



PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE PY/Q.24434/25333-SPAIN.

*Memoria Descriptiva*

sobre:

100432

Procedimiento para preparar dispersiones poliméricas.

=====

*Solicitante* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres, S.W.1, Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a un procedi-  
miento para preparar una dispersión de partículas de  
un material polimérico.

Se ha propuesto la preparación de dispersiones  
5. de un material polimérico en un diluyente, compren-



5. diendo el material un componente termoplástico insoluble en el diluyente y que forma el nucleo de las partículas y un componente elastomérico soluble en, o solvado por, el diluyente y que estabiliza a las partículas contra floculación. Las dispersiones pueden ser preparadas, por ejemplo, mediante polimerización de injerto de un material monomérico para formar las cadenas macromoleculares de un material polimérico elastomérico soluble en el diluyente, polimerizándose el material monomérico para formar el componente polimérico insoluble.
10. Las partículas del material polimérico pueden ser aisladas desde las dispersiones antes mencionadas. Los artículos fabricados con estas partículas sufren la desventaja de que pueden ser de una resistencia muy baja aún cuando esta desventaja puede sobreponerse si el componente elastomérico en el material polimérico es degradado durante la fabricación.
15. No obstante, cuando el componente elastomérico es degradado el material polimérico no puede ser re-procesado nuevamente.
20. Se proporciona ahora una dispersión de partículas de un material polimérico, cuyas partículas pueden ser utilizadas en la fabricación de artículos conformados y mediante las cuales la desventaja anteriormente indicada queda sustancialmente resuelta, siendo innecesario ligar químicamente entre sí a las partículas a fin de superar la mencionada desventaja. Además, el material polimérico puede ser re-procesado.
25. Conforme al presente invento se proporciona una dispersión de partículas de un material copolimérico en bloque, en un diluyente y comprendiendo dicho material por lo menos un polímero en bloque insoluble en el mencionado diluyente y que forma al menos parte del núcleo de dichas partículas, y un
30. bloque polimérico termoplástico final solvado por dicho dilu-



yente y que proporciona la estabilización para dichas partículas.

5. El bloque polimérico termoplástico, cuando se halla bajo la forma de un homopolímero del mismo peso molecular que aquél del bloque de polímero termoplástico en el material copolimérico en bloque, debe tener una temperatura de transición vidrio-goma ( $T_g$ ) de por lo menos  $25^{\circ}\text{C}$ , y preferentemente al menos  $80^{\circ}\text{C}$ . Con preferencia, el bloque de polímero termoplástico tiene un punto de ablandamiento inferior a  $200^{\circ}\text{C}$ .

10. El bloque de polímero termoplástico en el material copolimérico en bloque es solvado mediante el diluyente, con lo cual quiere significarse que el diluyente es un buen solvente para el mencionado bloque. Inversamente, cuando el diluyente es un solvente pobre para el bloque de polímero, este último se refiere como insoluble en el diluyente. El bloque de polímero termoplástico en el material copolimérico en bloque será designado de aquí en adelante como soluble en el diluyente.

15. El bloque de polímero en el material copolimérico en bloque que forma al menos parte del núcleo de las partículas, puede ser un polímero elastomérico o un polímero termoplástico, así como una mezcla de los mismos o también puede ser un polímero degradado que deriva de un polímero elastomérico, termoplástico, o una mezcla de los mismos.

20. Mediante la expresión polímero elastomérico quiere significarse un polímero que tiene una temperatura de transición vidrio-goma inferior a  $25^{\circ}\text{C}$ .

25. Los bloques mencionados en el material copolimérico en bloque que son respectivamente solubles en, e insolubles en, el diluyente, pueden estar directamente vinculados entre sí

30.



mediante un enlace covalente o, si se lo desea, pueden unirse entre sí a través de por lo menos otro bloque de un material polimérico. Este último bloque polimérico puede ser soluble o insoluble en el diluyente y también puede ser elastomérico o termoplástico.

5.

En general, no obstante, las partículas en la dispersión del presente invento comprenden un bloque de polímero termoplástico soluble en el diluyente (de aquí en adelante referido como bloque A), encontrándose vinculado al bloque A un bloque de polímero que puede ser termoplástico o elastomérico, y que en general es elastomérico, y el cual puede ser insoluble o soluble en el diluyente (de aquí en adelante referido como bloque B), y vinculado al bloque B se encuentra un bloque de polímero insoluble en el diluyente y que forma al menos parte del núcleo de dichas partículas (de aquí en adelante designado como bloque C), en tanto que si el bloque A y el bloque B son solubles en el diluyente, forman una vaina de solvado alrededor de las partículas proporcionando, se considera, la estabilización de estas, contra la floculación y agregación.

10.

15.

20.

En el material copolimérico en bloque el bloque de polímero termoplástico que es soluble en el diluyente es un bloque terminal en la cadena macromolecular del material, con lo cual quiere significarse que el mencionado bloque de polímero termoplástico debe constituir un extremo de la cadena macromolecular del material. De tal manera en un copolímero en bloque A, B, C, del tipo particularmente descrito, el bloque A de polímero termoplástico se encuentra en un extremo de la cadena macromolecular.

25.

30.

Aún cuando el material copolimérico en bloque en las



dispersiones del presente invento puede comprender dos o más bloques de polímero, el invento será descrito de aquí en adelante haciendo referencia particular a un copolímero en bloque ABC del tipo descrito.

