

REF.: 6196

Nº 439.341

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE UNIVERSITY OF AKRON

RESIDENCIA: Akron, Ohio 44325, USA

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
POLIMERIZADOS RAMIFICADOS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 488.676 del 15-7-74

1 El invento se refiere a un procedimiento para la obten-
ción de polimerizados ramificados mediante la reacción de
compuestos reactivos con polimerizados terminados en litio
a base de dienos conjugados, o sus mezclas con compuestos
5 vinilaromáticos.

Son conocidos polimerizados ramificados que se suelen
denominar polímeros en estrella o en rayos. Estos polimeri-
zados se obtienen de la manera usual, enlazando compuestos
reactivos que contengan grupos funcionales, con polimeriza-
10 dos terminados en litio, que hayan sido obtenidos mediante
polimerización de dienos conjugados o sus mezclas con com-
puestos vinilaromáticos en hidrocarburos líquidos, en pre-
sencia de compuestos orgánicos de monolitio y a temperaturas
de menos 100 hasta más 150° C.

15 Como compuestos reactivos se emplean los dotados de al
menos tres grupos funcionales, tales como poliisocianatos o
poliepóxidos, o bien también compuestos polivinilaromáticos
capaces de adición propia en las condiciones de polimeriza-
ción, por ejemplo, divinilbenceno. El compuesto reactivo es-
20 tá contenido en cantidades tan pequeñas con relación al po-
límero resultante, que su participación es relativamente in-
significante en comparación con las propiedades de los com-
ponentes polímeros. La relación entre componente reactivo y
polímero terminado en litio es por lo general inferior a
25 2 : 1. Los polimerizados terminados en litio, obtenidos por
los procedimientos ya conocidos son homopolímeros, copolí-
meros o copolímeros en bloque de dienos conjugados o de com-
puestos vinilaromáticos. Los polimerizados ya conocidos, de
peso molecular relativamente bajo hasta muy alto, han sido
30 propuestos para ser empleados, por ejemplo, como adhesivos

1 o como masas para la producción de piezas moldeadas de gran
transparencia y resistencia al choque (patentes estadouni-
denses n° 3.281.383; 3.513.056; 3.639.517; 3.644.322). Es
5 conocido asimismo un procedimiento para obtener polimeriza-
dos en estrella, conforme al cual se preparan por lo pronto
moléculas de poliestirol terminado en litio, y después se
copolimerizan con una cantidad pequeña de divinilbenceno,
observándose una relación entre divinilbenceno y poliestirol
de 0,3 a 3. El polímero en estrella debe estar dotado de has-
10 ta 20 ramificaciones ("Makromol. Chem." 173, 1973, páginas
235 - 239).

Hasta ahora se había supuesto que el número de ramifi-
caciones del polimerizado dependía del número de los grupos
funcionales que presentara el compuesto reactivo y respecti-
15 vamente el agente de enlace. Para obtener polimerizados con
más de cuatro ramificaciones en el núcleo, se consideraba
hasta ahora por lo general necesario emplear un agente de en-
lace con cinco o más grupos funcionales. A pesar de que des-
de luego se dispone de tales agentes de enlace, se han rea-
20 lizado no obstante pocos esfuerzos para obtener "polímeros
en estrella" con más de cuatro ramificaciones polímeras. Los
procedimientos ya conocidos no satisfacen todavía, en tanto
que proporcionan polimerizados que no representan "polímeros
en estrella" uniformes, sino que son mezclas de polímeros en
25 estrella y polímeros lineales corrientes. Aparte de ésto,
los polímeros ramificados obtenidos por los procedimientos
ya conocidos tienen el intervalo de pesos moleculares altos
viscosidades tan elevadas, que no son aprovechables para mu-
chos campos de aplicación.

30 El invento se ha propuesto proporcionar un procedimien-

1 to para la obtención de polimerizados ramificados, que pro-
porciones polimerizados muy ramificados, que no contengan
partes de polimerizados lineales y que puedan obtenerse con
pesos moleculares bajos y muy altos.

5 El invento resuelve este problema con un procedimiento
para la obtención de polimerizados ramificados ("polímeros
en estrella") mediante la reacción (enlace) de compuestos
reactivos con polimerizados terminados en litio, que han si-
do obtenidos mediante polimerización de dienos conjugados o
10 sus mezclas con compuestos vinilaromáticos en hidrocarburos
líquidos en calidad de disolvente, y en presencia de compues-
tos orgánicos de monolitio. Dentro del marco de un procedi-
miento del tipo citado anteriormente, el invento consiste en
que compuestos reactivos, dotados con al menos dos grupos
15 funcionales, son hechos reaccionar con los polimerizados ter-
minados en litio en una relación molar de más de 3 : 1 hasta
30 : 1. Preferentemente se mantiene una relación molar de
4 : 1 hasta 20 : 1.

20 Los polímeros ramificados (polímeros en estrella) obte-
nidos por el procedimiento conforme al invento tienen por lo
general al menos tres brazos o ramificaciones polímeros, que
parten en forma de rayos desde un núcleo. El núcleo contiene
al menos dos moléculas del compuesto de enlace o respectiva-
mente del compuesto reactivo. Para ligar al menos tres, y con
25 preferencia más de los brazos polímeros, al núcleo a base de
compuestos bi o trifuncionales, debe la relación entre el
compuesto de enlace y el extremo litio-activo de la cadena
oscilar entre más de 3 : 1 y relaciones más altas, por ejem-
plo, 20 : 1. Si la concentración del compuesto de enlace es
30 inferior al intervalo citado anteriormente, se obtienen po-

1 límeros lineales. Estos polímeros lineales son el resultado del acoplamiento de dos brazos polímeros con los grupos re-
activos de moléculas separadas del compuesto de enlace.

5 De acuerdo con el procedimiento del invento, es posible obtener polimerizados ramificados dotados de 20, 30 ó incluso más brazos polímeros, empleando para ello exclusivamente
compuestos de enlace di y trifuncionales. A pesar de que es de suponer que existe un límite superior para el número de
10 brazos por molécula, no parece ser que 30 brazos representen dicho límite superior. En dependencia de las propiedades
deseadas, se pueden obtener por el procedimiento conforme al invento polímeros en estrella con muchos más brazos.

15 Para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento, se forman en la primera etapa de la obtención de los polímeros en estrella los brazos polímeros, haciendo reaccionar para ello un iniciador de organolitio (RLi) con un compuesto monovinilaromático polimerizable (A) y/o un dieno conjugado (B).

20 Como monómeros A o compuestos monovinilaromáticos se emplean estireno o estirenos alcoholados con 8 a 20 átomos de carbono en la cadena alcohólica. Son preferibles el estireno y el α -metilestireno. Los monómeros B o dienos conjugados tienen al menos cuatro átomos de carbono por molécula. Son preferidos el isopreno y el 1,3-butadieno.

25 En cuanto se ha formado un polimerizado terminado en litio, por ejemplo, un bloque A, se puede agregar el otro monómero, para formar el bloque B de, por ejemplo, un copolimerizado por bloques AB, que también termine en litio. A continuación se pueden enlazar entre sí los copolimerizados
30 por bloques AB ó ABA, tal como se describe más abajo.

1 Las reacciones de polimerización para la obtención de
los brazos polímeros son las usuales, y las condiciones para
la obtención se adaptan a las necesidades de cada caso. Con-
5 diciones de reacción apropiadas para la polimerización de la
primera etapa prevén, por ejemplo, el empleo de disolventes
exentos de protones, tales como ciclohexano, benceno o tolu-
eno. Estos pueden ser empleados por sí solos o juntos con un
disolvente polar, inclusive éteres cíclicos o lineales, ami-
nas terciarias o fosfinas. Las temperaturas de la reacción
10 pueden variar entre 20 y 50° C, prefiriéndose la de 25° C.
El tiempo de la reacción asciende a aproximadamente 0,1 has-
ta 12 horas.

15 Los iniciadores de organomonolitio (RLi) son solubles
en hidrocarburos. R representa un radical alifático, ciclo-
alifático o aromático. Tales compuestos son iniciadores bien
conocidos, y la elección de un compuesto apropiado de organo-
monolitio, por ejemplo, butil-litio secundario, se lleva a
cabo exclusivamente a base de la disponibilidad. La cantidad
de iniciador empleada depende del peso molecular deseado de
20 las unidades polímeras. En valores numéricos del peso mole-
cular medio, el peso mínimo para el bloque A es de aproxima-
damente 10.000, con un máximo de hasta 100.000 ó superior.
Un peso mínimo para el bloque B oscila entre 5.000 y 10.000,
con un máximo de 200.000 ó superior, en dependencia de las
25 limitaciones establecidas por la viscosidad.

