato, un polialdehído, un polihaluro, una policetona o un compuesto estánico.
- 1.090 13). Procedimiento según la reivindicación 12), caracterizado por el hecho de que dicho reactivo polifuncional es aceite de linaza epoxidizado.
- 1.095 14). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por el hecho de que dicho reactivo polifuncional es un compuesto difuncional polimerizable.
- 1.100 15). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por el hecho de que dicho reactivo polifuncional es tetracloruro de silicio, estaño tetraalílico o fluoruro estánico.



16). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN COPOLÍMERO POR BLOQUES RAMIFICADO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 859.861 de fecha 22 de Septiembre de 1.969.

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de treinta y ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y tres hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

MADRID, 28 de Noviembre de 1.969.

P. A.
Modesto Polo
P. P.

M. Polo

ca



FIG. 1b

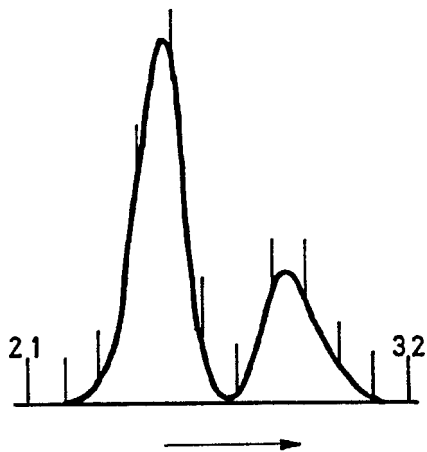


FIG. 1d

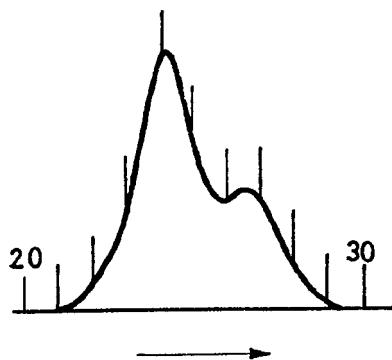


FIG. 1a

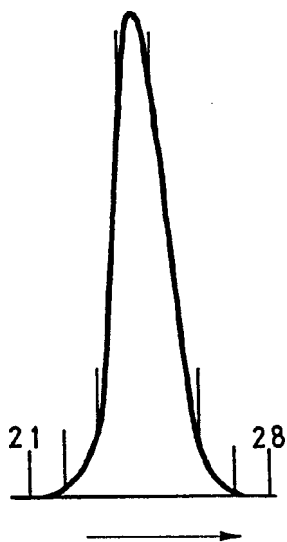
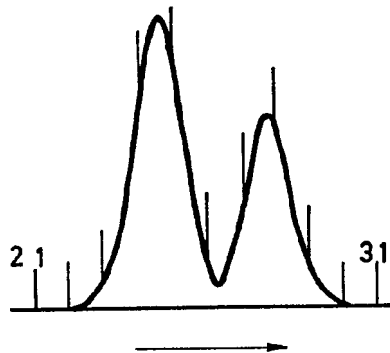


FIG. 1c



ESCALA VARIABLE

Madrid 28 NOV. 1969

Madgeiro Polo
P. P.