5. Las partículas pueden ser separadas del diluyente y luego convertidas en un artículo conformado, por ejemplo, mediante compresión en un molde. Cabe señalar que las partículas tienen siempre un bloque A terminal distante del núcleo y el cual es de material polimérico termoplástico. Siempre que el moldeo se realice a una temperatura a la cual este bloque A de polímero resulta ablandado, las partículas pueden ser fundidas entre sí durante el moldeo. Además, los artículos obtenidos mediante las partículas del presente invento pueden ser re-procesados o re-conformados.
10. Cuando las partículas contienen un bloque de polímero elastomérico pueden ser fabricadas en un artículo conformado que tiene resistencia al impacto. Además, cuando el bloque elastomérico constituye un componente principal del material copolimérico en bloque, el artículo conformado puede ser elastomérico, y en este caso es preferible que el material copolimérico en bloque comprenda al menos 30 % ponderal, y más preferentemente por lo menos 50 % ponderal, de al menos un bloque elastomérico respecto del material copolimérico en bloque.

15. Los copolímeros en bloque que forman las partículas en las dispersiones de este invento, pueden ser preparados mediante polimerización aniónica de los monómeros que forman los bloques de polímero, y de acuerdo a una realización ulterior del invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de una dispersión de partículas de un material copolimérico en bloque, en un diluyente inerte, comprendiendo es-
- 20.
- 25.
- 30.



te proceso las etapas de cargar un monómero a una solución de un iniciador aniónico en un diluyente inerte y polimerizar a dicho monómero para formar un bloque de polímero termoplástico el cual es soluble en dicho diluyente y que en sí mismo es capaz de iniciar la polimerización, y luego poner en contacto a dicho bloque de polímero termoplástico, sucesivamente con más monómero o monómeros y procediendo a la polimerización sucesiva de dichos monómero o monómeros para formar un copolímero en bloque, al menos uno de los posteriores monómeros o monómeros formando un bloque de polímero que es insoluble en dicho diluyente y el cual se encuentra presente en una concentración tal que se forma una dispersión de partículas de material copolimérico en bloque.

Mediante la expresión diluyente inerte quiere significarse un diluyente que es líquido bajo las condiciones de polimerización y que tiene poco o ningún efecto deletéreo sobre la actividad catalítica del iniciador. Un diluyente apropiado es un diluyente orgánico.

El iniciador aniónico puede ser, por ejemplo, un hidrocarbilo metálico, especialmente un alquilo metálico, conocido en la técnica como un iniciador aniónico. Los ejemplos apropiados incluyen alquil-litios y alquil-sodios, tales como n-butil-litio, butilterciario-litio, amil-litio y fenil-litio, y los correspondientes compuestos de sodio hidrocarbílados.

Un iniciador aniónico preferido es el butil secundario litio debido a la estrecha distribución de peso molecular en los materiales copoliméricos en bloque preparados con este catalizador.

Los diluyentes apropiados incluyen diluyentes de hidrocarburos, por ejemplo, propano, butano, penteno, hexano, hep-



tano, octano, nonano, decano, ciclohexano, benceno, tolueno e hidrocarburos de peso molecular más elevado. Pueden emplearse, si así se lo desea, mezclas de diluyentes.

5. La polimerización deberá ser realizada en un diluyente que se encuentre sustancialmente libre de agua y también en la ausencia sustancial de oxígeno, por ejemplo bajo una atmósfera de un gas inerte tal como el nitrógeno. El diluyente deberá hallarse suficientemente libre de oxígeno y agua como para que la actividad catalítica del iniciador quede sustancialmente sin ser afectada.

10. Aquellos concedores de la materia referente a la polimerización aniónica apreciarán rápidamente que la polimerización aniónica de un material monomérico en un diluyente puede producir un bloque de polímero en el diluyente que tiene un grupo extremo aniónico capaz de iniciar la polimerización de ciertos materiales monoméricos ulteriores cargados al diluyente.

15. No obstante, un bloque de polímero que tiene tal grupo de extremo puede no ser capaz de iniciar la polimerización de todos los demás materiales monoméricos. El material monomérico cargado al diluyente debe ser capaz de polimerizar mediante el grupo extremo aniónico en el polímero que se encuentra presente en el diluyente. La persona concedora de la materia puede ser capaz de seleccionar rápidamente las combinaciones apropiadas de monómeros a partir de las cuales pueden producirse copolímeros en bloque.

20. Los materiales monoméricos desde donde se produce el material copolimérico en bloque, son preferentemente solubles en el diluyente bajo las condiciones de polimerización y son también por lo común etilénicamente insaturados.

30. En la dispersión de material copolimérico en bloque



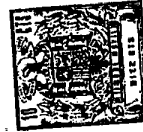
5. del presente invento, el material copolimérico en bloque es preferentemente un copolímero en bloque formado mediante un proceso que comprende las etapas de cargar un monómero a una solución de un iniciador aniónico en un diluyente inerte y po-  
limerizar dicho monómero para formar un bloque de polímero ter-  
moplástico (bloque A), el cual es insoluble en dicho diluyen-  
te y que es por sí mismo capaz de iniciar la polimerización,  
poner en contacto luego a dicho bloque de polímero con un mo-  
nómero ulterior y polimerizar a dicho monómero ulterior para  
10. formar un bloque de polímero, que puede ser elastomérico o termoplástico (bloque B) y el cual es de por sí capaz de ini-  
ciar la polimerización, y luego poner en contacto a dicho blo-  
que de polímero elastomérico o termoplástico con otro monóme-  
ro y polimerizar dicho otro monómero para formar un bloque de  
15. polímero (bloque C) insoluble en el diluyente y que forma al menos parte del núcleo de las partículas.

Los bloques de polímero pueden estar formados de un so-  
lo monómero o de una mezcla de monómeros. De tal manera, por  
ejemplo, el bloque A puede estar formado de un solo monómero  
20. o de dos o más monómeros. De tal manera, el bloque A puede en sí mismo constituir un copolímero, tal como un copolímero al azar.