30 En la segunda etapa del procedimiento conforme al in-
vento para la obtención de los polímeros en estrella, los
brazos polímeros, por ejemplo, los copolimerizados por blo-
ques AB, BA ó ABA terminados en litio, se unen con un núcleo
que contiene al menos dos moléculas de un compuesto de enla-

1 ce, conteniendo cada una de ellas al menos dos centros reac-
tivos capaces de aceptar un ion de litio. Los compuestos de
enlace preferentes son compuestos divinil o trivinilaromáti-
cos, o bien diisocianatos o poliisocianatos alifáticos o aro-
5 máticos. El primer grupo comprende compuestos tales como 1,2-
divinilbenceno; 1,3-divinilbenceno; 1,4-divinilbenceno; 1,2,
4-trivinilbenceno; 1,3-divinilnaftalina; 1,8-divinilnaftali-
na; 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-
diisopropenilbenceno; 1,3,5-trivinilnaftalina; 2,4-divinil-
10 bifemilo; 3,5,4'-trivinilbifenilo; 1,2-divinil-3,4-dimetil-
benceno; 1,5,6-trivinil-3,7-dietilnaftalina; 1,3-divinil-4,
5,8-tributilnaftalina; 2,2'-divinil-4-etil-4'-propilbifenilo.
Son preferidos divinilbenceno en forma meta o para, o sus
mezclas de isómeros. El grupo de diisocianatos citado en úl-
15 timo lugar incluye compuestos en los que el átomo de carbono
que sustenta el grupo isocianato está exento de otros susti-
tuyentes que no sean hidrógeno, e incluye compuestos que no
ciclopolymerizan. Por ello no son bien apropiados en la se-
gunda etapa de la reacción -si es que lo son siquiera, com-
20 puestos tales como diisocianato de tolueno y diisocianato de
tetrametileno. Compuestos que pueden ser empleados con éxi-
to son diisocianato de dianisidina; 1,6-diisocianatohexano;
1,5-pentametilendiisocianato; 3,3'-bis-tolil-4,4'-diisocia-
nato y diisocianato de difenilmetano.

25 Para la formación del núcleo se pueden emplear también
otros compuestos de enlace difuncionales, tales como diepó-
xidos, dicetonas y dialdehidos de naturaleza alifática o aro-
mática, dotados de hasta aproximadamente 12 átomos de carbo-
no. Ejemplos representativos son el ciclohexanondiepóxido,
30 el 1,4-pentandiepóxido, el 1,5-hexandiepóxido, la 2,4-hexa-

1 nona, 2,5-hexanona, 2,6-hexanona, 2,6-heptanona, 1,4-buta-
nal, 1,5-pentanal y 1,6-hexanal.

5 El enlace de los brazos polímeros a las moléculas del
compuesto de enlace se puede provocar mediante agitado con-
tinuo a aproximadamente 25° C, y en general se consigue en
el transcurso de 8 horas o menos.

10 Durante la reacción de enlace empleando, por ejemplo,
divinilbenceno en calidad de compuesto reactivo, se une un
extremo litio-activo de la cadena del brazo polímero con un
átomo de carbono del grupo vinilo del divinilbenceno, mien-
tras que el ion de litio se suma al átomo de carbono restan-
te del grupo vinilo. El producto resultante se puede juntar
con otra molécula del compuesto de enlace mediante ataque
15 del litio al grupo vinilo de la segunda molécula. Al mismo
tiempo los extremos litio-activos de las cadenas de otros
brazos polímeros disponibles atacan los grupos vinilos dis-
ponibles del compuesto de enlace en la medida en que éstos
se combinan para la formación del núcleo.

20 El producto polímero resultante tiene un núcleo de peso
molecular relativamente pequeño, que consiste en al menos
dos moléculas del compuesto de enlace, que están unidas con
tres o más brazos polímeros. Estos brazos circundan al nú-
cleo de un modo que se denomina configuración de estrella,
y no estructura lineal ramificada. En tanto la reacción de
25 enlace significa más bien una adición a los grupos vinilos
que no una sustitución o reacción de intercambio, el núcleo
es litinado en la medida que se va formando, pudiendo por lo
tanto iniciar otras polimerizaciones. La reacción de enlace,
que transcurre de manera relativamente fácil (contiene, por
30 ejemplo, un bajo porcentaje de, por ejemplo, dicopolímero

1 por bloques sin reaccionar), puede terminarse finalmente me-
diante la adición de un compuesto apropiado con protones dis-
ponibles, para eliminar el litio del núcleo.

5 La reacción de enlace transcurre de manera similar si
como agente de enlace se emplea diisocianato, en cuyo caso
el doble enlace carbono-nitrógeno es la sede del primer ata-
que por el litio. De manera similar proporcionan diepóxidos,
dicetonas y dialdehidos grupos carbonilos como lugares para
10 el ataque aniónico por el ion de litio del extremo activo de
la cadena de un brazo polímero. Al igual que en el caso de
los compuestos de enlace citados anteriormente, el brazo po-
límero y el ion de litio se unen con el compuesto de enlace,
que entonces se junta con otras moléculas enlazadas, o con
15 otras moléculas libres del compuesto de enlace, o con otras
cadenas polímeras disponibles. El núcleo así formado se li-
tina y, si se desea, puede iniciar la polimerización de otros
monómeros.

20 Es importante tener bien en cuenta que durante la reac-
ción de enlace se juntan moléculas del compuesto de enlace
para formar un núcleo, mientras que los brazos polímeros son
ligados a éste, para formar el polimerizado en forma de es-
trella. En contraposición a otros procedimientos en los que
el número de brazos polímeros que pueden ser combinados está
25 en relación directa con el número de grupos funcionales que
lleva el compuesto de enlace, es posible por el procedimien-
to del invento obtener polímeros dotados de 20 ó 30 ó inclu-
so más brazos polímeros. Para ello se emplean exclusivamente
compuestos de enlace di y trifuncionales, en determinadas re-
30 laciones. 30 brazos por molécula no parecen representar el
límite superior. En dependencia de las propiedades deseadas,

1 se pueden obtener por el procedimiento del invento polímeros
en estrella con con muchos más brazos. Ahora bien, para li-
gar al menos tres y preferentemente más de los brazos polí-
meros al núcleo de compuestos di o trifuncionales, es nece-
5 sario que la relación entre el compuesto de enlace y la ca-
dena litio-activa oscile entre más de 3 : 1, y superior,
siendo por ejemplo de 20 : 1. Si la concentración del com-
puesto de enlace es inferior al intervalo citado anteriormen-
te, se obtienen polímeros lineales, Convenientemente se man-
10 tiene una relación de 4 : 1 hasta 20 : 1.

Los polímeros en estrella obtenidos por el procedimien-
to conforme al invento incluyen los que poseen brazos polí-
meros a base de copolimerizados por dibloques y/o tribloques.
A este particular se polilitina el núcleo a continuación de
15 enlazarse los brazos al compuesto de enlace. Es posible tam-
bién producir brazos adicionales a base de homopolímeros de
dieno, estireno u otros monómeros apropiados, para lo cual
se agrega el monómero al polímero en estrella, cuyo núcleo
sirve como iniciador eficaz. Es posible asimismo juntar en-
20 tre sí dos o más polímeros en estrella empleando para ello
un agente de enlace convencional, por ejemplo, fosgeno, te-
tracloruro de silicio o silano dihalogenado, tal como diclo-
rodimetilsilano.

Los polimerizados obtenidos por el procedimiento confor-
25 me al invento son polimerizados en estrella líquidos o sólidos,
tanto de peso molecular bajo, como también de peso mo-
lecular alto. Los polimerizados de forma de estrella contie-
nen al menos tres brazos polímeros a base de homo o copoli-
merizados de butadieno, isopreno, estireno o estireno alco-
30 hílico, mientras que el núcleo está formado por al menos dos

1 moléculas de un compuesto reactivo. Una ventaja sustancial
de los polímeros en estrella obtenidos por el procedimiento
conforme al invento con respecto a los correspondientes po-
limeros lineales, estriba en que por el nuevo procedimiento
5 se pueden elevar mucho los pesos moleculares de los políme-
ros en estrella, sin que al mismo tiempo crezca la viscosi-
dad. Frente a esto, la viscosidad limita de la manera carac-
terística el peso molecular aprovechable de los polímeros li-
neales a arroximadamente 125.000. Los polímeros en estrella
10 conforme al procedimiento del presente invento presentan adi-
cionalmente una menor deformación permanente, y poseen una
mayor resistencia a la tracción. Toleran un alto porcentaje de
copolimerizados por dos bloques libres, por ejemplo, sin li-
gar, sin que descienda rápidamente la resistencia a la trac-
15 ción, tal como es el caso en los correspondientes polímeros
lineales. Estos polímeros en estrella pueden ser empleados
como adhesivos. Pueden ser asimismo moldeados fácilmente co-
mo un termoplástico, para obtener un producto elastómero.

