

Int. Cl.: C08F23.6/02//B60C

PATENTE DE INVENCION

Ref. Case 36 - A.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE BUTADIENO-  
-ESTIRENO.

=====

433204

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1200 Firestone Parkway, - Akron, Ohio 44317, EE. UU. de A.

=====

EXTRACTO DEL DESCUBRIMIENTO

El procedimiento descrito en la presente memoria comprende la preparación de copolímeros de butadieno-estireno de resistencia en crudo mejorada y baja temperatura de rodaje cuando se utilizan en composiciones para cubiertas de neumáticos, que comprende las fases de poli-

**POOR  
QUALITY**

5 merizar una mezcla de butadieno y estireno en un disolvente  
hidrocarburo que tiene un iniciador de alquil-litio, mien-  
tras se alimenta la mezcla de monómeros, en el sistema de  
polimerización, a un régimen suficientemente lento para efec-  
tuar la copolimerización al azar en la espina dorsal del po-  
límero resultante, efectuándose un alto grado de ramifica-  
ción por realización de la polimerización a una temperatura  
de 90 - 175° C. y efectuándose el 10 - 50 % final de la poli-  
10 merización con una parte de monómero que contiene una mayor  
proporción de estireno que la que se incorpora en la espina  
dorsal del polímero, efectuándose de este modo la formación  
de poliestireno en bloque en los terminales de una plurali-  
dad de ramificaciones. Este copolímero de resistencia en cru-  
do mejorada y baja temperatura de rodamiento es muy útil para  
15 composiciones que se utilicen en neumáticos.

#### PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO.

##### Campo del invento.

20 Este invento se refiere a copolímeros preparados  
a partir de una mezcla de monómeros de estireno y butadieno-  
-1,3, que en adelante se denominará como "butadieno". De  
un modo mas específico, este invento se refiere a copolíme-  
ros de estireno y butadieno que contienen poliestireno blo-  
que. De un modo mas específico se refiere a un copolímero  
25 muy ramificado de estireno y butadieno que tiene poliestire-  
no en bloque en los terminales de una pluralidad de ramifi-  
caciones.

##### Tecnología anterior relacionada.

30 Los copolímeros en bloque de estireno y butadieno  
son productos conocidos. Algunos de ellos, conocidos como

5 polímeros "S-B-S", tienen un núcleo central de polibutadieno en bloque y dos terminales de poliestireno en bloque. Otros polímeros en bloque que tienen la designación "B-S" tienen un bloque de poliestireno y un bloque de polibutadieno. Dichos copolímeros, que contienen cantidades notables de poliestireno en bloque, no han sido aceptables para utilizarse en la fabricación de cubiertas de neumáticos. La presencia de tan solo 5 - 10 % de poliestireno en bloque ha producido una gran acumulación de calor en las cubiertas fabricadas de dichos copolímeros. Por lo tanto, los tipos S-B-S y B-S de copolímero en bloque no se han empleado en neumáticos. Entre los polímeros que se han utilizado con éxito en cubiertas de neumáticos se encuentran el caucho natural, los copolímeros en emulsión de estireno-butadieno (SBR), y diversos homopolímeros y copolímeros de isopreno y butadieno estereoespecíficos con estireno. No obstante, a excepción del caucho natural y los homopolímeros de isopreno, estos polímeros poseen una baja resistencia a la tracción en estado sin vulcanizar ó "crudo". Para la fabricación de cubiertas, es conveniente que el copolímero de estireno-butadieno combine las dos propiedades convenientes de gran resistencia en crudo y baja acumulación de calor ó temperatura de rodamiento.

15 La patente Estadounidense No. 3.440.304 describe la polimerización discontinua de una mezcla de butadieno y estireno y enseña que aunque las proporciones iniciales en la mezcla de monómeros son de 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno, el copolímero formado inicialmente contiene menos del 10 %, en general del 5 al 7 % en peso de estireno, y después que se ha consumido todo el monómero de

butadieno, el recibo de monómero de estireno da por resultado un bloque terminal de poliestireno.

5 La patente Estadounidense No. 3.094.542 describe las preparaciones de copolímeros al azar de butadieno y estireno con todo el estireno copolimerizado sin formación de poliestireno en bloque. Esto se efectúa añadiendo una mezcla de butadieno y estireno al reactor de polimerización a un régimen mas lento que el régimen de polimerización normal. De éste modo, todo ó prácticamente todo el estireno se consume en una copolimerización al azar y se forma menos del 2 % de poliestireno en bloque y generalmente nada. El inventor demuestra también que la polimerización discontinua ó adición muy rápida de la mezcla monómera produce aproximadamente 15 - 20 % de poliestireno en bloque.

15 La patente Británica No. 1.136.189 describe un proceso de elaboración continua para copolimerizar butadieno y estireno en un reactor donde una agitación vigorosa da una masa de reacción homogénea para producir un copolímero al azar, conteniendo la solución de la reacción, según se extrae del reactor, menos del 3 % de estireno. Para evitar la separación y recuperación del estireno, esta solución se elabora adicionalmente para polimerizar el resto del estireno, dando de éste modo un pequeño bloque simple de poliestireno al final de la molécula del polímero. Cuando el monómero residual equivale a menos del 3 %, se considera, por parte del inventor, como una cantidad no inconveniente para convertir el estireno residual a un bloque terminal.

20 Ninguno de estos polímeros de la tecnología anterior tienen la combinación deseable de una gran resistencia en crudo y baja temperatura de rodadura cuando se utiliza

en composiciones para cubiertas de neumáticos.

DESCRIPCION DEL INVENTO.

5           Mediante un control muy cuidadoso de la cantidad  
y la distribución de unidades recurrentes de estireno en el  
copolímero de éstireno-butadieno, se ha averiguado ahora  
que mediante el procedimiento de este invento se pueden pro  
ducir copolímeros en bloque de butadieno-estireno con una  
resistencia en crudo muy buena y bajas temperaturas de roda  
10           miento. Se consigue haciendo que las unidades recurrentes  
de estireno se distribuyan al azar en el núcleo ó espina  
dorsal del polímero, con un alto grado de ramificación en  
dicha espina dorsal del polímero y con poliestireno en blo  
que enlazado en los terminales de la pluralidad de ramifica  
15           ciones. Una gran ramificación en los copolímeros se efectúa  
polimerizando a 90 - 175° C., preferiblemente 100 - 150° C.  
Los polímeros de este invento contienen 15 - 60 %, preferi  
blemente 30 - 50 % en peso de unidades recurrentes de esti  
reno, siendo el resto unidades recurrentes de butadieno, y  
20           adoptando el 10 - 40 % en peso de las unidades recurrentes  
de estireno la forma de una pluralidad de bloques de estire  
no terminales, y siendo por lo menos el 3 % del peso total  
del polímero estireno al azar y siendo por lo menos un 5 %,  
preferiblemente al menos un 7 % de polímero total, poliesti  
25           reno en bloque terminal. La parte de butadieno de los copo  
límeros tiene convenientemente 5 - 30, preferiblemente 5 -  
15 % en peso, la estructura 1,2; 5 - 40, preferiblemente 20  
- 40 %, la estructura cis-1,4 ; y 25 - 70 %, la estructura  
trans-1,4. Estos copolímeros tienen pesos moleculares prome  
30           dios del orden de 20.000 a 750.000 determinados por viscosi

dad intrínseca.