El bloque de polímero (bloque A) debe ser termoplásti-  
co y soluble en el diluyente y la naturaleza del monómero a  
partir del cual se produce el bloque de polímero, la naturale-  
25. za del diluyente, la naturaleza del iniciador, y la temperatu-  
ra a la cual se realiza la polimerización, deben ser elegidas a efectos de lograr este fin.

Por ejemplo, se ha encontrado que el estireno puede  
30. ser polimerizado con n-butil-litio o sec-butil-litio como ini-

**POOR  
QUALITY**



- ciador en un diluyente de ciclohexano a una temperatura del orden de los 30°C a 80°C para producir un bloque de polímero termoplástico (bloque A) soluble en el diluyente. En este caso el grupo de extremo en el bloque de polistireno puede ser empleado para iniciar la polimerización de un monómero capaz de formar un bloque de polímero elastomérico (bloque B), por ejemplo, butadieno o un alquilbutadieno, tal como isopreno o n-butilestireno y el grupo de extremo del bloque elastomérico así producido puede iniciar la polimerización de un monómero que proporcione un bloque de polímero (bloque C) insoluble en el diluyente y que forma el núcleo de las partículas en dispersión. Este último monómero puede ser, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de dimetilaminoetilo o metacrilonitrilo.
5. Alternativamente, cuando el diluyente es un hidrocarburo aromático tal como el benceno o tolueno, el bloque de polímero A puede ser polistireno, el bloque de polímero B puede estar formado de cualquiera de los monómeros anteriormente descritos como apropiados para formar a dicho bloque de polímero B, o puede estar formado mediante la polimerización de metacrilato de metilo o metacrilato de dimetilaminoetilo en el caso en que no se desee un bloque elastomérico, y el bloque C de polímero puede estar formado por acrilonitrilo o metacrilonitrilo.
10. Otras combinaciones apropiadas de monómeros a partir de las cuales se pueden producir bloques de polímero, incluyen por ejemplo, un bloque A de polímero preparado mediante polimerización de ter-butilestireno, bloque B de polímero preparado mediante polimerización de butadieno, isopreno o n-butilestireno, y bloque C de polímero que es insoluble en
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. el diluyente, preparado mediante polimerización del estireno, vinilpiridina, divinilbenceno, una mezcla de estireno-divinilbenceno, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo o metacrilonitrilo. En este caso un diluyente apropiado en el cual se puede realizar la polimerización resulta el heptano.

10. Un control ajustado sobre el peso molecular de los bloques de polímero en el copolímero en bloque puede lograrse simplemente mediante la selección apropiada de la cantidad del iniciador aniónico empleado y las cantidades de los monómeros utilizados para formar los respectivos bloques de polímero en el copolímero en bloque.

15. Utilizando el procedimiento anteriormente descrito, pueden ser obtenidas partículas en donde el material copolimérico en bloque tiene una distribución estrecha de peso molecular.

20. El peso molecular del bloque A de polímero puede encontrarse apropiadamente dentro del orden de 10.000 hasta 100.000 aún cuando puede tener un peso molecular fuera de estos límites, si así se lo desea. La temperatura a la cual se fabrica un artículo a partir de las partículas del copolímero en bloque debe regularse por el Tg del bloque A, pues una temperatura superior al Tg del artículo puede resultar en un debilitamiento de éste. El Tg del bloque A de polímero puede ser por lo menos tan alto como, y preferentemente por lo menos 50°C mas elevado que la temperatura máxima a la cual el artículo debe ser utilizado.

30. El peso molecular del bloque polimérico B puede hallarse, convenientemente, dentro del orden de 1000 hasta 100.000 y, cuando se trata de un bloque elastomérico, tiene preferen-



5. temente un peso molecular superior a 10.000 a fin de que en un artículo fabricado a partir de las partículas del copolímero en bloque, el bloque elastomérico haga una contribución significativa hacia la mejora de la resistencia al impacto del artículo, o imparta propiedades elastoméricas al artículo, si esto es lo deseado.

10. Preferentemente, el peso molecular del bloque A, o el peso molecular de los bloques poliméricos A y B juntos si ambos bloques son solubles en el diluyente, no debe superar 250.000 pues de lo contrario el bloque polimérico C puede ser necesario que tenga un peso molecular muy alto a fin de que pueda formarse un bloque C insoluble en el diluyente y capaz de producir una fase de partículas insoluble.

15. El peso molecular del bloque polimérico C se encuentra preferentemente en exceso de 10.000 y apropiadamente se encuentra dentro del orden de 20.000 hasta 1.000.000.

20. En el material copolimérico en bloque, el bloque polimérico que es insoluble en el diluyente puede, si así se lo desea, ser un polímero degradado y puede hallarse formado mediante polimerización de un monómero conteniendo una pluralidad de grupos polimerizables o también mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contienen por lo menos un monómero provisto de una pluralidad de grupos polimerizables.

25. Un monómero apropiado conteniendo una pluralidad de grupos polimerizables es el divinilbenceno.

30. Se ha encontrado que cuando el bloque polimérico que es insoluble en el diluyente y que forma al menos parte del núcleo de las partículas es un polímero degradado, puede resultar en una ventaja ulterior cuando las partículas se fabrican



en un artículo.

5. De tal manera, cuando el bloque copolimérico es un bloque ABC siendo el bloque B elastomérico y se desea un artículo elastomérico, la obtención de las partículas debe resultar, se considera, en una fase continua dentro del artículo conformado que incluye al bloque elastomérico B en la fase continua, siendo el bloque C, o formando parte, de la fase discontinua.

10. No obstante, se ha encontrado que el trabajo con las partículas puede resultar en una inversión de fase, es decir, el artículo puede comprender una fase continua del bloque C hallándose el bloque elastomérico B en una fase discontinua.