20 La estructura de películas a base de copolimerizados en
estrella por bloques, coladas mediante disolventes y bien se-
cas, fué analizada mediante microscopía electrónica. Sin ex-
cepción alguna se observó un retículo cúbico centrado espa-
cialmente a base de zonas esféricas de poliestireno, para to-
dos los copolímeros en estrella por bloques analizados. De
25 ello se ha sacado la consecuencia de que en estos copolimeri-
zados en estrella por bloques existen evidentemente teleorde-
naciones con respecto a las partes de poliestireno. Esto es
un grado de ordenación que no existe en copolimerizados por
bloques lineales. Se ha descubierto que, tal como ha sido re-
30 presentado en los dibujos, los copolimerizados por bloques en

1

estrella poseen en comparación con material lineal propiedades de resistencia a la tracción notablemente superiores. Asimismo son las estructuras de los copolimerizados por bloques en estrella menos propensas a deshacerse a temperaturas próximas a la temperatura de transformación del vidrio del poliestireno, tal como son sus correspondientes lineales.

5

En la Tabla I se han recopilado diversos polimerizados en estrella obtenidos por el procedimiento conforme al invento. De izquierda a derecha, las columnas de la tabla indican:

10

- Los componentes y número de fórmula del polímero;
- el número medio de brazos del producto;
- el peso molecular medio de cada brazo dibloque, y
- el peso molecular medio del polimerizado en estrella.

15

Diversos copolimerizados por tribloques lineales y otros polimerizados en estrella obtenidos por los métodos usuales, han sido reseñados asimismo en la Tabla I para su comparación con los polímeros en estrella. En la tabla consiste cada brazo del polimerizado en poliestireno-poliisopreno. Cuando las unidades de poliisopreno se acoplan directamente entre sí, se forma el copolimerizado por tribloques lineal poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS).

20

25

Si como compuesto de enlace se emplea divinilbenceno, (DVB), se enlazan las unidades poliisopreno con el núcleo, lo rodean y son encerradas a su vez por las unidades de poliestireno ligadas. El compuesto de enlace diisocianato ha sido indicado abreviadamente como "di NCO", y el tetracloruro de silicio, el compuesto de enlace corriente, por su fórmula (Tabla I).

30

En la fig. 1 se ha registrado la relación rotura-alar-gamiento (λ) en múltiplos de 100 %, en función de la resis-

1 tencia mecánica en unidades de 100 kg por cm². Asimismo ha
 sido indicada la proporción de poliestireno en tantos por
 ciento (% de PS) para cada uno de los polímeros en estrella.

5 En la fig. 2 se ha enfrentado el polimerizado en estre-
 lla SIS-DVB-3 de la fig. 1 a un copolimerizado de tribloque
 lineal, teniendo ambos una composición casi idéntica en cuan-
 to a porcentaje de poliestireno y un peso molecular similar
 del dibloque.

10 En la fig. 3 se ha registrado la influencia de la tem-
 peratura ascendente en función de la resistencia a la trac-
 ción hasta la rotura (σ_b) para tres copolimerizados de tri-
 bloque lineales y un polimerizado en estrella. A este parti-
 cular se vuelven a comparar nuevamente pesos moleculares co-
 rrespondientes. Una mejora notable en la resistencia a la
15 rotura la pone de manifiesto la curva 4 del polimerizado en
 estrella, a saber, desde temperaturas más bajas, hasta tem-
 peraturas de por encima de 60° C.

20 En la fig. 4 se ha registrado la resistencia a la trac-
 ción en unidades de 100 kg por cm², en función del número de
 brazos o cadenas N por molécula del polimerizado. Los dos
 compuestos lineales SIS-1 y SIS-13 tienen ambos la mínima
 resistencia a la tracción, pero los dos tienen dos brazos
 polímeros, mientras que el polimerizado en estrella muestra
 una mejora de la resistencia a la tracción al crecer el nú-
25 mero de los brazos.

30 A pesar de que el aumento es casi lineal (línea de pun-
 tos), el polimerizado en estrella SIS-DVB-5, con siete bra-
 zos por molécula, no parece ser más fuerte que los dos poli-
 merizados lineales analizados. En efecto, este polimerizado
 en estrella contenía aproximadamente 23 % de copolimerizados

1 de dibloque sin enlazar, por ejemplo, copolimerizados por
bloques a base de poliestireno-poliisopreno. Después de eli-
minados 14 % del copolimerizado de dibloque sin enlazar, ofre-
ció el mismo polimerizado, designado como (94) STAR SIS-DVB-
5 5-1, una resistencia a la tracción mejorada notablemente.
Tal como se desprende de la Tabla II, los polimerizados en
estrella tienen una capacidad mayor para tolerar copolimeri-
zados de dibloque sin enlazar, que los copolimerizados de
tribloque lineales.

10 En la fig. 5 ha sido representado un diagrama similar
al de la fig. 4, con la excepción de que aquí se ha represen-
tado la resistencia real a la tracción, hasta la rotura (σ_b).
La resistencia real a la tracción es una magnitud de medida
que compensa el hecho de que la sección transversal de la
15 muestra individual disminuye al aumentar el alargamiento.
Se representa aquí una resistencia mayor a la tracción. Si
se tendiera una línea desde los polimerizados lineales que
pasara por los polimerizados en estrella SIS-DVB-4, no sola-
mente resultaría una inclinación mayor que la de la línea de
20 puntos en la fig. 4, sino que también los otros polimeriza-
dos en estrella se encontrarían por encima de esta línea.

Una ventaja adicional de los copolimerizados en estre-
lla por bloques es su capacidad de tolerar la presencia de
copolimerizados de dibloques, sin sufrir un empeoramiento de
25 las propiedades de resistencia a la tracción. Este comporta-
miento está en rigurosa contraposición con el comportamiento
observado en copolimerizados por bloques lineales.

En la Tabla II se muestra el comportamiento de resisten-
cia mecánica-alargamiento de dos copolimerizados por bloques.
30 El peso molecular medio numérico del copolimerizado estire-

1 no-isopreno fué de 60.000 (19.500 más 40.400), y el de un co-
polimerizado de tribloque fué de 130.000 (21.000 más 88.000
más 21.000). El peso molecular del polimerizado en estrella
fué de 448.000 con siete brazos por término medio (Tabla II).

5 En la Tabla III se dan ejemplos para fórmulas especia-
les de diversos polimerizados en estrella representados en
la Tabla I. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 25^o
C. Los tiempos de polimerización para el estireno y el iso-
preno, fueron prorrogados hasta un máximo de 12 horas, con ob-
10 jeto de asegurar el grado máximo de polimerización. Los tiem-
pos reales para la etapa de enlace fueron los indicados en
la Tabla III, a pesar de que las reacciones estaban termina-
das sustancialmente en el transcurso de 8 horas o menos. Las
reacciones se llevaron a cabo vertiendo el disolvente y el
15 estireno en el reactor, y agregando entonces el iniciador
organometálico. Una vez que sustancialmente todo el estireno
estaba polimerizado, se agregó el isopreno, que fué polime-
rizado por el extremo litio-activo de la cadena del poliesti-
reno.

20 A continuación de la formación del brazo polímero de di-
bloque se agregó el compuesto de enlace, agitando constante-
mente, con lo que se formó el núcleo, al mismo tiempo que
se enlazaron los brazos polímeros.. Los compuestos de enlace
empleados fueron m-divinilbenceno, 1,6-hexametilendiisocia-
25 nato (fórmula n° 21) y difenilmetan-diisocianato (fórmula n°
22). A continuación de la etapa de enlace, se eliminó el li-
tío del núcleo, mediante la adición de metanol. Es de hacer
observar (en la Tabla I) que la primera fórmula SIS-DVB-0
fué puesta en práctica con una relación entre compuesto de
30 enlace y extremo litio-activo de la cadena inferior a 2 : 1,

1 y que se obtuvo un copolimerizado de tribloque lineal, en lugar de un polimerizado en estrella (Tabla III).