La resistencia en crudo mejorada de los copolímeros de este invento se evidencia por la mayor energía necesaria para romper una muestra. Además, cuando se combinan y vulcanizan en una composición para una cubierta, según se describe en el ejemplo IV, estos copolímeros tienen una temperatura de rodamiento por debajo de 145° C. y en general por debajo de 120° C.

Estos copolímeros, bien por sí mismos ó mezclados con otros polímeros, son muy útiles en la fabricación de cubiertas ú otros productos elastómeros tales como correas, mangueras y artículos moldeados. Otros polímeros idóneos para mezclarse con estos copolímeros comprenden caucho natural, homopolímeros de isopreno ó butadieno, copolímeros de isopreno-estireno y copolímeros de butadieno-estireno.

Para preparar los copolímeros de este invento, el régimen de adición de monómero al sistema de polimerización efectúa y controla la copolimerización al azar de estireno en la espina dorsal del polímero, que se cree que es responsable de las buenas propiedades de temperatura de rodaje. En combinación con esto, la temperatura elevada de 90 - 175° C., preferiblemente 100 - 150° C., empleada en la polimerización efectúa un alto grado de ramificación que mejora la capacidad de elaboración y da una pluralidad de terminales en las diversas ramificaciones para el enlace de poliestireno en bloque, que se cree efectúa la mejora en la resistencia en crudo.

Para preparar los polímeros, una mezcla de estireno y butadieno, junto con un diluyente hidrocarburo inerte, por ejemplo hexano, ciclohexano ó tolueno ó mezclas de los

5 mismos, se carga en un reactor agitado que contiene un iniciador a base de litio. La carga se realiza en tal proporción que el sistema de polimerización es suficientemente de  
10 ficiente en butadieno para inducir la copolimerización de estireno y butadieno y producir por lo tanto la distribución al azar en la espina dorsal del polímero. Asimismo, según se ha mencionado anteriormente, la temperatura de polimerización se mantiene suficientemente elevada para obtener un alto grado de ramificación, según se evidencia por los  
15 valores de plasticidad Williams obtenidos en dichos copolímeros. El 50 al 20 % final de la polimerización se efectúa con un aumento en la concentración de estireno en la parte monómera. Teniendo un alto grado de ramificación en la espina dorsal del polímero, existirá un mayor número de terminales a los que se puede enlazar el poliestireno en bloque y conseguir por lo tanto una mejora en la resistencia en crudo.

20 En el 50 % inicial ó mas de la formación del polímero, la mezcla de monómeros se alimenta en tal proporción que, según se consume continuamente butadieno, al menos parte del estireno se copolimeriza en una disposición de unidades recurrentes al azar. Esta proporción de polimerización se efectúa gracias a un cierto número de factores que comprenden la temperatura, el disolvente ó diluyente, la relación de estireno a butadieno, el tipo específico de catalizador empleado, y la concentración de catalizador. Asimismo  
25 es también muy importante efectuar una agitación muy eficaz para conseguir homogeneidad y contacto íntimo de los diversos componentes.

30 El régimen de polimerización se mide fácilmente

una vez que se han determinado estos diversos factores. Por ejemplo, se prepara una solución de estireno y butadieno en las proporciones deseadas en un diluyente elegido y se añade un catalizador. La mezcla se agita mientras se separan partes alicuotas y se insertan en botellas de polimerización y se cierran individualmente. Un cierto número de estas botellas de polimerización se coloca en un baño de polimerización y se mantienen en condiciones idénticas durante períodos variables de tiempo. Sacando una botella en el momento apropiado y deteniendo después la polimerización en la misma por enfriamiento y añadiendo un agente de interrupción como es el alcohol, se evapora el disolvente y se determina la cantidad de polímero. De este modo, la cantidad de polímero producida en varios períodos de tiempo se determina fácilmente y se puede calcular el régimen de polimerización para este conjunto particular de condiciones. Se puede trazar una curva para representar este régimen de polimerización.

Cuando el régimen de alimentación de monómeros se mantiene en la gama de 0,05 a 0,75 veces el régimen de polimerización, se efectúa inicialmente el tipo al azar de copolimerización de estireno y también se puede acumular un exceso de estireno de forma que en las últimas etapas de la polimerización después que se termina la alimentación de monómeros, el butadieno se consume completamente y se forma después poliestireno en bloque en los diversos terminales de las ramificaciones. El ritmo de polimerización es una unidad de la recíproca de tiempo. La recíproca del régimen de alimentación representa el tiempo de dosificación.

En lugar de acumular estireno manteniendo el rit-

mo de alimentación dentro de los límites indicados, también se puede hacer que el ritmo de alimentación quede por debajo de estos límites, en cuyo caso se consume mas estireno en la copolimerización al azar y se afectúa una gran concentración de estireno en el período final de polimerización amortiguando en el sistema de polimerización el 50 - 20 % final de la alimentación de monómero ó también se puede continuar la alimentación al mismo ritmo y dentro del 10 % final de la polimerización, ó después, se añade una cantidad de estireno de una vez al sistema de polimerización. En uno ú otro caso, el estireno queda por lo tanto disponible para formar el poliestireno en bloque en los terminales de las ramificaciones.

Un método preferible para determinar un ritmo de alimentación apropiado para los fines de este invento, es realizar una serie de polimerizaciones empleando condiciones idénticas y las mismas proporciones, pero variando el régimen de alimentación desde una alimentación rápida hasta una alimentación lenta. En cada una de estas series de reacciones, se depositan cantidades apropiadas de disolventes y catalizadores en el reactor y se mantienen a la temperatura de reacción conveniente mientras se introduce una mezcla de comonómero-disolvente en la proporción conveniente. Cuando se completa la alimentación, el catalizador se desactiva isopropanol ú otro desactivador de catalizador y se determina el porcentaje de conversión. Esto se puede realizar evaporando el disolvente y el monómero de una parte medida ó pesada de la solución del polímero y, después de determinar la cantidad de residuo de polímero, calculando el porcentaje de conversión de monómero a polímero. La gama de propor-

5 ciones de alimentación que proporciona entre 60 y 90 % de  
conversión al finalizar la alimentación de la cantidad to-  
tal de mezcla, es apropiada para los fines de este invento.  
Como el butadieno polimeriza con mayor rapidez que el esti-  
10 reno, esta gama de proporciones de alimentación da por re-  
sultado la producción de una cantidad conveniente de copoli-  
merización al azar y una acumulación de monómero de estire-  
no en la parte sin polimerizar de la masa de reacción, gene-  
ralmente del 5 al 40 % de los monómeros totales aproxima-  
15 damente y si se polimeriza después produce bloques terminales  
de poliestireno.