15. De tal manera, cuando ha ocurrido una inversión de fase el bloque elastomérico puede, en ciertas circunstancias no formar parte de la fase continua con el resultado de que el artículo puede no poseer las propiedades elastoméricas deseadas.

No obstante, cuando el bloque C insoluble es un polímero degradado, esta tendencia a una inversión de fase puede ser disminuida.

20. La mencionada degradación puede ser lograda por otros caminos.

25. Por ejemplo, puede disponerse que el bloque polimérico o los bloques que forman el núcleo de las partículas, contengan un grupo polimerizable etilénicamente insaturado o grupos de la misma índole, a través de los cuales puede efectuarse, subsiguientemente, la degradación, es decir, mediante reacción con  $S_2Cl_2$  o mediante copolimerización juntamente con al menos otro monómero etilénicamente insaturado, para formar un polímero degradado en el núcleo de las partículas.

30. Cuando se desea una dispersión estable la polimerización



del bloque polimérico C formador del monómero debe realizarse en una medida tal que forma una dispersión de copolímero en bloque, pero no debe ser llevada a cabo en tal medida que el peso molecular del bloque polimérico C sea tan alto que ocurra una floculación o agregación de las partículas.

5.

No obstante, utilizando el proceso descrito anteriormente se ha encontrado que puede haber un límite para el peso molecular del bloque insoluble luego del cual ocurre la floculación y agregación de las partículas.

10.

Esto puede imponer un límite en el tamaño de las partículas que pueden obtenerse mediante el procedimiento. Este límite ocurre, típicamente, cuando un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 micrón en diámetro llega a obtenerse, aún cuando depende del peso molecular del bloque soluble o de los bloques solubles, la naturaleza del bloque o los bloques insolubles, la naturaleza de la fase diluyente y la temperatura.

15.

20.

Con pesos moleculares más elevados para el bloque o bloques solubles, pueden tolerarse pesos moleculares más altos que para el bloque o bloques insolubles antes de haberse llegado a este límite. Por ejemplo, con un bloque copolimérico de poli(butilestirenoterciario)-polistireno, en donde el poli(butilestirenoterciario) es el bloque polimérico soluble y el polistireno es el bloque insoluble que cuando el bloque copolimérico es preparado en heptano a 25°C y el peso molecular del bloque soluble de 10.000 el límite de estabilidad se logra cuando el peso molecular del bloque insoluble es alrededor de 60.000. En este caso el diámetro de partícula, medida con microscopio electrónico es de aproximadamente 0,08 micrón. Cuando el peso molecular del bloque

25.

30.

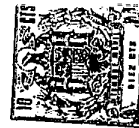


5. insoluble es aumentado mediante una adición ulterior de estireno, ocurre floculación. El grado de floculación aumenta con un ulterior incremento del peso molecular en el bloque insoluble, Esto resulta aparente de un incremento anormal en la viscosidad de la dispersión y la formación de un sedimento en el fondo del reactor cuando se detiene la agitación de la dispersión.

10. No obstante se ha encontrado que modificando el proceso del presente invento mediante el cual se producen dispersiones de copolímeros en bloque, es posible producir dispersiones que tengan tamaño de partícula en exceso, y con frecuencia en un exceso considerable, respecto del límite de 0,1 micrón anteriormente mencionado.

15. De tal manera, el proceso de este invento en donde se produce una dispersión de partículas de un copolímero en bloque puede ser modificado de manera tal que durante la polimerización del monómero que forma al bloque polimérico insoluble en el diluyente, se halla presente en este último un polímero (llamado de aquí en adelante bajo el nombre de polímero agregado) y el cual es de por sí capaz de iniciar la polimerización del monómero formando el bloque polimérico insoluble en la dispersión y el cual incluye por lo menos un bloque polimérico termoplástico terminal que es soluble en dicho diluyente. El polímero agregado puede ser un copolímero en bloque que comprende un bloque polímero termoplástico terminal soluble en el diluyente y un bloque de polímero insoluble en el diluyente y que es capaz de iniciar la polimerización.

30. El polímero agregado, que puede hallarse bajo la



- o continúa al diluyente juntamente con agregados periódicos o continuos de monómero el cual mediante polimerización forma el bloque insoluble. El polímero agregado debe hallarse presente en el diluyente durante la formación del bloque de
5. polímero insoluble y antes que el peso molecular del bloque insoluble haya llegado al límite en el cual ocurre la floculación o agregación de la dispersión. Tanto el bloque insoluble como el polímero agregado aumentan su peso molecular como resultado de polimerización ulterior. Se considera que
10. el polímero agregado actúa como un estabilizador y mantiene a las partículas del copolímero en bloque en forma de dispersión estable aún cuando el peso molecular del bloque insoluble de las partículas en la dispersión aumente en un exceso considerable por sobre el límite al cual ocurre normalmente la floculación o agregación de las partículas.
- 15.

Conforme a una modificación alternativa del procedimiento del invento, durante la polimerización del monómero para formar el bloque de polímero insoluble en el diluyente pueden hallarse presentes en este último un copolímero (de

20. aquí en adelante designado como copolímero agregado) el cual copolímero agregado comprende al menos un bloque de polímero termoplástico soluble en dicho diluyente y un bloque de polímero que es insoluble en dicho diluyente y que incluye al menos un grupo polimerizable.

25. El copolímero agregado, que puede hallarse bajo la forma de una dispersión, tiene uno o más grupos polimerizables dentro del bloque o bloques insolubles en el copolímero agregado. Este grupo es capaz de copolimerizar con el monómero que forma el bloque insoluble en la dispersión de partículas.

30. Por ejemplo, en la preparación de una dispersión de



5. partículas de copolímero en bloque donde el bloque soluble es poli(terbutilestireno) y el bloque insoluble es polistireno, el copolímero agregado puede ser un copolímero en bloque donde el bloque soluble es poli(tert-butilestireno) y el bloque insoluble comprende polistireno con uno o más grupos divinilbenceno terminables copolimerizados, siendo dicho polímero agregado capaz en sí mismo de iniciar la polimerización.