5 Con otra fórmula se obtuvo el polimerizado en estrella SIS-DVB-8 (Tabla I), tal como ha sido descrito anteriormente. Ahora bien, después de la etapa de enlace se agregó una cantidad adicional de isopreno (10 g), y se polimerizó durante 6 horas. El polimerizado en estrella resultante tiene un peso molecular medio de 757.000 y 10 brazos por término medio. Como el polimerizado en estrella precedente SIS-DVB-8
10 tenía 6 brazos (Tabla I), los 4 brazos adicionales han sido formados por homopolímeros de poliisopreno.

15 El nuevo polimerizado en estrella tenía una resistencia a la tracción hasta la rotura de 250 kg por cm^2 , y una relación de alargamiento de 13, en comparación con valores correspondientes de 410 kg por cm^2 y respectivamente 11,7 para el polimerizado en estrella SIS-DVB-8.

20 En la Tabla IV se han indicado las viscosidades intrínsecas para 7 de los polimerizados en estrella del presente invento en las unidades dl/g. Las mediciones fueron practicadas a 25° C en tetrahidrofurano (THF). Para fines de comparación se han indicado las viscosidades intrínsecas de polímeros en estrella usuales con 4 brazos polímeros a base de copolimerizados de estireno-butadieno, enlazados por una sola molécula de tetracloruro de silicio (fórmulas SBS-SiCl₄-1 a 3), y asimismo los copolimerizados de tribloque lineales (fórmulas SIS-13, 17 y 18 y fórmulas SBS-2 a 16) y los copolimerizados de dibloque lineales (fórmulas SB-1 a 4).
25

30 Las mediciones se llevaron a cabo en tolueno a 30°C. Los valores para los 12 copolimerizados últimos (SBS-9 a 16 y SB-1 a 4) han sido tomados de un ensayo precedente (Journal of Po-

1 lymer Science, volumen 6, 1968, página 2051).

5 De acuerdo con la experiencia pueden por lo general to-
lerarse viscosidades intrínsecas de aproximadamente 1,3 has-
ta 1,6 para la mayoría de los copolimerizados lineales emplea-
dos usualmente. De la Tabla IV se desprende directamente que
10 los polimerizados en estrella del presente invento, que tie-
nen un peso molecular de hasta 800.000, se encuentran dentro
de estos límites, mientras que pesos moleculares correspon-
dientes para diversos copolimerizados lineales sobrepasan en
mucho la viscosidad intrínseca de 1,6. Adicionalmente se pue-
de apreciar que polimerizados en estrella conocidos, dotados
de 4 brazos, poseen viscosidades aprovechables, y que las
viscosidades no aumentan inmediatamente en la medida en que
se añaden más brazos (Tabla IV).

15 En la Tabla V se presentan los resultados de ensayos de
resistencia de tracción en películas, a base de copolimeriza-
dos en bloque lineales y de un cierto número en bloque SIS
en estrella.

20 Las películas y respectivamente hojas fueron obtenidas
por moldeo a presión, así como por colada mediante disolven-
tes. En los copolimerizados por bloques en estrella se varió
el número de ramificaciones por copolimerizado por bloques.
De estos valores se desprende que las películas coladas me-
diante disolventes tienen una resistencia a la tracción sus-
25 tancialmente más alta que las películas moldeadas, en el ca-
so del SIS-LFF-2 lineal y del copolimerizado por bloques
SIS-12-1 en estrella, de 3 brazos.

30 Se supone, por lo tanto, que la separación de fases me-
jora durante la colada de estas películas, en contraposición
al moldeo en estado fundido, produciéndose viscosidades altas.

1 La fig. 6 muestra que polimerizados en estrella con mu-
chos brazos (7 y respectivamente 15 brazos) presentan una di-
5 ferencia pequeña entre resistencia máxima a la tracción de
películas coladas mediante disolventes y películas moldeadas.
No obstante es interesante consignar que las películas
moldeadas presentan para un alargamiento dado un módulo más
alto que las películas coladas mediante disolventes.

La ba-ja viscosidad en fusión de los copolimerizados por
bloques de estructura en forma de estrella favorece evidente-
10 mente una mejor separación de fases en estado fundido. Tam-
bién es muy profunda la influencia del número de las ramifi-
caciones del copolimerizado por bloques en estrella sobre
las propiedades de resistencia a la tracción en el caso de
las películas moldeadas en caliente, tal como muestra la
15 fig. 7. Los puntos de medición redondos muestran el aumento
de la resistencia mecánica de las películas coladas mediante
disolventes, y los puntos de medición triangulares se refie-
ren a películas moldeadas en caliente. Un punto de vista in-
terezante en los polimerizados en estrella de 6 y 7 brazos
20 es que estos materiales pueden ser moldeados sin dificulta-
des a una temperatura de 120° C, obteniéndose, por ejemplo,
películas claras con altas resistencias a la tracción. Se ha
comprobado que materiales lineales y los copolimerizados por
bloques en estrella de 3 y 4 brazos requieren una temperatu-
25 ra mínima de 140° C para una separación efectiva de fases.
Esta diferencia refleje evidentemente a su vez la baja vis-
cosidad en fusión de los copolimerizados por bloques en es-
trella muy ramificados (más de 4 ramificaciones).

30 El procedimiento conforme al invento para la obtención
de copolimerizados por bloques en estrella puede ser aplica-

1 do para obtener polimerizados en estrella con peso molecular
alto o bajo, estando dotados de una multitud de brazos a ba-
se de polidienos y de una viscosidad relativamente baja. El
5 empleo de un compuesto de enlace de la clase descrita permi-
te obtener polidienos con al menos 10 a 12 brazos por molé-
cula del polimerizado. Por lo tanto se puede, por ejemplo,
sintetizar un polimerizado de dienos con un peso molecular
alto, por ejemplo, de 100.000 ó más, directamente a partir
de un polidieno que tenga un peso molecular de 5.000 a 10.000.
10 Tal polimerizado tiene diversas ventajas frente a materiales
lineales corrientes del mismo peso molecular. Consisten és-
tas en una viscosidad más baja, gracias al menor volumen de
la configuración de estrella en comparación con la cadena
lineal, y en un centro constante de reticulación de alta
15 funcionalidad en el núcleo del polimerizado en estrella. Del
último punto de vista hay que esperar que cualquier forma-
ción de estructura por postpolimerización sea facilitada a
base del hecho de que los brazos se hallan unidos ya entre
sí en uno de sus extremos. Ello abre posibilidades especia-
20 les para aplicaciones en las que se exige una viscosidad ba-
ja del polidieno. Ahora ya se puede ajustar y obtener tam-
bién una baja viscosidad exigida, en combinación con un peso
molecular de 20.000 hasta 50.000.

25 La obtención de dos polimerizados de polibutadieno en
estrella tubo lugar de la manera siguiente:

Ejemplo 1

30 En un reactor apropiado se vertieron 24 g de 1,3-buta-
dieno y 300 ml de benceno. La polimerización se llevó a cabo
con 1,9 milimoles de butil-litio secundario, a una tempera-
tura de aproximadamente 25° C y durante 3 horas. Seguidamen-

1 te se agregó el agente de enlace m-divinilbenceno (relación: 2,40 : 1) para la etapa de enlace. Al cabo de 6 horas se finalizó la reacción mediante la adición de metanol.

5 Los cromatogramas de penetración de los polimerizados en estrella resultantes, dieron como resultado un peso molecular medio numérico de 52.000. El peso molecular del polibutadieno ascendió a aproximadamente 12.000, mostrando con ello un número de 4 brazos por término medio en el polimerizado en estrella.

10 Ejemplo 2

En un reactor apropiado se vertieron 20 g de 1,3-butadieno y 300 ml de benceno. La polimerización fué puesta en marcha con 4,0 milimoles de butil-litio secundario a una temperatura de aproximadamente 25° C, prolongándose durante 15 3 horas. A continuación se agregó el agente de enlace m-divinilbenceno (relación: 2,52 : 1) para la etapa de enlace. Al cabo de 6 horas se finalizó la reacción mediante la adición de metanol. Los cromatogramas de penetración del polimerizado en estrella resultante, dieron como resultado un 20 peso molecular medio de 50.000. El peso molecular del polibutadieno ascendió a aproximadamente 5.000, acusando con ello un número de 6 brazos por término medio en el polimerizado en estrella.