No obstante, según se ha indicado anteriormente,  
una proporción de alimentación aún mas lenta que la descri-  
ta anteriormente puede emplearse en el supuesto de que la  
15 parte restante de la alimentación se amortigue en el reac-  
tor después que se ha introducido del 50 al 90 %, preferi-  
blemente del 60 al 85 %, de la alimentación, ó se añade una  
cantidad adicional (5 - 40 % basado en el total de monóme-  
ros) de estireno después ó poco después de que se completa  
20 la alimentación de la mezcla.

El iniciador empleado en la polimerización es un  
iniciador de hidrocarburo-litio. Comprende compuestos co-  
rrespondientes a la fórmula  $RLi$ , donde R es un radical hi-  
drocarburo alifático, cicloalifático ó aromático que contie-  
25 ne de 1 a 20 átomos de carbono. Entre los muchos compuestos  
idóneos para este fin se encuentran: metil-litio, etil-litio,  
isopropil-litio, b-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-li-  
tio, amil-litio, hexil-litio, p-octil-litio, n-decil-litio,  
ciclohexil-litio, alil-litio, metalil-litio, fenil-litio,  
30 naftil-litio, p-tolil-litio, p-butilfenil-litio y 4-fenilbu

til-litio. Se pueden emplear mezclas de dos ó mas de los compuestos citados, De particular preferencia es el n-butillitio.

5 Se emplea una pequeña cantidad del iniciador para barrer ó neutralizar las impurezas presentes en el disolvente ó el monómero. Por lo tanto, la cantidad de iniciador empleada es la necesaria para fines de barrido mas la cantidad necesaria para producir el peso molecular deseado en el polímero resultante. Teóricamente, cada molécula de iniciador, por encima de la empleada para el barrido, produce una  
10 molécula de polímero, por lo que el nivel de iniciador deberá ser la recíproca del peso molecular deseado en moles de iniciador por mol de monómero reactivo. No obstante, en general se necesita de 0,001 a 1 milimol de iniciador por mol de monómero que se ha de polimerizar, preferiblemente de  
15 0,005 a 0,5 milimoles de iniciador por mol de monómero.

En el sistema de polimerización, es especialmente importante excluir los materiales perjudiciales para el iniciador. Estos materiales comprenden agua, oxígeno, dióxido de carbono y otros materiales similares que "matan" ó desactivan el iniciador. Los monómeros entrantes y el diluyente se someten preferiblemente a tratamiento para eliminar las impurezas antes de introducirse en el sistema de polimerización.  
20

25 El diluyente es convenientemente un hidrocarburo alifático de 4 - 10 átomos de carbono ó un hidrocarburo aromático de 6 - 10 átomos de carbono ó un hidrocarburo aromático de 6 - 10 átomos de carbono inerte al iniciador empleado. El diluyente puede ser un diluyente donde el polímero  
30 sea soluble ó parcialmente soluble, ó donde pueda entrar en

5 suspensión el polímero. Los pentanos, hexanos, heptanos, ciclohexanos, ciclohexeno, pentenos, hexenos, heptenos, benceno y tolueno son los compuestos preferibles como diluyentes, en especial los hexanos y ciclohexano. También se pueden emplear mezclas de éstos.

De 200 a 900 partes en peso de diluyente por 100 partes de monómero es en general suficiente para conseguir una solución ó suspensión de polímero fluida que se puede manejar con facilidad.

10 La temperatura de la masa de la polimerización deberá mantenerse entre 90 y 175° C., preferiblemente 100 - 150° C. para obtener el grado deseado de ramificación, y se mantiene preferiblemente a una temperatura relativamente constante en todo el curso del período de la reacción. La polimerización se efectúa convenientemente en un reactor agitado a presión que puede estar enchaquetado para poder controlar la temperatura. Las presiones son en general autógenas aún cuando se pueden cargar gases inertes en el reactor para aumentar la presión, si así se desea. Para este fin se puede emplear nitrógeno seco, argón, helio u otro gas inerte. Normalmente las presiones serán cerca ó superior, y puede llegar a alcanzar 10 atmósferas ó mas.

15 En algunas modalidades expuestas en la presente memoria el polímero del invento se produce en una reacción discontinua, cargándose el monómero continuamente durante un período de tiempo calculado. También se pueden emplear técnicas de polimerización continua, introduciéndose los monómeros continuamente en uno ó mas reactores y extrayéndose polímero continuamente. Por ejemplo, se pueden emplear dos ó mas zonas de reacción ó reacciones individuales en serie

20

25

30

para la polimerización continua, cargándose los monómeros a la primera zona de reacción ó al primer reactor bajo agitación muy eficaz. En la última zona de reacción ó último reactor, cuando se efectúa el 10 % final de la polimerización, puede emplearse muy poca agitación y el polímero se extrae de esta última zona de reacción ó reactor. En tales casos, es conveniente que la agitación en la primera zona ó en el primer reactor sea suficiente para producir homogeneidad casi instantáneamente al introducirse la carga de alimentación de monómero en el sistema de polimerización.

Las reacciones discontinuas se llevan a cabo en general en un período de 0,1 a 5 horas, preferiblemente 0,5 a 5 horas, efectuándose la reacción hasta quedar prácticamente completa. Con técnicas de polimerización continuas, el tiempo de residencia será del orden de 0,25 a 3 horas, preferiblemente por lo menos de 0,5 horas.

En los dibujos, la figura 1 ilustra un contorno de copolímero típico obtenido cuando se efectúa polimerización discontinua hasta el 100 % de conversión con una mezcla de 60 % de butadieno y 40 % de estireno, encontrándose toda la mezcla en el reactor al comienzo de la polimerización. Los diversos puntos sobre la curva representan el porcentaje de estireno que entra en el polímero en un porcentaje particular de conversión de monómero total. El procedimiento empleado para preparar el copolímero es similar al que se describe mas adelante en el ejemplo I.

La figura 2 representa un contorno típico de copolímero cuando se dosifica una mezcla de 60/40 butadieno/estireno y la polimerización se efectúa hasta el 100 % de conversión. Este procedimiento es algo similar al empleado en

el ejemplo IIIA.

5 La figura 3 representa el contorno del copolímero obtenido cuando la polimerización se efectúa como en la figura 2, a excepción de que el tercio final de la alimentación de monómero se vierte en el reactor cuando dos tercios de la carga de monómero se han dosificado en el sistema. Esto representa una copolimerización empleando un procedimiento similar a los ejemplos II y IIIB.

10 La figura 4 representa el contorno del copolímero corresponde cuando se realiza una copolimerización como en la figura 2 a excepción de que se añade un 5 % adicional de estireno al final de la dosificación de la carga de monómero. Este procedimiento es similar al del ejemplo IIIA a excepción de la adición del estireno al final de la dosificación.

15 Las curvas de las figuras 1 - 4 no dan indicación del grado ó tipo de ramificación, sino que simplemente ilustran el porcentaje de estireno que entra en el copolímero a cualquier porcentaje de conversión de monómero total.