10. El proceso de este invento puede ser modificado de otra manera más, según la cual durante la formación de la dispersión de partículas puede hallarse presente un copolímero en el diluyente, y el cual puede estar bajo la forma de una dispersión de partículas, cuyo copolímero es incapaz de iniciar la polimerización y que comprende por lo menos un

15. bloque de polímero termoplástico soluble en el diluyente y un bloque de polímero insoluble en el diluyente. En este caso el copolímero puede hallarse presente en el inicio del proceso de polimerización o puede ser agregado de manera continua o periódica durante el proceso de polimerización. El

20. copolímero puede hallarse bajo la forma de una dispersión, en cuyo caso el peso molecular del bloque o bloques insolubles del copolímero debe ser lo suficientemente bajo como para que la dispersión de partículas sea estable. Esta modificación alternativa queda ilustrada por la preparación

25. de partículas de copolímero en bloque poli(terc-butilestireno)/polistireno en heptano a 25°C. El copolímero en bloque poli(terc-butilestireno)/polistireno puede ser empleado como el copolímero que se halla presente en el diluyente o es agregado a éste. Por ejemplo, cuando el peso molecular del

30. bloque soluble poli(terc-butilestireno) del copolímero es



10.000, el peso molecular del bloque de polistireno insoluble debe ser inferior a 60.000, preferentemente menor a 30.000 y con mayor preferencia superior a 5.000.

5. Empleando los procesos modificados, pueden obtenerse partículas que tienen diámetros dentro del orden desde unos pocos cientos de Angstrom hasta varias décimas de micrones.

10. Empleando los procedimientos modificados, pueden producirse dispersiones que contienen partículas de tamaños diferentes y dispersiones fluidas que tienen un contenido de sólidos muy elevados, aún hasta de 80 % ponderal.

15. Las partículas en la dispersión del presente invento pueden flocular, por ejemplo, agregando a la misma un no solvente para el bloque de polímero que es soluble en el diluyente, o mediante evaporación del diluyente. Luego las partículas pueden ser secadas y fabricadas en un artículo conformado, por ejemplo, mediante conformación y calentamiento en un molde adecuadamente conformado, tal como mediante moldeo por compresión. Alternativamente, las dispersiones pueden ser empleadas directamente bajo la forma de composiciones formadoras de película.

20. Las partículas pueden ser manufacturadas en un artículo que tenga cualquier conformación deseada. Convenientemente, no obstante, el artículo puede tener la forma de una hoja la cual luego, si así se lo desea, puede ser ulteriormente conformada, por medio de conformación al vacío o moldeo por compresión.

25. El invento quedará ahora ilustrado por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se expresan en peso.

30. Todos los líquidos diluyentes y monómeros fueron almacenados sobre hidruro de calcio y luego tratados de la ma-



nera siguiente.

El heptano fué destilado bajo nitrógeno desde una solución diluida de butil-litio y el destilado fué recogido directamente en el reactor.

5. El terc-butilestireno y el estireno fueron destilados bajo presión reducida en la presencia de un inhibidor de hidroquinona, pasados a través de una columna de alúmina activada y almacenados bajo nitrógeno.

10. El isopreno fué destilado bajo nitrógeno a presión atmosférica.

15. El metilmetacrilato y el acrilonitrilo se destilaron dos veces bajo presión reducida. El divinilbenceno fué extraído dos veces con una solución al 10 % ponderal de hidróxido de sodio en agua, luego de cada extracción la capa acuosa fué desechada y el divinilbenceno fué entonces lavado con agua hasta que los lavados acuosos quedaron neutrales. El divinilbenceno fué entonces secado sobre hidruro de calcio y destilado bajo presión reducida.

#### Ejemplo 1

20. Un reactor de vidrio equipado con un agitador, una abertura de entrada a través de la cual podían introducirse los monómeros e iniciadores y aberturas de admisión de gas, fué lavado con cloroformo, enjuagado con n-heptano, evacuado y finalmente purgado con nitrógeno hasta sequedad. Luego se mantuvo una presión positiva de nitrógeno de aproximadamente 25. 2 cm de mercurio sobre la atmosférica.

30. El reactor se cargó con 680 partes de n-heptano y 48 partes de butil-terciario-estireno. Una solución de sec-butil-litio en n-hexano se agregó entonces lentamente hasta que apareció una ligera coloración rosada. Se adicionó una canti



dad ulterior de solución conteniendo 0,2 partes de sec-butil-litio y se permitió la prosecución de la polimerización a 50°C.

5. Al cabo de 1 hora y media, se agregaron 48 partes de isopreno al reactor y la temperatura se mantuvo a 50°C durante 4 horas y media más, al cabo de cuyo tiempo los contenidos del reactor constituían una solución clara, móvil e incolora.

10. Luego se cargaron 113 y media partes de estireno a dicho reactor, se continuó la agitación y al cabo de 15 minutos se agregaron 113 y media partes más de estireno y 0,3 partes de tetrahidrofurano. Los contenidos del frasco o matraz se transformaron en opalescentes y luego se formó una dispersión lechosa. Se continuó la agitación durante 15 horas luego del agregado de la primer cantidad de estireno y el contenido del reactor se dejó reposar al contacto con aire a fin de terminar la polimerización.

15. El contenido del reactor constituía una dispersión fluida y lechosa. El examen de esta dispersión mediante microscopio electrónico indicó un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 micrón de diámetro. Luego de reposar durante 6 meses, una muestra de la dispersión no enseñaba signos visibles de agregación o sedimentación.