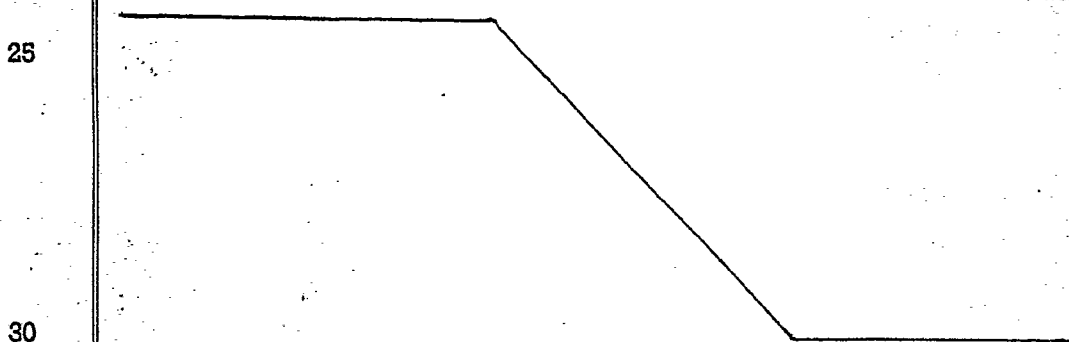


TABLA II

Influencia de la Adición del Copolimerizado de Dibloque sobre la Resistencia a la Tracción de Copolimerizados Lineales y de por Bloques SIS en Estrella.

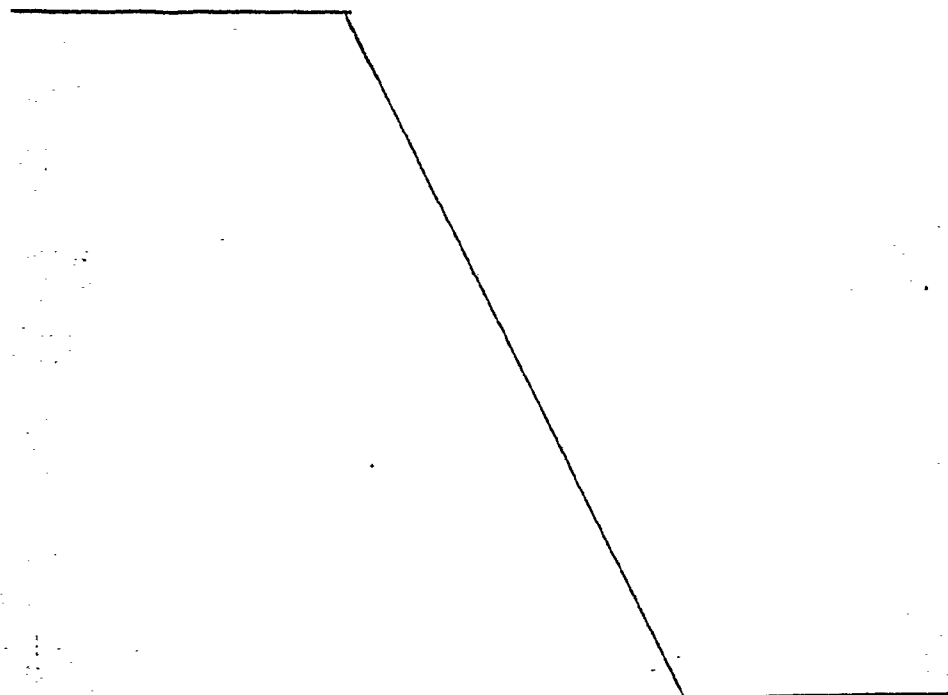
% en Peso de Copolimerizado de Dibloque.	Copolimerizado SIS Lineal. σ_b Kg/cm ²	Copolimerizado por Bloques SIS-DVB-3 en Estrella ₂ σ_b Kg/cm ²
--	---	--

10	0	340	390
	2	330	---
	5	300	365
	20	235	300
	30	290	---
15	40	145	210
	60	67	87

20

25

30



T A B L A III

Copolimerizado por bloques en Estrella Nº SIS Fórmula Nº SIS	Estireno g	Isopreno g	Benceno ml	Butil-litio secundario milimoles.	Relación molar en- tre compues- tos de enla- ce y litio.	Tiempo en horas para la etapa de enlace	Número de Brazos	Copolimeriza- do en Diblo- ques sin er- lazar (% en peso)
DVB-0	8.15	17.03	300	0.4	1.55: 1	12	2	2
DVB-1-1	8.00	16.90	300	0.4	3.1: 1	12	6	3
DVB-3	7.93	16.62	300	0.377	3.26: 1	20	7	3
DVB-4	7.96	17.57	300	0.402	6.12: 1	24	10	3
DVB-5	8.39	18.04	370	0.382	12.64: 1	24	7	-
DVB-6	6.0	13.28	350	0.383	3.23: 1	30	6	2
DVB-8	3.73	21.8	300	0.373	4.4: 1	30	6	2
DVB-20	12.0	36.0	400	1.0	20 : 1	24	16	3
d1-NCO-21	14.7	35.0	500	0.73	20 : 1	24	12	-
d1-NCO-22	14.0	35.0	500	0.53	28 : 1	24	15	-

1

5

10

15

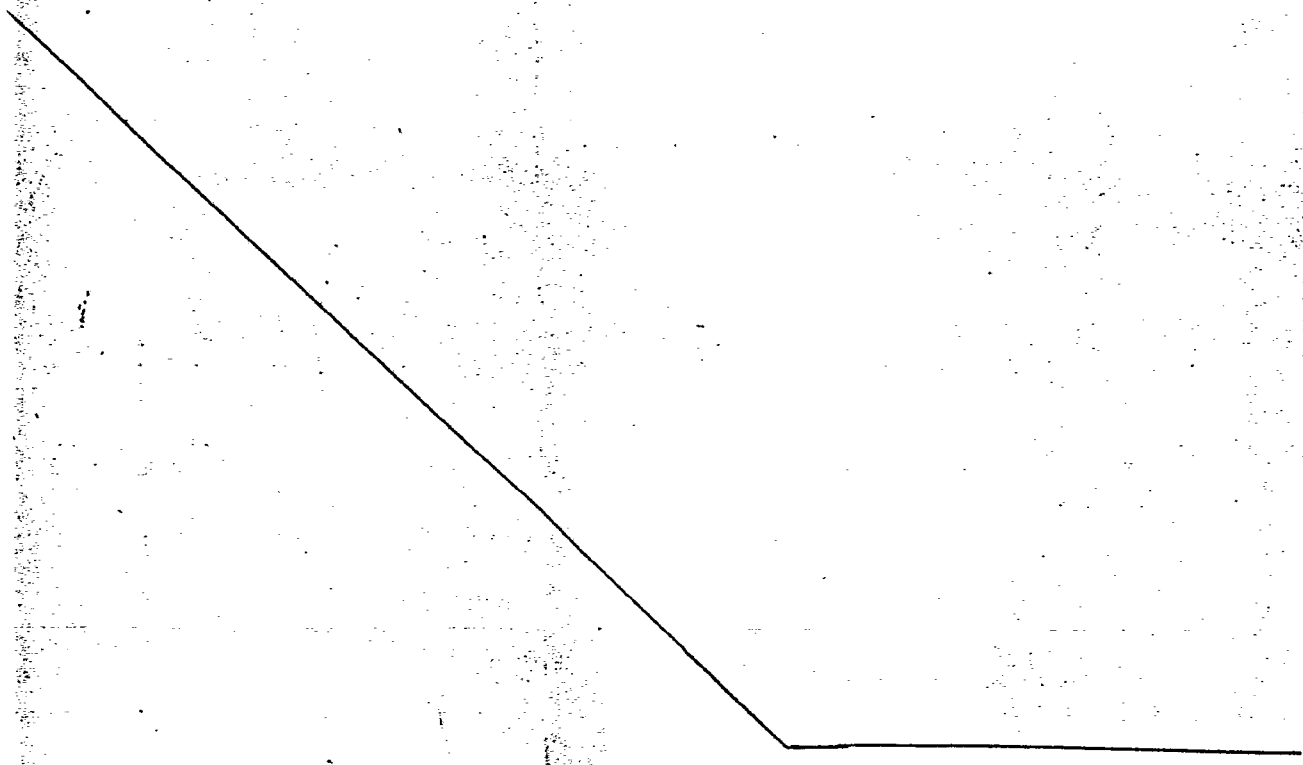
20

25

30

T A B L A III

opreno g	Benceno ml	Butil-litio secundario milimoles.	Relación molar en- tre compues- tos de enla- ce y litio.	Tiempo en horas para la etapa de enlace	Número de Brazos	Copolimeriza- do en Diblo- ques sin en- lazar (% en peso)
7.03	300	0.4	1.55: 1	12	2	2
6.90	300	0.4	3.1: 1	12	6	3
6.62	300	0.377	3.26: 1	20	7	3
7.57	300	0.402	6.12: 1	24	10	3
8.04	370	0.382	12.64: 1	24	7	-
3.28	350	0.383	3.23: 1	30	6	2
21.8	300	0.373	4.4: 1	30	6	2
36.0	400	1.0	20 : 1	24	16	3
35.0	500	0.73	20 : 1	24	12	-
35.0	500	0.53	28 : 1	24	15	-