20 En el proceso discontinuo ilustrado en la figura 1, el copolímero se forma inicialmente en su mayor parte por butadieno y muy poco estireno. Según se consume el butadieno y aumenta la concentración de estireno, aumenta gradualmente el porcentaje de estireno que se polimeriza. Entonces, cuando se ha polimerizado enteramente el butadieno, el porcentaje de estireno se eleva rápidamente hasta el 100 % para formar poliestireno en bloque terminal. Este copolímero tiene muy poco estireno copolimerizado al azar en la espina dorsal del polímero y, por lo tanto, una temperatura de rodaje elevada.

30

En la copolimerización ilustrada en la figura 2, el copolímero se forma inicialmente en su mayor parte por butadieno hasta que con un régimen lento de alimentación de monómero se acumula una concentración de estireno hasta el punto en que el copolímero que se forma corresponde a la relación en la carga de alimentación de monómero. Cuando toda la mezcla de monómero se ha alimentado y después de que se ha consumido el butadieno, el monómero de estireno se eleva hasta el 100 % y da poliestireno en bloque terminal.

El contorno de la curva en la figura 3 comienza como en la figura 2. No obstante, cuando se vierte el tercio final del monómero en el reactor, la curva cae de una forma pronunciada mientras se polimeriza el butadieno añadido. Entonces, cuando se ha consumido el butadieno, el contenido en monómero estireno aumenta hasta el 100 % y se produce poliestireno en bloque terminal.

En la figura 4, la mezcla de monómero se dosifica de forma que no haya adición brusca de butadieno que produzca la caída pronunciada de la curva de la figura 3, y cuando el 5 % de estireno se añade al final de la dosificación, éste, además del monómero de estireno acumulado, produce una pronunciada elevación en la curva y mas poliestireno en bloque terminal que en la figura 3.

Los polímeros de este invento difieren de los polímeros de la tecnología anterior por el alto grado de ramificación, la estructura de copolímero al azar en la espina dorsal del polímero, y el mayor número de bloques de poliestireno distribuidos en los terminales de las diversas ramificaciones del copolímero. Estas diferencias se ponen de evidencia por una mejora en la resistencia en crudo, baja tem

peratura de rodaje y buena capacidad de elaboración.

Un "bloque" de unidades recurrentes se define como una secuencia ó serie de 8 ó mas unidades recurrentes idénticas unidas entre sí.

5 Los análisis del poliestireno en bloque pueden realizarse por oxidación con tetraóxido de osmio según el procedimiento publicado en Jour Polymer Sci. Vol. 1, No 5, página 429 (1.946).

10 La resistencia en "crudo" es la resistencia de una composición sin curar, ó sea de la formulación que se ha de depositar en un molde para el curado. Al determinar los valores de resistencia en crudo indicados en la presente memoria, se utiliza un aparato Instron disponible en el mercado, teniendo cada muestra dimensiones de 12,70 por 76,2 por 2,54  
15 mm., una separación inicial de mordazas de 25,4 mm., una velocidad del cabezal de 1.270 mm. por minuto, una velocidad del gráfico de 508 mm. por minuto y un alcance en el gráfico de escala total de 4,53 kg.

20 En las pruebas de resistencia en crudo, se determinaron diversos valores incluyendo el porcentaje de alargamiento bajo la fuerza aplicada para estirar la muestra a velocidad constante, el porcentaje de alargamiento en la resistencia en crudo máxima, la resistencia en crudo máxima, la resistencia en el punto de rotura y el porcentaje de alargamiento en el punto de rotura, y la fuerza necesaria para  
25 producir la rotura. El valor mas indicativo de la mejor resistencia en crudo es el de la energía necesaria para producir la rotura. Esta se calcula trazando una curva con los valores de esfuerzo ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) trazados contra el porcentaje de alargamiento hasta el punto de rotura. El área bajo esta  
30

curva da el valor de energía en  $\text{kg/cm}^2$ .

Para preparar la muestra para la prueba de resistencia en crudo, la formulación se mezcla en una mezcladora Banbury y entonces se lamina hasta alcanzar el espesor aproximadamente deseado. Las planchas se cortan en cuadrados de 152,2 x 152,2 mm. para ajustarse a un molde de compresión de estas dimensiones. Cada plancha se moldea por compresión durante 5 minutos a 100° C. hasta un espesor de 2,54 mm. Entonces la plancha moldeada se corta en tiras de 12,70 x 76,2 x 2,54 mm.

Al preparar las muestras para resistencia en crudo y temperatura de rodaje, los resultados de las pruebas variarán algo según sea la formulación ó composición particular empleada en la preparación de las muestras para pruebas. Por lo tanto, para obtener pruebas comparativas exactas, las muestras de prueba para comparar polímeros deberán tener formulaciones idénticas. No obstante, cualquiera que sea la formulación empleada, los polímeros de este invento tienen una mejor resistencia en crudo y mejores temperaturas de rodaje si se comparan con formulaciones idénticas de polímeros de la tecnología anterior. Una formulación típica es la empleada en los ejemplos VI y VII.

Con esta formulación, la energía necesaria para la rotura de polímeros de este invento es de por lo menos 21,09  $\text{kg/cm}^2$ .

Las muestras empleadas para las pruebas de temperatura de rodaje se preparan curando las composiciones en un molde de 38,1 mm. que tiene una base rectangular de 53,34 mm. por 27,94 mm. y una parte superior rectangular, centrada por encima de la base de 50,8 por 25,4 mm. Los detalles de la

prueba "Firestone Flexometer" empleada para determinaciones de la temperatura de rodaje se describen en ASTM D623-67, Método B. La muestra se somete a flexión repetidamente en esta prueba bajo una carga de 113,39 kg. con una carrera de 7,62 mm. La temperatura de la muestra al cabo de 75 minutos de flexión se anota como la temperatura de rodaje. Los copolímeros de este invento tienen una temperatura de rodaje que no supera 146° C., preferiblemente no mas de 121° C.

Las viscosidades indicadas en la presente memoria y empleadas para determinaciones de pesos moleculares son la viscosidad en solución diluída (DSV). La viscosidad en solución diluída se define como la viscosidad inherente determinada a 25° C. en una solución al 0,4 % del polímero en tolueno. Se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el porcentaje de concentración de la solución, v.g., es la viscosidad inherente medida a una concentración de 0,4 %.

El invento se ilustra en los ejemplos que siguen. Estos ejemplos se exponen simplemente con fines ilustrativos pero no se pretende en modo alguno restringir con los mismos el alcance del invento y la forma en que se puede poner en práctica. A menos que se especifique lo contrario, las partes y porcentajes serán en peso.