20. Se agregó una pequeña cantidad de etanol a otra muestra de la dispersión. Las partículas en ésta decantaron rápidamente, el líquido sobrenadante fué separado y las partículas secadas en un horno al vacío a temperatura ambiente.

25. El examen del polvo resultante mediante cromatografía por permeabilidad en gel indicó que el copolímero en bloque tenía la siguiente composición y peso molecular: poli(terc-butilestireno) 15.000/poli-isopreno 15.000/estireno 70.000.

30.



El polvo fué moldeado por compresión entre 130°C y 135°C bajo una presión de 175,77 Kg/cm<sup>2</sup> durante 5 minutos para proporcionar una hoja cuyas dimensiones eran de 12,5 x 12,5 x 0,3 cm.

5. Ejemplo 2

Se repitió el proceso del Ejemplo 1, excepto que se emplearon 2040 partes de n-heptano, 60 partes de butil terciario-estireno, 0,15 de sec-butil-litio, 180 partes de isopreno y en lugar de las 227 partes totales de estireno, se utilizó una mezcla de 114 partes de estireno y 6 partes de divinilbenceno bajo la forma de una solución al 50 % ponderal de divinilbenceno en etilbenceno, y la polimerización del terc-butil estireno e isopreno se realizó durante 2 horas y 5 horas, respectivamente.

15. El examen mediante microscopio electrónico de la dispersión resultante indicó un tamaño de partícula inferior a 0,1 micrón de diámetro. Luego de reposar durante una semana la dispersión parecía estable frente a la floculación y agregación.

20. La dispersión fué entonces adicionada a etanol. Ocurrió una inmediata floculación y las partículas decantaron. Las partículas fueron separadas y luego secadas en un horno al vacío a temperatura ambiente. Se agregó entonces una pequeña proporción de las partículas a cloroformo. Dichas partículas no se disolvieron pero produjeron una dispersión particulada estable en el cloroformo. Por vía de contraste, las partículas separadas desde una dispersión preparada de la manera anteriormente descrita pero omitiendo al divinilbenceno, fueron solubles en cloroformo lo cual indica que las partículas del presente ejemplo contenían un bloque de polímero de

25.

30.



estireno y divinilbenceno que se encontraba degradado.

5. Las partículas comprendían un copolímero en bloque ABC en el cual el bloque A de poli(terc-butilestireno) tenía un peso molecular aproximado de 25.000, el bloque B de poliisopreno tenía un peso molecular aproximado de 75.000 y en donde el bloque C se hallaba entrelazado en 95:5 de copolímero de estireno:divinilbenceno.

La relación ponderal de A:B:C era de 16,7:50:33,3.

10. Las partículas del copolímero en bloque fueron moldeadas por compresión a 130 hasta 135°C bajo una presión de 175,77 Kg/cm<sup>2</sup> durante 5 minutos para dar una hoja elastomérica cuyas dimensiones eran 12,5 x 12,5 x 0,3 cm.

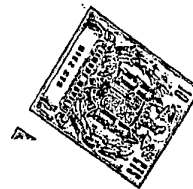
15. En un ejemplo comparativo, se repitió el proceso del Ejemplo 1, excepto que el reactor se cargó con 2380 partes de n-heptano y 300 partes de isopreno y la polimerización del isopreno fué iniciada por agregado de 0,26 partes de sec-butil-litio bajo la forma de solución en hexano. Al cabo de 5 horas, se cargaron 100 partes de estireno en el reactor y se dejó a dicho estireno polimerizar para producir una dispersión.

20. Luego de 5 horas la dispersión se agregó a un exceso de etanol para precipitar las partículas separándose éstas últimas y secándolas en un horno al vacío a temperatura ambiente.

25. El examen del producto resultante por medio de cromatografía por permeabilidad de gel, indicó que el copolímero en bloque tenía la siguiente composición y peso molecular aproximados:

poli-isopreno 75.000 / polistireno 25.000.

30. El polvo fué moldeado por compresión sobre un margen



de temperaturas y presiones, pero el producto moldeado fué siempre pegajoso y de una resistencia muy baja.

### Ejemplo 3

5. Se siguió el proceso del Ejemplo 1 excepto que se emplearon 1970 partes de n-heptano, 41,2 partes de butil terciario-estireno, 0,13 partes de sec-butil-litio, 103 partes de isopreno y 165 partes de estireno, las polimerizaciones del butil terciario estireno y del isopreno se realizaron durante 2 horas y 5 horas, respectivamente, y luego de que  
10. la polimerización del estireno se había realizado durante 5 horas, se agregó suficiente etanol a la dispersión que se había formado a efectos de terminar con la polimerización.

15. La dispersión que contenía 13,5 % ponderal de sólidos fué precipitada mediante agregado a la misma de un exceso de etanol y las partículas fueron separadas por filtración y secadas en un horno al vacío a una temperatura de 250°C.

20. Las partículas se moldearon durante 5 minutos a 150°C bajo una presión de 175,77 Kg/cm<sup>2</sup> para formar una hoja que tenía un espesor de 0,3 cm y presentaba una resistencia al impacto con huella de 23 Kg/cm<sup>2</sup>.

### Ejemplo 4

25. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se emplearon 1970 partes de n-heptano, 160 partes de butil terciario-estireno, 1,03 partes de sec-butil-litio, y una mezcla de 320 partes de estireno y 3,2 partes de divinilbenceno bajo la forma de una solución al 50 % ponderal de divinilbenceno en etilbenceno, omitiéndose al isopreno.

A fin de terminar la polimerización se agregó una pequeña cantidad de etanol a la dispersión resultante.

30. Una muestra de esta última fué colocada en un pequeño



matraz y mezclada con 5 veces su propio volumen de cloroformo que es un solvente tanto para el poli(terc-butilestireno) y el poliestireno. Las partículas permanecieron en dispersión lo cual indicaba que el bloque de polímero formado con estireno y divinilbenceno era insoluble y por lo tanto degradado.