T A B L A IV

Copolimerizado por Bloques en Estrella Fórmula N° SIS	% en Peso de Poliestireno	Peso molecular del Polimerizado	Viscosidad Intrínseca (dl/g.)
DVB-3	33	448.000	1.3
DVB-4	31	626.000	1.4
DVB-5-1	26	326.000	1.2
DVB-6	32	305.000	1.25
DVB-20	25	800.000	1.6
di NCO-22	28	1.400.000	2.1
Copolimerizado por Bloques en estrella			
Fórmula N° SBS-			
SiCl ₄	40	240.000	1.3
SiCl ₄	30	280.000	1.4
SiCl ₄	40	150.000	0.82
Copolimerizado de Tribloque en Estrella, Fórmula N°.			
SBS-4	50	40.000	0.49
SBS-3	50	58.000	0.64
SBS-2	50	140.000	1.1
SBS-5	50	300.000	1.91
SBS-7	50	650.000	2.78
SBS-6	50	720.000	3.23
SBS-8	50	1.100.000	4.14
SBS-9	45	34.000	0.44
SBS-10	45	15.000	0.55
SBS-11	36	55.000	0.67
SBS-12	30	69.000	0.86
SBS-13	20	118.000	1.45
SBS-14	40	141.000	1.65
SBS-15	11	173.000	1.90
Copolimerizado de Dibloque Lineal; Fórmula N°.			
SB-1	33	43.000	0.57
SB-2	13	104.000	1.30
SB-3	12	130.000	1.50
SB-4	2.6	625.000	6.10

1

5

10

15

20

25

30

T A B L A IV

1
5
10
15
20
25
30

Copolimerizado por Bloques en Estrella Fórmula No SIS	% en Peso de Poliestireno	Peso molecular del Polimerizado
DVB-3	33	448.000
DVB-4	31	626.000
DVB-5-1	26	326.000
DVB-6	32	305.000
DVB-20	25	800.000
di NCO-22	28	1. 400.000
<u>Copolimerizado por Bloques en estrella Fórmula No SBS-</u>		
SiCl ₄	40	240.000
SiCl ₄	30	280.000
SiCl ₄	40	150.000
<u>Copolimerizado de Tribloque en Estrella, Fórmula No.</u>		
SBS-4	50	40.000
SBS-3	50	58.000
SBS-2	50	140.000
SBS-5	50	300.000
SBS-7	50	650.000
SBS-6	50	720.000
SBS-8	50	1. 100.000
SBS-9	45	34.000
SBS-10	45	15.000
SBS-11	36	55.000
SBS-12	30	69.000
SBS-13	20	118.000
SBS-14	40	141.000
SBS-15	11	173.000
<u>Copolimerizado de Dibloque Lineal; Fórmula No.</u>		
SB-1	33	43.000
SB-2	13	104.000
SB-3	12	130.000
SB-4	2.6	625.000

T A B L A IV

% en Peso de Poliestireno	Peso molecular del Polimerizado	Viscosidad Intrínseca (dl/g.)
33	448.000	1.3
31	626.000	1.4
26	326.000	1.2
32	305.000	1.25
25	800.000	1.6
28	1.400.000	2.1
40	240.000	1.3
30	280.000	1.4
40	150.000	0.82
que en:		
50	40.000	0.49
50	58.000	0.64
50	140.000	1.1
50	300.000	1.91
50	650.000	2.78
50	720.000	3.23
50	1.100.000	4.14
45	34.000	0.44
45	15.000	0.55
36	55.000	0.67
30	69.000	0.86
20	118.000	1.45
40	141.000	1.65
11	173.000	1.90
que Lineal;		
33	43.000	0.57
13	104.000	1.30
12	130.000	1.50
2.6	625.000	6.10

TABLA V

Resistencia a la tracción (σ_b) de películas moldeadas y voladas mediante disolventes.

	Clase del polimerizado por bloques.	σ_b en Kg/cm ² moldeada.	Colada mediante disolventes.
	SIS-LJF-2 lineal	261 ± 40	342 ± 9
10	SIS-12-1 en estrella	296 ± 14	369 ± 15
	(Si) ₆ DVB-6 en estrella.	372 ± 7	390 ± 9
	(Si) ₆ DVB-8 en estrella.	390 ± 30	410 ± 17
	(Si) ₇ DVB-3 en estrella.	390 ± 10	400 ± 5
15	(Si) ₁₅ DVB-12 en estrella.	369 ± 3	376 ± 13

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

25

- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento para la obtención de polimerizados ramificados ("polímeros en estrella") mediante la reacción de compuestos reactivos con polimerizados terminados en litio, que fueron obtenidos por polimerización de dienos con-

30

1 jugados o de sus mezclas con compuestos vinilaromáticos en
hidrocarburos líquidos como disolvente, en presencia de com-
puestos orgánicos de monolitio, caracterizado porque se hacen
5 reaccionar compuestos dotados de al menos dos grupos funcio-
nales, con los polimerizados terminados en litio, en una re-
lación molar de más de 3 : 1 hasta 30 : 1, con preferencia de
4 : 1 hasta 20 : 1.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque, como compuestos reactivos, se emplean
compuestos polivinilaromáticos, di o poliisocianatos alifáti-
cos o aromáticos, diepóxidos alifáticos o aromáticos, di-
cetonas o dialdehidos con hasta 12 átomos de carbono.

15 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque se emplean compuestos divinil o
trivinilaromáticos, con preferencia divinilbenceno.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque se emplean 1,6-hexametilendiisocia-
nato o difenilmetandiisocianato.

20 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado porque se hacen reaccionar homo o copoli-
merizados terminados en litio, de butadieno, isopreno, estire-
no o estirenos alcoholados, con 8 a 20 átomos de carbono en
el grupo alcohol.

25 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
a 5, caracterizado porque la formación de los homo o copoli-
merizados terminados en litio y su enlace con los compuestos
reactivos se llevan a cabo a temperaturas de entre 20 y 50°
C, y durante 0,1 a 12 horas.

30 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
a 6, caracterizado porque después de la reacción se agrega

1 una cantidad adicional de un monómero polimerizable, formán-
dose ramificaciones adicionales de homopolimerizados.

5 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1
a 7, caracterizado porque se unen dos o más de los polimeri-
zados ramificados ("polímeros en estrella") mediante la adi-
ción de un agente de enlace usual, tal como f'osgeno, tetra-
cloruro de silicio o diclorodimetilsilano.