#### EJEMPLO I

En un reactor de 189 litros equipado con un agitador, un dispositivo para mantener una atmósfera de nitrógeno seco y un dispositivo de chaqueta para regular la temperatura, se depositaron 147 kg. de una mezcla de hexano, estireno y butadieno. El hexano representa el 85,7 % y la mezcla

de monómero el 14,3 %, siendo la relación de estireno-butadieno 20/80 en peso. La temperatura se elevó a 65,5° C. y se añadieron 62 mg. de n-BuLi que representaban 0,006 partes de Li por 100 partes de monómero. Se continuó agitando y la temperatura se elevó a 110° C. lo mas rápidamente posible y se mantuvo a esta temperatura por espacio de 2 horas. Entonces se enfrió la masa de la reacción a aproximadamente la temperatura ambiente y la partida de material se depositó en metanol que contenía un antioxidante. Se realizaron diversos análisis sobre el producto del polímero obteniéndose los resultados siguientes:

Total de sólidos	14,0
DSV	1,4
Resistencia en crudo máxima (kg.)	2,94
Máximo en alargamiento (%)	10
Temperatura de rodaje (° C.)	158

Esto demuestra la resistencia máxima relativamente deficiente que se obtiene con la técnica normal de copolimerizar butadieno y estireno en una operación discontinua.

#### EJEMPLO II.

En el reactor empleado en el ejemplo I, que estaba también provisto de medios para alimentar mezcla de monómero, se depositaron 54,43 kg. de hexano que se habían tratado con n-BuLi en cantidad suficiente para contrarrestar la cantidad de impurezas determinadas por un método de valoración normal. Entonces se elevó la temperatura a 115,5° C. y se añadió la carga de catalizador de n-BuLi, después de lo cual se dosificó la mezcla de monómero en el reactor a un régimen constante que se exigiría 1,5 horas para alimentar la

cantidad total. No obstante, al cabo de 1 hora cuando se hubieron alimentado los dos tercios (27,21 kg. de la mezcla de monómero), el tercio restante (13,60 kg. de la mezcla de monómero) se vertió en el reactor y la reacción continuó durante 1 hora mas a 115,5° C. En este momento la masa de la reacción se enfrió a la temperatura ambiente y se introdujo en metanol que contenía un antioxidante. Las proporciones, condiciones y resultados se indican a continuación:

Mezcla de monómero: monómero/hexano	33/67
Relación de estireno/butadieno	20/80
Nivel de catalizador	0,006
Tiempo de dosificación	1,0*
Temperatura de polimerización ° C.	115,5
Total de sólidos	14,0
DSV	2,2
% estireno en bloque	5
Resistencia en crudo máxima (kg.)	4,17
Máximo en alargamiento (%)	375
Temperatura de rodaje ° C.	135

\* Se vierte el tercio restante.

Este ejemplo demuestra la mejora en resistencia en crudo si se compara con la operación discontinua del ejemplo I, ó sea 4,17 kg. contra 2,94 kg. de resistencia en crudo máxima y 375 % contra 10 % de resistencia máxima en alargamiento. Junto con esta mejora la temperatura de rodaje se redujo de 158° C. a tan sólo 135° C.

#### EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento del ejemplo II empleando ciclohexano como diluyente, y las proporciones, condicio-

nes y resultados se indican a continuación. Los experimentos A y B son idénticos a excepción de que en el experimento B cuando solamente queda un tercio de la mezcla de monómero, este tercio se vierte en el reactor y en cada caso la reacción continua por espacio de 1 hora después de haberse añadido todo el monómero.

Diluyente	A	B
	Ciclohexano	Ciclohexano
Relación de estireno/butadieno	43/57	43/57
Nivel de catalizador (partes de C-Li por 100 partes de monómero)	0,006	0,006
Tiempo de dosificación (horas)	1,25	1,1*
Temperatura de polimerización (° C.)	121	121
Total de sólidos	14,0	14,0
DSV	2,95	3,65
% estireno bloque	1,4	11,0
Resistencia en crudo máxima (kg.)	4,57	9,97
Máximo en Alarg. (%)	425	675
Temperatura de rodaje ° C.	121	126,5

\* El resto se vertió en el reactor cuando se había dosificado toda la mezcla de monómero a excepción del último tercio.

Esto demuestra también las mejoras que se consiguen vertiendo el tercio restante de mezcla de monómero y también demuestra que el ciclohexano es un diluyente mas favorable.

EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento del ejemplo III em-  
pleando una mezcla de 70 partes de hexano y 30 partes de ci-  
clohexano en lugar de ciclohexano, una temperatura de 115° C.  
en lugar de 121° C. y un menor tiempo de dosificación. La me-  
jora de resistencia en crudo conseguida vertiendo el resto  
de la mezcla del monómero en el reactor cuando solamente que-  
da un tercio, es aún mas pronunciada en estas condiciones  
elevándose desde 6,2 en C hasta 26,0 en D.

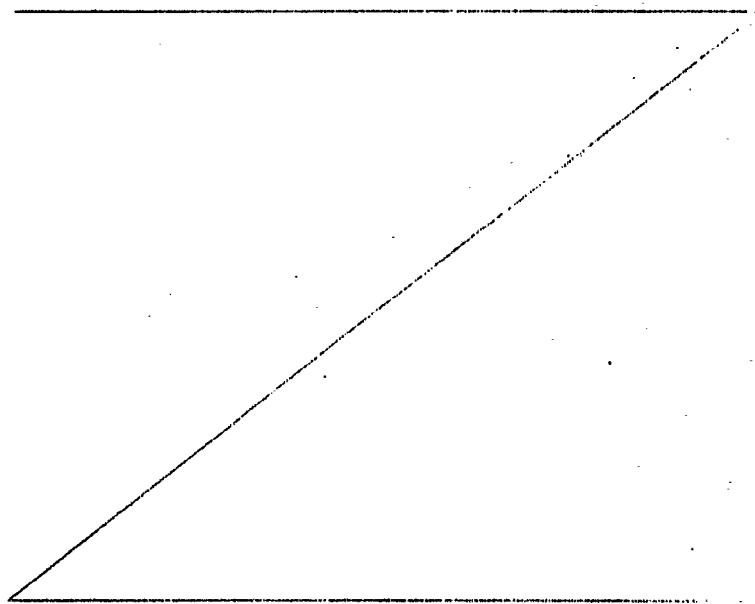
	<u>C</u>	<u>D</u>
Diluyente	70 hexano 30 ciclohexano	70 hexano 30 ciclohexano
Relación estireno/butadieno	30/70	30/70
Nivel de catalizador	0,006	0,006
Tiempo de dosificación (horas)	3,0	2,1*
Temperatura de polimeriza- ción (° C.)	115	115
Total de sólidos	14,8	14,8
DSV	2,55	4,64
Porcentaje de estireno en bloque	0	10,2
Resistencia en crudo máxima	6,2	26,0
Máximo en alarg. (%)	0	775
Temperatura de rodaje ° C.	126,6	132

\* El resto se vertió cuando toda la mezcla del monómero a ex-  
cepción del último tercio se había dosificado.

EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento del ejemplo II un cier-  
to número de veces empleando variaciones en el régimen de do-

sificación de toda la mezcla del monómero para determinar el grado de conversión a polímero al final del período de dosificación en una variedad de tiempos de dosificación. En cada caso se introdujeron 34,01 kg. de hexano en el reactor y 34,01 kg. de mezcla de monómero, empleando una mezcla de 67 % de hexano y 33 % de monómero, consistiendo el monómero en 30 % de estireno y 70 % de butadieno. La proporción de catalizador es suficiente para dar 0,006 partes de Li por 100 partes de monómero y la polimerización se realiza a 110° C. En cada caso, se dosifica toda la mezcla, entonces se toma una muestra para pruebas y se completa la polimerización del resto continuando durante 1 hora mas, después de lo cual se elabora la masa de reacción como en el ejemplo II y se analiza, obteniéndose los resultados dados en la tabla expuesta a continuación.



Tiempo de dosificación (min)	Polímero %	Monómero %	El final de la dosificación partes de estireno por 100 partes de monómero inicial		Policistireno en bloque en el polímero final
			En polímero	En monómero sin polimerizar	
75*	95	5	27,7	2,3	2,6
60*	94	6	26,7	3,3	3,2
45*	92	8	24,5	6,5	4,2
25	85	15	17,9	12,1	7,5
10	75	25	11,5	18,5	12,4
5***	62	38	5,6	24,4	15,7

\* Régimen de dosificación demasiado lento para acumular monómero de estireno para el poliestireno en bloque terminal. --- Sería un régimen satisfactorio si se añadiera más monómero de estireno después del final ó hacia el final de la dosificación.

\*\*\* Régimen de dosificación demasiado rápido para dar lugar a copolimerización de estireno al azar suficiente.

Tiempo de dosificación (min)	Polímero %	Monómero %	l final artes d artes d En opolíme
75 <sup>Ⓜ</sup>	95	5	27,7
60 <sup>Ⓜ</sup>	94	6	26,7
45 <sup>Ⓜ</sup>	92	8	24,5
25	85	15	17,9
10	75	25	11,5
5 <sup>ⓂⓂ</sup>	62	38	5,6

<sup>Ⓜ</sup> Régimen de dosificación demasiado lento para acumular monómero terminal. -- Sería un régimen satisfactorio si se aumentara hacia el final de la dosificación.

<sup>ⓂⓂ</sup> Régimen de dosificación demasiado rápido para dar un copo.

Final de la dosificación partes de estireno por 100 partes de monómero inicial		Poliestireno en bloque en el polímero final
En copolímero	En monómero sin polimerizar	
27,7	2,3	2,6
26,7	3,3	3,2
24,5	6,5	4,2
17,9	12,1	7,5
11,5	18,5	12,4
5,6	24,4	15,7

monómero de estireno para el poliestireno en bloque  
 llera mas monómero de estireno después del final ó

copolimerización de estireno al azar suficiente.

**POOR  
QUALITY**

EJEMPLO VI

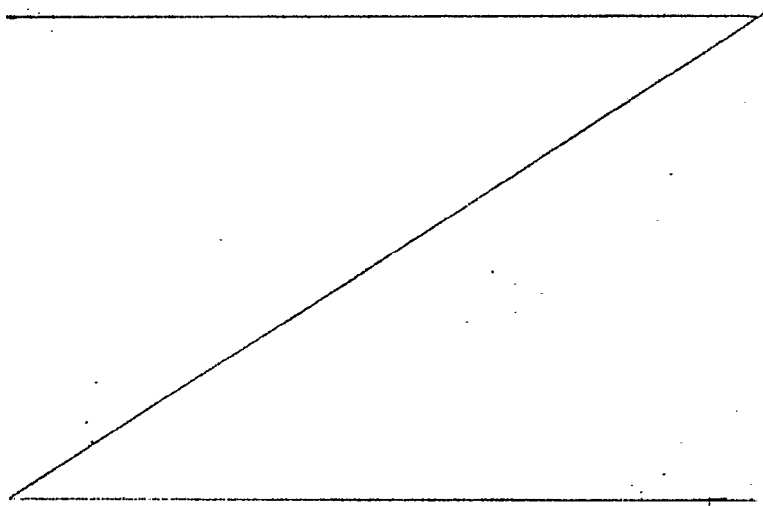
Se repitió el procedimiento del ejemplo II un número de veces empleando una pluralidad de variaciones. En cada caso se introdujeron 34,01 kg. de hexano en el reactor de 189 litros y 34,01 kg. de mezcla de monómero se dosificó empleando una mezcla de 67 % hexano y 33 % monómero, consistiendo el monómero en un 30 % estireno y 70 % butadieno. La proporción de catalizador es de nuevo suficiente para dar 0,006 partes de Li por 100 partes de monómero. Las variaciones en las condiciones y resultados se exponen en la tabla inmediatamente a continuación. En cada caso, la mezcla se dosificó, a excepción de que en Exp. F. el tercio final se vertió y la reacción continua durante una hora mas. Por los elevados porcentajes de estireno bloque en Exps A y B es evidente que la proporción de polimerización a las temperaturas inferiores de 48,8<sup>o</sup> C. y 66,6<sup>o</sup> C. no son suficientemente rápidas aún con un ritmo de dosificación mas lento para consumir todo el butadieno y promover por lo tanto la copolimerización al azar del estireno. Por lo tanto, el estireno se acumula hasta que se ha introducido todo el butadieno y se ha polimerizado. Por el contrario, la temperatura superior de Exps C y D aún con un tiempo de dosificación mas rápido produce una polimerización mas rápida del butadieno, por lo que a medida que el sistema se empobrece de butadieno, el estireno se copolimeriza y se emplea para formar copolímero al azar y cuando se completa la alimentación de mezcla, queda poco estireno para formar poliestireno en bloque. En Exp E con la misma temperatura de polimerización que en C y D, el ritmo mas rápido de dosificación, a pesar de que todavía permite una copolimerización al azar, da por resultado una acumu

lación suficiente de estireno al final de la alimentación por lo que se forma 8,3 % de estireno en bloque con un aumento de resistencia en crudo. En Exp F, donde se emplea una alimentación mas lenta que en Exp E pero se vierte el último tercio de la carga, el poliestireno en bloque aumenta a 8,6 % con un considerable aumento de resistencia en crudo.

Las formulaciones empleadas para la resistencia en crudo y pruebas de temperatura de rodaje en este ejemplo y en los ejemplos VII y VIII tienen la composición:

50 partes de negro de humo,  
3 partes de óxido de zinc,  
2 partes de ácido esteárico,  
5 partes de Piccopale 100 (resina de hidrocarburo alifático comercial),

100 partes de aceite nafténico de elaboración (MPO),  
1,7 partes de azufre,  
1,2 partes de N-t-butil-2-benzotiazolsulfonamida,  
100 partes de copolímero (acelerador Cyclex B).