5.

Cuando se repitió el proceso anterior, excepto que se omitió al divinilbenceno, las partículas en la solución eran completamente solubles en cloroformo.

#### Ejemplo 5

10.

En un primer experimento, una dispersión de un copolímero en bloque fué preparada siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, mediante polimerización de 40 partes de butil terciario-estireno y 20 partes de estireno en 680 partes de n-heptano conteniendo 2,2 partes de tetrahidrofurano y empleando 1,28 partes de sec-butyl-litio. El isopreno empleado en el Ejemplo 1 fué omitido y la polimerización del estireno no se terminó. El producto, referido de aquí en adelante como estabilizador de copolímero en bloque, fué capaz de iniciar la polimerización.

15.

20.

En un segundo experimento, se siguió el proceso del Ejemplo 1 para preparar una dispersión de copolímero en bloque mediante copolimerización de 25 partes de butil terciario estireno y 50 partes de estireno, omitiéndose al isopreno empleado en el Ejemplo 1, e iniciándose la polimerización por medio de 0,80 partes de sec-butyl-litio.

25.

30.

Luego de haberse polimerizado al estireno durante 2 horas, se cargó en el reactor 25 partes más de estireno y una porción de la dispersión preparada en el experimento 1, conteniendo 15 partes del estabilizador de copolímero en bloque. Se dejó continuar la polimerización durante 1 hora más.



Los agregados anteriormente descritos de estireno y estabilizador de copolímero en bloque fueron repetidos dos veces, dejándose polimerizar al estireno durante 1 hora luego de cada agregado.

5. Al cabo de la tercer adición, la dispersión mostraba signos de floculación luego de 3 días en tanto que cuando se repitió el proceso anterior del segundo experimento en ausencia del estabilizador del copolímero en bloque, la dispersión comenzó a flocular luego del primer agregado de 25 partes más
10. de estireno, indicando así que en la presencia del estabilizador del copolímero en bloque podía producirse un bloque de polistireno con mayor peso molecular y por lo tanto una dispersión con mayor contenido de sólidos.

#### Ejemplo 6

15. En un primer experimento, se preparó una dispersión de un copolímero en bloque siguiendo el proceso del Ejemplo 1 mediante polimerización de 50 partes de butil terciario-estireno y 100 partes de estireno en 1360 partes de n-heptano y empleando 0,64 partes de sec-butil-litio. El isopreno utilizado en el Ejemplo 1 fué omitido, y la polimerización del estireno se dejó proseguir durante 2 horas al cabo de cuyo tiempo se cargaron al reactor 4,9 partes de divinilbenceno, bajo la forma de una solución al 50 % ponderal en etilbenceno, y luego de 15 minutos más se dejó entrar suficiente aire al
20. reactor como para terminar la polimerización. El producto será designado de aquí en adelante como estabilizador del copolímero en bloque.
- 25.

30. En un segundo experimento, se siguió el proceso del Ejemplo 1 para polimerizar 30 partes de butil terciario-estireno en 680 partes de n-heptano conteniendo 0,25 partes de te



- trahidrofurano y empleando 0,48 partes de sec-butil-litio. La solución resultante de poli(terc-butilestireno) en n-heptano fué cargada a un reactor ulterior que contenía una porción de la dispersión preparada en el experimento 1, la cual contenía 24 partes del estabilizador del copolímero en bloque, 1750 partes de n-heptano y 120 partes de estireno. El estireno se dejó polimerizar a 50°C durante 5 horas para producir una dispersión de copolímero en bloque.

Ejemplo 7

10. En un primer experimento, una dispersión de un copolímero en bloque se preparó siguiendo el proceso del Ejemplo 1 mediante polimerización de 100 partes de butil terciario-estireno y 200 partes de estireno en 1360 partes de heptano, y empleando 1,28 partes de sec-butil-litio. El isopreno utilizado en el Ejemplo 1 fué omitido y luego de la polimerización del estireno durante 2 horas, se admitió suficiente aire dentro del reactor como para terminar con esta polimerización. El producto será designado de aquí en adelante como el estabilizador de copolímero en bloque.

15. En un segundo experimento se siguió el proceso del Ejemplo 1 para polimerizar 30 partes de butil terciario-estireno en 680 partes de n-heptano empleando 0,5 parte de sec-butil-litio. Se dejó proseguir la polimerización del butil terciario-estireno durante 2 horas para producir una solución de poli(terc-butilestireno) en n-heptano.

20. La solución resultante de poli(terc-butilestireno) en n-heptano fué cargada en otro reactor conteniendo una porción de la dispersión preparada en el experimento 1, la cual contenía 30 partes del estabilizador de copolímero en bloque, 1200 partes de n-heptano y 150 partes de estireno, dejándose



polimerizar al estireno durante 3 horas a 50°C para producir una dispersión estable de poli(terc-butilestireno)/polistireno en forma de copolímero en bloque.

Ejemplo 8

5. Se siguió el proceso del Ejemplo 7 excepto que en el segundo experimento el estireno fué reemplazado por 150 partes de metacrilato de metilo y este último fué polimerizado a 20°C en vez de hacerlo a 50°C, para producir una dispersión estable de un copolímero en bloque de poli(terc-butilestireno)/poli(metacrilato de metilo).
- 10.

Ejemplo 9

- Se siguió el proceso del Ejemplo 1 para polimerizar 62 partes de butil terciario-estireno en 680 partes de n-heptano empleando 0,45 parte de sec-butil-litio. Se dejó proseguir la polimerización durante 16 horas a 25°C.
- 15.