10 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PRO-
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS RAMIFICADOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas
mecanografiadas y dibujos adjuntos-

Madrid, 11 de Julio de 1.975

15 BERNARDO UNGRIA

P. P.


20

25

30

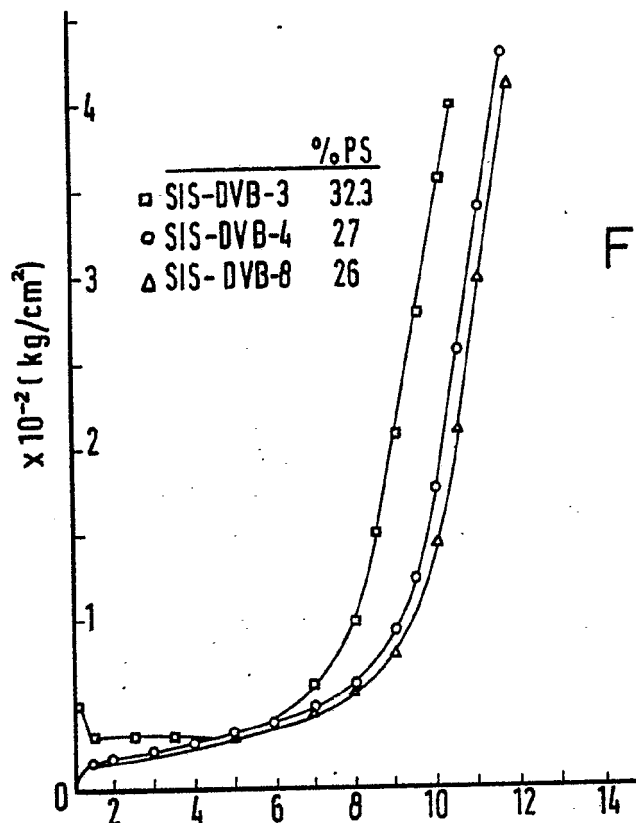


Fig. 1

(λ)

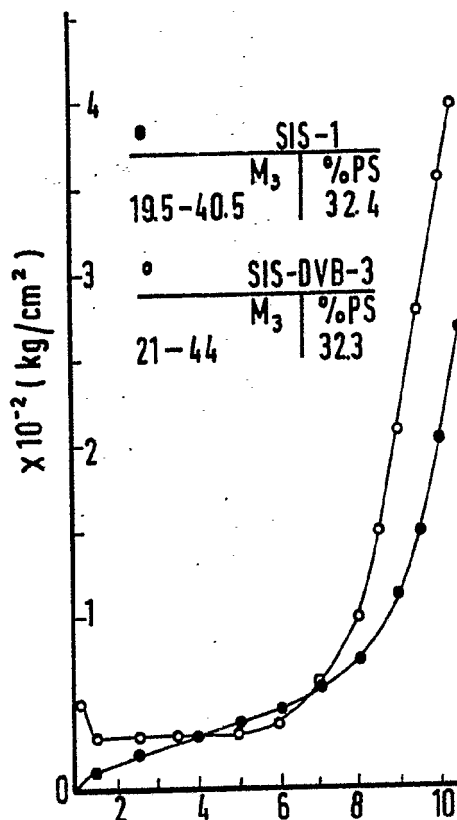
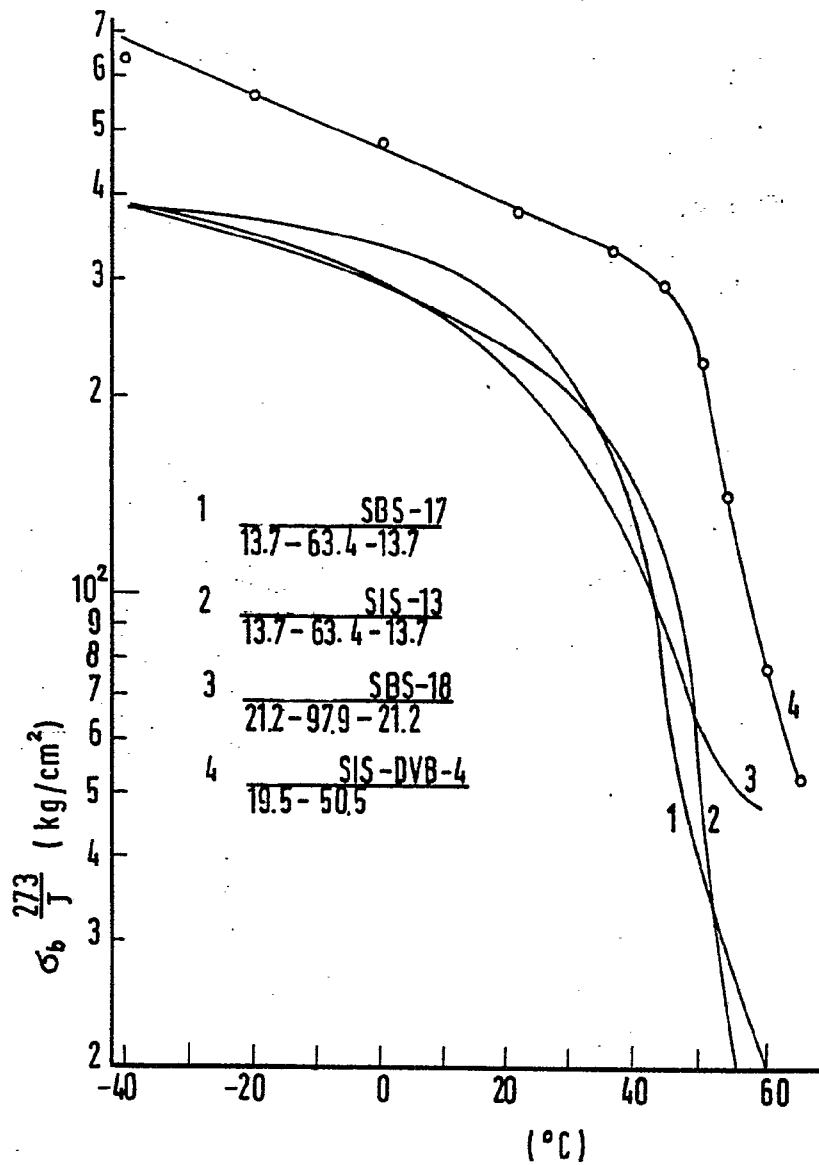


Fig. 2

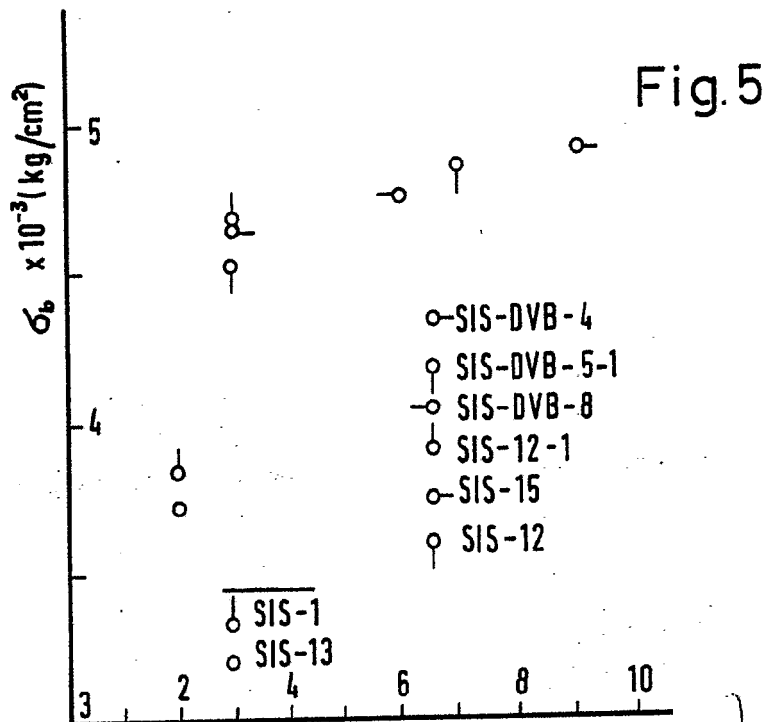
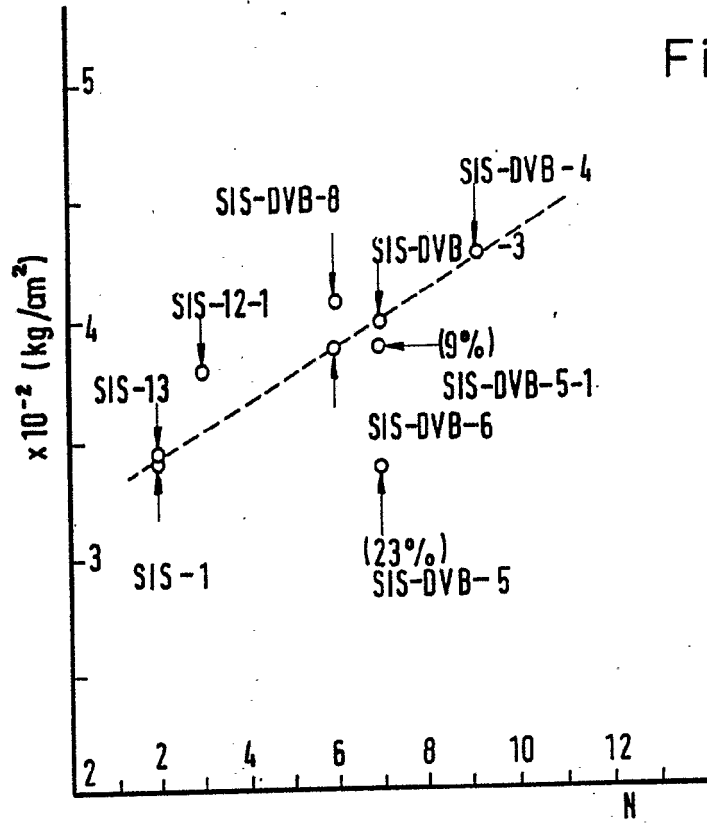
(λ)

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 11 DE JULIO DE 1975
 BERNARDO [Signature]
 R.R.