Exp No.	Temperatura de polimerización °C	Tiempo de dosificación minutos	DSV	% Estireno en bloque	Resistencia en crudo, energía para la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperatura de rodaje °C	Plasticidad 1 minuto de lectura	Williams Recuperación
A	48,8	120	1,8	22,2	13,49	121	9,64	1,71
B	66,6	120	1,9	13,2	21,93	113	8,96	1,44
C	110	75	2,1	2,2	15,74	97	8,62	2,28
D	110	75	2,5	1,9	19,54	85	9,05	2,20
*E	110	25	1,5	8,3	28,96	112	9,10	1,90
*F	110	50***	1,7	8,6	52,73	100	9,38	1,54

\* Dentro de las condiciones del invento.

\*\*\* Mezcla dosificada hasta dos tercios de la carga y después se vierte el tercio restante y se continua la reacción por espacio de 1 hora.

Exp No.	Temperatura de polimerización °C	Tiempo de dosificación minutos	DSV	% Estireno en bloque	Resistencia energética (kg)
A	48,8	120	1,8	22,2	
B	66,6	120	1,9	13,2	
C	110	75	2,1	2,2	
D	110	75	2,5	1,9	
*E	110	25	1,5	8,3	
*F	110	50 <del>MIN</del>	1,7	8,6	

\* Dentro de las condiciones del invento.

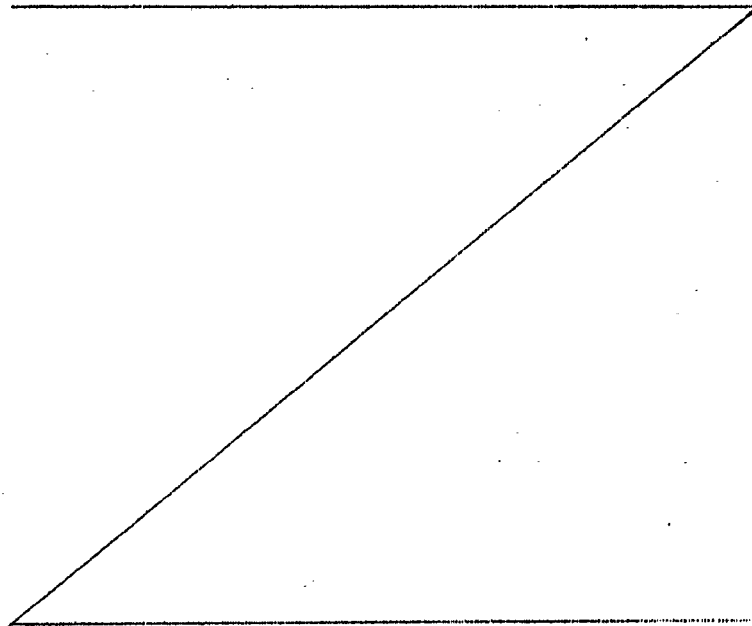
\*\* Mezcla dosificada hasta dos tercios de la carga y después se por espacio de 1 hora.

<u>Resistencia en crudo, energía para la rotura (kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Temperatura de rodaje °C</u>	<u>Plasticidad 1 minuto de lectura</u>	<u>Williams Recuperación</u>
13,49	121	9,64	1,71
21,93	113	8,96	1,44
15,74	97	8,62	2,28
19,54	85	9,05	2,20
28,96	112	9,10	1,90
52,73	100	9,38	1,54

Después se vierte el tercio restante y se continua la reacción

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del ejemplo VI un número de veces empleando en lugar del hexano una mezcla de 11,33 kg. de tolueno y 22,67 kg. de hexano. Las condiciones y resultados se indican en la tabla inmediatamente debajo. Con esta combinación particular de disolventes hay 0 % de poliestireno en bloque al régimen de dosificación de los Exps G y H indicando que el estireno se ha usado todo en la copolimerización al azar. En el Exp I donde el tercio final de la carga se vierte, el poliestireno en bloque se eleva a 5,6 % con un aumento correspondiente de resistencia en crudo según indica el elevado valor de la energía para la rotura. El Exp I muestra también una temperatura de rodaje y una capacidad de elaboración muy buenas (buena plasticidad de Williams).



Exp No.	Temperatura de polimerización °C	Tiempo de dosificación minutos	DSV	% Estireno en bloque	Resistencia en crudo, energía para la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperatura de rodaje °C	Plasticidad 1 minuto de lectura	Williams Recuperación
G	112	75	1,9	0	7,59	96	5,76	0,84
H	112	50*-2	1,1	0	3,51	124	3,07	0,13
#I	112	50*-3	1,5	5,6	23,90	114	7,04	2,21

#-2 Muestras tomadas después de haberse dosificado dos tercios de la mezcla.

#-3 I es una continuación de H vertiéndose el tercio restante de la mezcla y continuándose la reacción por espacio de 1 hora.

Exp No.	Temperatura de polimerización °C	Tiempo de dosificación minutos	DSV	% Estireno en bloque	Resister energía (k
G	112	75	1,9	0	
H	112	50 <sup>-2</sup>	1,1	0	
I	112	50 <sup>-3</sup>	1,5	5,6	

<sup>-2</sup> Muestras tomadas después de haberse dosificado dos tercios

<sup>-3</sup> I es una continuación de H vertiéndose el tercio restante d  
1 hora.

<u>Resistencia en crudo, energía para la rotura (kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Temperatura de rodaje °C</u>	<u>Plasticidad 1 minuto de lectura</u>	<u>Williams Recuperación</u>
7,59	96	5,76	0,84
3,51	124	3,07	0,13
23,90	114	7,04	2,21

8. Mercios de la mezcla.

restante de la mezcla y continuándose la reacción por espacio de

EJEMPLO VIII

Se modificó el reactor empleado en el ejemplo VI para formar una salida alejada del punto donde se introduce la mezcla monómera y se habilitó otra entrada de forma que se pudiera introducir continuamente catalizador. La salida de este reactor se conectó a un segundo reactor similar de capacidad 151 litros provisto de boca de entrada de monómero estireno cerca de la boca de entrada donde se introduce el producto del primer reactor al segundo reactor. El segundo reactor se dotó de una boca de salida alejada de las bocas de entrada de alimentación y un agitador que daba menos agitación que el del primer reactor. Los reactores se limpiaron de aire con una corriente de nitrógeno y después se alimentó una corriente de mezcla monómera y una corriente de catalizador en el primer reactor. Cuando se llenó el primer reactor, se dejó que la masa de reacción fluyera al segundo reactor mientras se alimentaba continuamente una corriente de estireno en el segundo reactor. Se llenó el segundo reactor, la masa de reacción fluyó continuamente en el metanol que contenía antioxidante y el producto se elaboró como en los ejemplos anteriores. La mezcla alimentada al primer reactor consistía en 125 partes de hexano, 17,5 partes de butadieno y 7,5 partes de estireno (dando una relación de 70-30 de butadieno a estireno). El régimen de alimentación se ajustó para dar un tiempo de residencia de 75 minutos en el primer reactor y una hora en el segundo reactor. El régimen de alimentación de catalizador se ajustó para dar 0,006 partes de Li (como n-BuLi) por 100 partes de monómero, y se ajustó el régimen de alimentación de estireno para añadir 10 partes de estireno por 100 partes de monómero inicial. El producto te-