- Luego se cargaron 159 partes de estireno al reactor y se dejó polimerizar durante un periodo de 3 horas. El producto en esta etapa constituía una dispersión blanca estable. El examen bajo microscopio electrónico de una pequeña muestra de la dispersión mostró el tamaño de partícula como inferior a 0,1 micrón.
- 20.

Luego, se cargaron 20 partes de acrilonitrilo lentamente al reactor durante un periodo de 2 horas y la polimerización fué terminada admitiendo aire dentro del reactor.

25. El producto constituía una dispersión estable de copolímero en bloque de poli(terc-butil-estireno)/polistireno/poliacrilonitrilo.

Ejemplo 10

30. Se siguió el Ejemplo 1 para polimerizar 180 partes de butil terciario-estireno en 2040 partes de n-heptano emplean-



do 0,15 parte de sec-butyl-litio. Se dejó proseguir la polimerización durante 4 horas a 50°C.

5. Luego, una mezcla de 162 partes de estireno y 18 partes de isopreno fué cargada al reactor de manera continúa durante un periodo de 1 hora y media. La polimerización fué proseguda durante 3 horas más y luego se admitió aire dentro del reactor para terminar la polimerización. El producto era una dispersión estable de un copolímero en bloque de poli(terc-  
10. -butilestireno)/poli(estireno-isopreno). Se consideró que el bloque poli(estireno-isopreno) era un copolímero al azar de estireno e isopreno.

La dispersión fué concentrada evaporando al n-heptano hasta que dicha dispersión contenía 30 % ponderal de sólidos. Se agregó 0,5 parte de cloruro sulfuroso a la dispersión con  
15. agitación rápida y al cabo de 1 hora la dispersión fué evaporada hasta sequedad. El polvo resultante era insoluble en clo-  
roformo en tanto que un polvo preparado siguiendo el anterior proceso con la excepción de que la reacción con cloruro sulfu-  
20. roso fué omitida, era soluble en cloroformo lo cual indicaba que la reacción con cloruro sulfuroso había dado por resulta-  
do la producción de un copolímero en bloque que tenía un blo-  
que de polímero degradado.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-  
ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas  
30. en Inglaterra con fechas y números siguientes: 1 de noviembre



de 1.971, nº 50639/71, y 8 de agosto de 1.972, nº 36937/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DISPERSIONES POLIMERICAS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1ª.- Procedimiento para preparar dispersiones poliméricas, caracterizado porque comprende cargar un monómero a una solución de un iniciador aniónico en un diluyente inerte y polimerizar dicho monómero para formar un bloque de polímero termoplástico que es soluble en dicho diluyente y el cual es de por sí capaz de iniciar la polimerización, y luego poner en contacto dicho bloque de polímero termoplástico sucesivamente con por lo menos un monómero ulterior y sucesivamente polimerizar dicho monómero para formar un copolímero en bloque, formando al menos uno de por lo menos dicho monómero ulterior un bloque de polímero que es insoluble en dicho diluyente y que se encuentra presente en una concentración tal que se forma una dispersión de partículas de material copolimérico en bloque.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bloque insoluble en el material copolimérico en bloque se encuentra degradado y está formado por la polimerización de un monómero que contiene una pluralidad de grupos polimerizables, así como mediante la polimerización de una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un monómero presentando una pluralidad de grupos polimerizables.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el iniciador aniónico se elige entre



n-butil-litio y sec-butil-litio.

5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende cargar un monómero a una solución de un iniciador aniónico en un diluyente inerte y polimerizar a dicho monómero para formar un bloque A de polímero termoplástico, el cual es soluble en dicho diluyente y que es de por sí capaz de iniciar la polimerización, poner en contacto luego a dicho bloque A de polímero con un monómero ulterior y polimerizar a dicho monómero ulterior para formar un bloque B de polímero elastomérico que es en sí mismo capaz de iniciar la polimerización, y luego poner en contacto dicho bloque B de polímero elastomérico con otro monómero y polimerizar a dicho otro monómero para formar un bloque de polímero insoluble en el diluyente y que forma al menos parte del núcleo de las partículas.

10.

15.

20. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante la polimerización del monómero que forma el bloque de polímero insoluble en el diluyente, se encuentra presente en este último un polímero que será designado de aquí en adelante como polímero agregado y el cual es capaz de por sí de iniciar la polimerización del monómero que forma al bloque de polímero insoluble en la dispersión y el cual incluye al menos un bloque termoplástico terminal soluble en dicho diluyente.

25. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero agregado es un copolímero en bloque que comprende un bloque de polímero terminal termoplástico soluble en el diluyente y un bloque de polímero insoluble en el diluyente y el cual es capaz de iniciar la polimerización.

30. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



5. ciones 1 a 4, caracterizado porque durante la polimerización del monómero que forma el bloque de polímero insoluble en el diluyente se encuentra presente en éste último un copolímero, designado de aquí en adelante como copolímero agregado, y el cual comprende al menos un bloque de polímero termoplástico soluble en dicho diluyente y un bloque de polímero que es insoluble en dicho diluyente, y que incluye al menos un grupo polimerizable.

10. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante la formación de la dispersión de partículas de material copolimérico en bloque se encuentra presente en el diluyente un copolímero incapaz de iniciar la polimerización y el cual comprende por lo menos un bloque de polímero termoplástico soluble en el diluyente y un bloque de polímero insoluble en el diluyente.

15. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el monómero a partir del cual se forma el bloque A, es butil terciario-estireno, el monómero a partir del cual se forma el bloque B es un dieno conjugado y el monómero a partir del cual se forma el bloque C es estireno.

20. 10ª.- Procedimiento para preparar dispersiones poliméricas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 30 ENE. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

I. GOMEZ ACEBO Y MURDIA  
P. P. Firmados L. Gola Fernández  
*Gomez Acebo y Murdia*