FIG. 2b

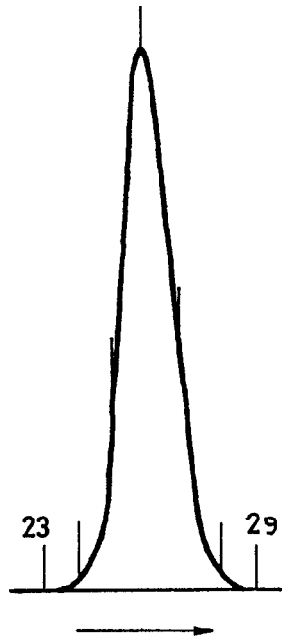


FIG. 2c

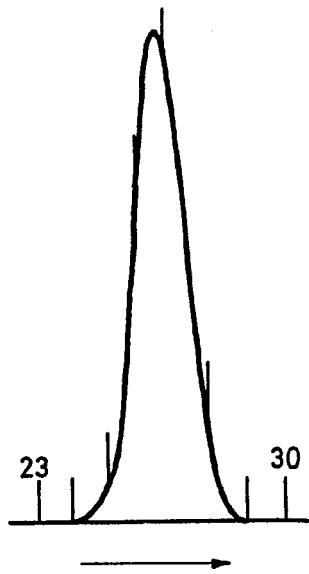
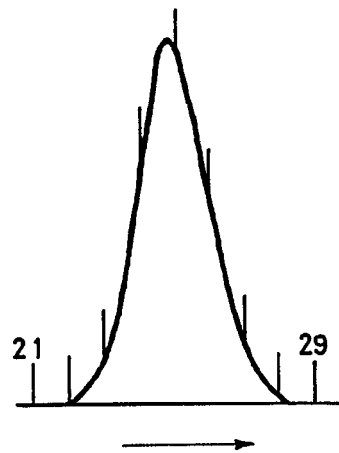


FIG. 2a

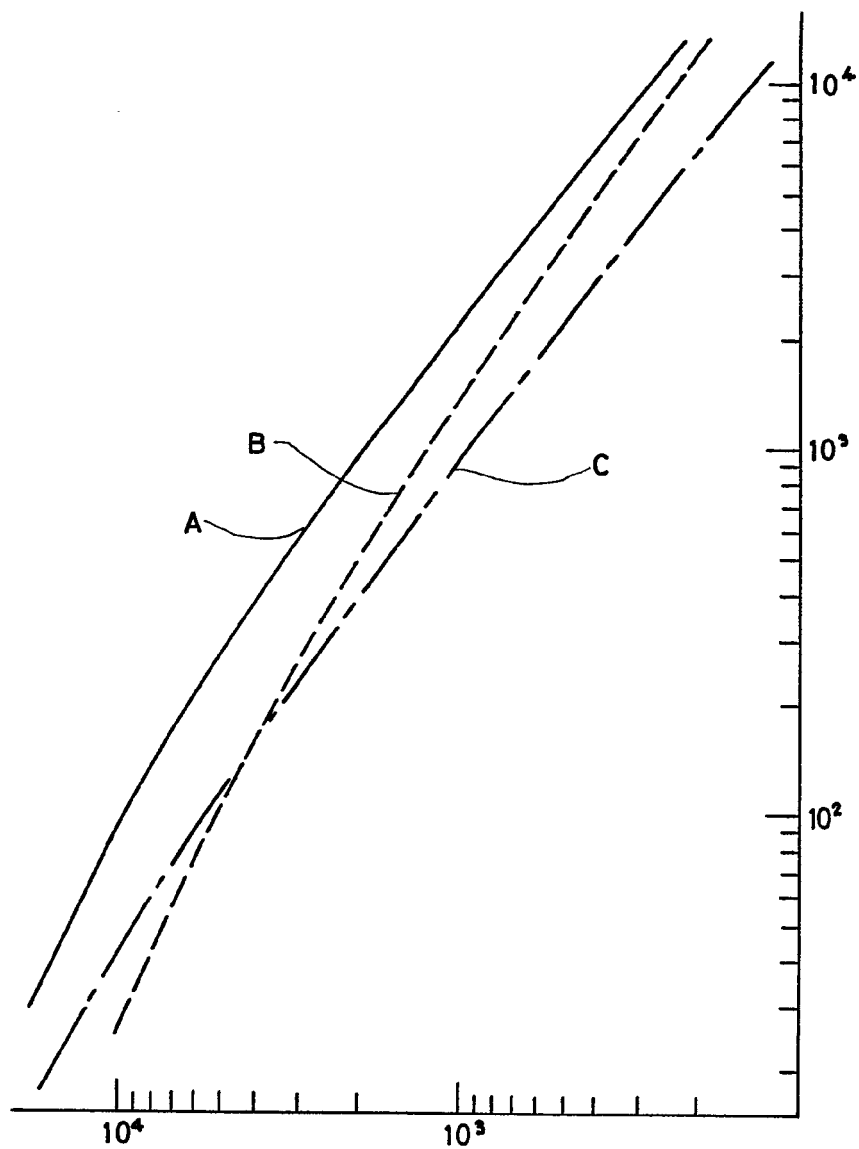
ESCALA VARIABLE

Madrid 28 NOV. 1969

Modesto Polo
P.P.



FIG. 3



Madrid 28 NOV 1969

Modesto Polo
M.P.

ESCALA VARIABLE