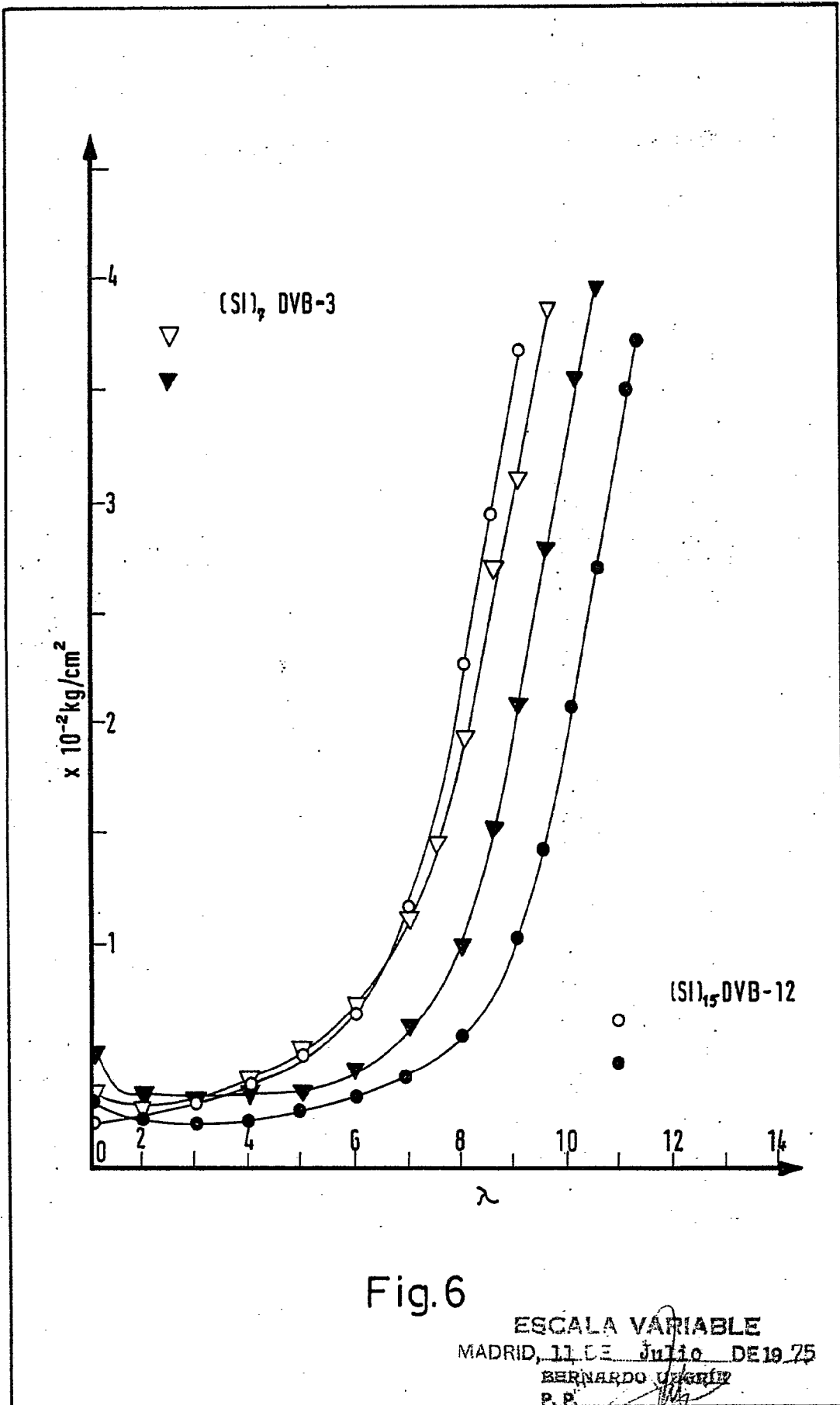
Fig. 3



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 11 DE Julio DE 1975
 BERNARDO UGALDE
 P. E.



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 11 de Julio DE 1975
 BERNARDO U...
 P. R.



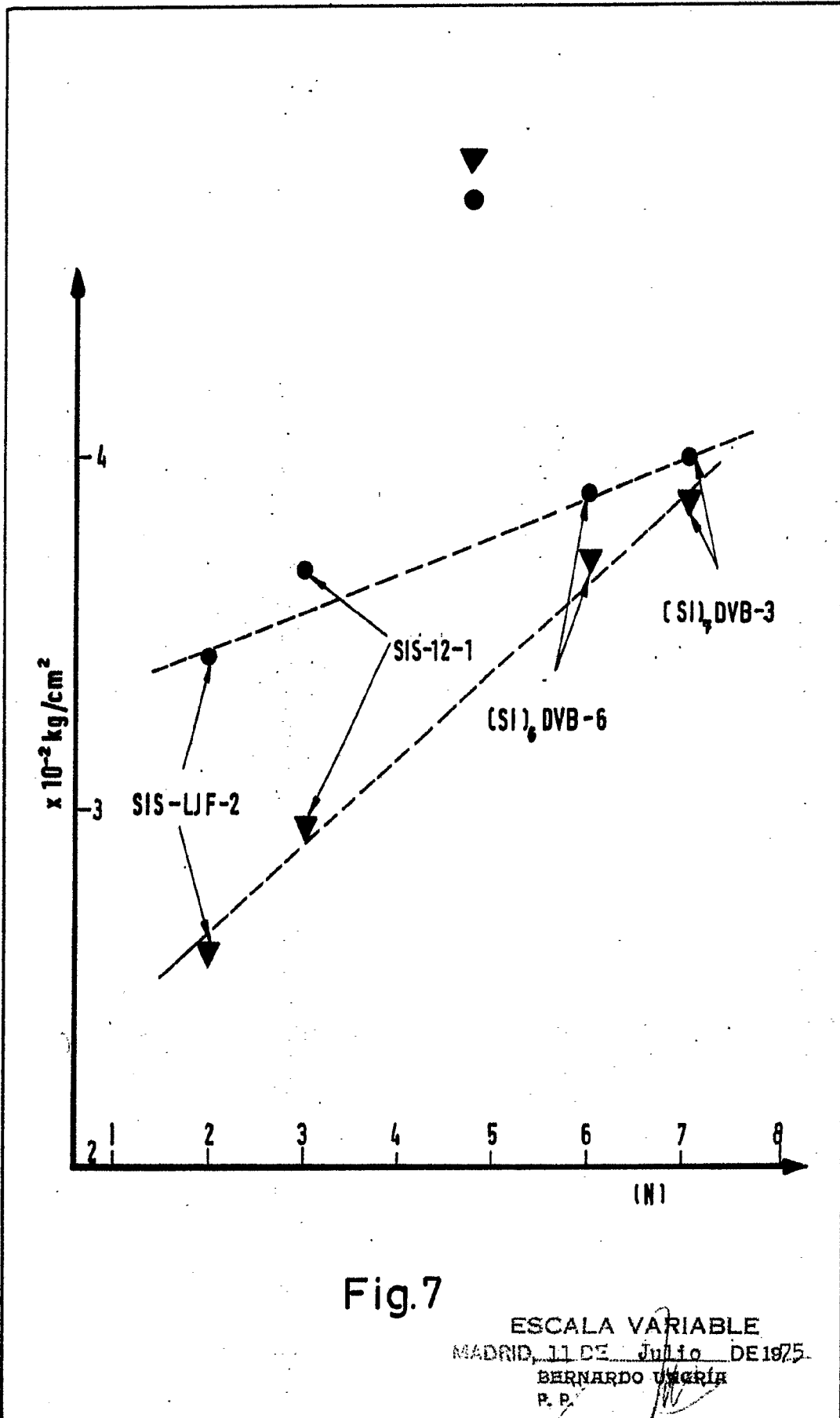


Fig.7

ESCALA VARIABLE
MADRID, 11 DE Julio DE 1975.
BERNARDO UNGRÍA
P. P.