nía valores promedios de 9,4 % de estireno en bloque, una energía de resistencia en crudo hasta la rotura de 52,02 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de rodaje de 104,4°C., cuando se sometió a prueba en la formulación descrita anteriormente para el ejemplo VI.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 26 de Diciembre de 1.973, bajo el número 428.269, 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 COPOLIMEROS DE BUTADIENO-ESTIRENO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar copolímeros de butadieno-estireno, de resistencia en crudo mejorada y baja temperatura de rodaje, que comprende las fases de polimerizar una mezcla de 40 - 85 % en peso de butadieno y 15 - 60 % en peso de estireno en un disolvente hidrocarburo, mientras que dicha mezcla se alimenta al sistema de polimerización, que contiene un iniciador de litio-hidrocarburo, a un régimen suficientemente lento para efectuar la copolimerización al azar de por lo menos 10 % de estireno en la espina dorsal del polímero resultante; efectuar dicha copolimerización a

una temperatura del orden de 90 a 175° C. para obtener un elevado grado de ramificaciones en dicho copolímero; efectuar el 10 - 50 % final de la polimerización con una parte de monómero conteniendo una mayor proporción de estireno que el que se incorpora en la espina dorsal del polímero; y efectuar la formación de poliestireno en bloque en los terminales de las ramificaciones en dicho polímero, manteniendo el 50 al 100 % de estireno en la parte de monómero durante la conversión del 10 % final del monómero a polímero.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho iniciador de litio-hidrocarburo es un n-alquil-litio.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho iniciador es n-butil-litio.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el régimen lento de alimentación de monómero es suficiente para que por lo menos el 60 % del monómero total se convierta en polímero durante el período necesario para alimentar todo el monómero a dicho régimen.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 50 - 20 % final de dicha mezcla monómera se alimenta toda de una vez en dicho sistema de polimerización.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 35 - 20 % final de dicha mezcla monómera se alimenta toda una vez en dicho sistema de polimerización.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condición de tener 50 - 100 % de estireno en el 10 % final de la conversión a polímero, se efectúa

túa añadiendo monómero de estireno sobre la cantidad en dicho comonómero alimentado directamente al sistema de polimerización durante el 50 % final de la conversión ó inmediatamente después.

5                   8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha adición de monómero de estireno se realiza durante el 10 % final de la conversión ó inmediatamente después.

10                   9ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la polimerización se realiza de una forma continua, introduciéndose la carga de monómero en un punto en el sistema con agitación eficaz para dar una homogeneidad inmediata a la mezcla de polimerización y extraer solución de polímero del sistema en un punto alejado del punto de ali-  
15                   mentación del monómero, siendo el tiempo de residencia entre dichos dos puntos de por lo menos 15 minutos.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho tiempo de residencia es de por lo menos 30 minutos.

20                   11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho tiempo de residencia no es prácticamente mayor que el tiempo necesario para el 100 % de conversión a polímero.

25                   12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza de una forma continua, introduciéndose una carga inicial de monómero en un punto en el sistema con agitación eficaz para dar una homogeneidad inmediata a la mezcla de polimerización, introduciéndose una segunda carga de monómero en un punto alejado  
30                   de dicho punto de alimentación inicial de monómero, donde

por lo menos el 50 % de la carga inicial de monómero se ha convertido en polímero, y extraer solución de polímero del sistema en un punto alejado de dicho segundo punto de alimentación de monómero y todavía mas alejado de dicho punto de alimentación de monómero inicial, siendo el tiempo de residencia entre dicho segundo punto de alimentación y la salida de solución de polímero por lo menos el 10 % del tiempo de residencia total, y siendo el tiempo de residencia total de por lo menos 15 minutos.

5  
10           13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho tiempo de residencia total es de por lo menos 30 minutos.

15           14ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la cantidad de dicha carga de alimentación de monómero introducida en dicho segundo punto de alimentación comprende 50 - 20 % de la carga de monómero total.

20           15ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la carga de monómero introducida en dicho segundo punto de alimentación está mas concentrada de estireno que en dicha alimentación inicial de monómero.

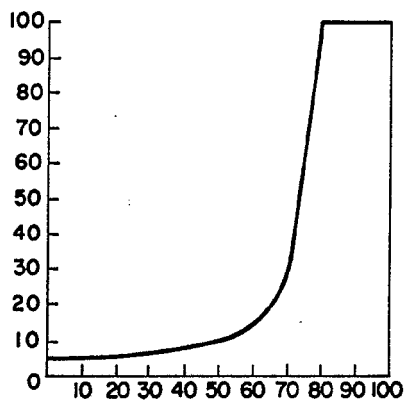
          16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicha segunda carga de monómero tiene 50 - 100 % estireno.

25           17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho disolvente hidrocarburo es un hidrocarburo alifático, aromático ó cicloalifático de 4 - 8 átomos de carbono.

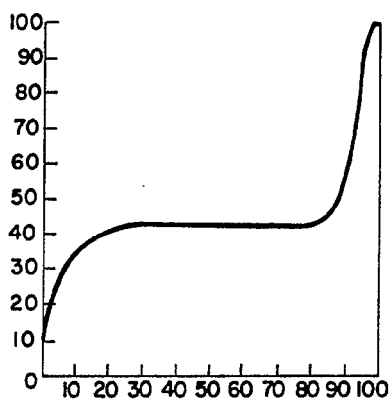
          18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el disolvente es hexano.

30           19ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca



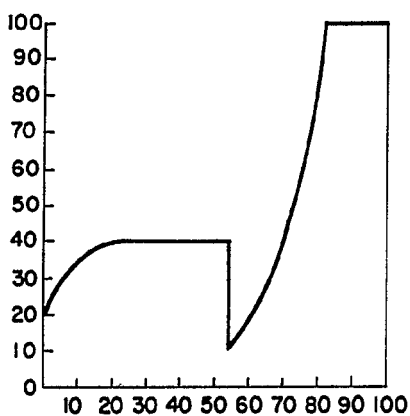


**FIG. 1**

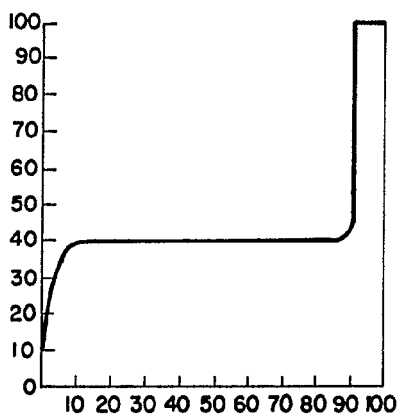


**FIG. 2**

**ESCALA  
VARIABLE**



**FIG. 3**



**FIG. 4**

**10 ABR. 1975**

Madrid

**I. GONZALEZ ACEVEDO Y MONTE**  
p. p. Firmador L. Goetz Fernández