

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	459990	19	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	22 JUNIO 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO	699.731	24 Junio 1976	EE.UU. de Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO RESINOSO DIENICO COPULADO DE NOTABLE RESISTENCIA A LA FLEXION Y ELEVADA DUREZA "

71	SOLICITANTE (S)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Alonzo Gene Kitchen.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención se refiere a la producción de copolímeros de bloque resinosos copulados.

Como es generalmente bien sabido, la producción de copolímeros de bloque por la adición secuencial de monómeros tales como estireno y butadieno es ya conocida. Tambien es conocido el producir una clase completamente diferente de estos copolímeros de bloque en la cual el compuesto aromático monovinil-sustituído y el iniciador se añaden en dos o más veces antes de la adición del dieno conjugado y en la cual las cadenas dibloque resultantes que tienen distintas longitudes de bloque estireno, se copulan a continuación con un agente copulante polifuncional.

Las propiedades de los polímeros resultantes pueden variarse modificando la técnica de polimerización. Por ejemplo, si se desea un material más flexible, pueden utilizarse una cantidad más pequeña de componente aromático monovinil-sustituído y una cantidad mayor de dieno conjugado, pero esto lleva implícito el sacrificio de otras propiedades, tales como dureza.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para producir un copolímero copulado dotado tanto de una resistencia elevada a la flexión, como de una buena dureza.

De acuerdo con la invención, se produce un copolímero resinoso conjugado de compuesto aromático monovinil-sustituído/dieno, utilizando la adición múltiple de compuesto aromático monovinil-sustituído y de iniciador para obtener un producto que tiene del 71 al 81% en peso de compuesto aromático monovinil-sustituído con una relación entre el peso molecular promedio en número calculado

del bloque de compuesto aromático monovinil-sustituído producido por la primera adición, y el peso molecular correspondiente del bloque producido por la segunda de iniciador y de compuesto aromático monovinil-sustituído dentro de la gama de 3:1 á 7:1.

La producción de copolímeros de bloque resinosos ramificados se describe ampliamente en la Patente Estadounidense numero 3.639.517 a nombre de Kitchen y socios (1 febrero de 1972), de la que se hace aquí mención a título de referencia. La presente invención representa una mejora sobre la patente citada proporcionando una relación entre el peso molecular promedio en número de los bloques de compuesto aromático monovinil-sustituído en el polímero producido por las primera y segunda adiciones de iniciador dentro de la gama de 3:1 á 7:1, como se describe en detalle a continuación.

Los monómeros de componente aromático monovinil-sustituído, los monómeros de dieno conjugado, e iniciadores aplicables, son idénticos a los descritos en dicha patente a nombre de Kitchen y socios, como lo es el procedimiento de polimerización, con la excepción que se indica específicamente a continuación.

En pocas palabras, la polimerización implica la primera adición de un monómero de componente aromático monovinil-sustituído, tal como estireno, junto con un iniciador organolitio para producir un grupo de bloques de polímero de componente aromático monovinil-sustituído terminados con átomos de litio, seguida por la introducción de iniciador adicional y monómero de compuesto aromático monivinil-sustituído adicional para producir un segundo

- [grupo de bloques de polímero de componente aromático monovinil-sustituído, también terminados con átomos de litio. A continuación, el monómero de dieno conjugado se introduce para formar cadenas que consisten en bloques de componente dieno aromático monovinil-sustituído terminados con átomos de litio que tienen varias longitudes debido a la adición múltiple del monómero de compuesto aromático monovinil-sustituído y del iniciador. A continuación, se utiliza un agente copulante polifuncional con por lo menos 3 grupos funcionales por molécula para unir una pluralidad de estas cadenas con el objeto de formar moléculas de polímero con bloques terminales de componente aromático monovinil-sustituído polimerizado.

La base de esta invención la constituye el hecho de proporcionar las necesarias secuencias favorables de bloque de compuesto aromático monovinil-sustituído polimerizado para lograr una resistencia substancialmente mayor a la flexión de articulación mientras se mantienen buenas propiedades físicas y valores de dureza Shore D de aproximadamente 73 o más.

En el contexto de la presente invención, una resistencia substancialmente mayor a la flexión de articulación significa un número total de ciclos que oscila aproximadamente entre 650 y 1000, ó más, para polímeros que incluyen de 71 a 77% en peso de compuesto aromático monovinil-sustituído y un número de 200 á 650 para aquellos que incluyen de 78 á 81% en peso de compuesto aromático monovinil-sustituído. Los artículos con articulaciones de una sola pieza moldeados a partir de copolímeros de bloque ramificados con el mismo contenido de compuesto

- [aromático monovinil-sustituído, pero que no se encuentran]
dentro de las relaciones específicas de longitud de blo-
que de contenido aromático monovinil-sustituído en los
dos grupos de bloques (copolímeros convencionales de blo-
que ramificados), presentan una resistencia a la flexión
5 mucho más baja. El espesor de las articulaciones de las
muestras de ensayo utilizadas para establecer los valores
anteriormente mencionados fué de aproximadamente 0,020
pulgadas (0,05 cm) en todos los casos. Se esperaba que
10 las muestras de articulaciones con espesores distintos
diesen resultados algo diferentes. Sin embargo, se espera-
ba que la mejora relativa de los polímeros de la invención
en comparación con los polímeros convencionales fuese
aproximadamente la misma respecto al espesor de la articu-
15 lación.

Los copolímeros de bloque ramificados conven-
cionales con aproximadamente 76% en peso de estireno poli-
merizado tiene por ejemplo una dureza Shore D de apro ima-
damente 69 mientras que los polímeros del invento conte-
20 niendo el mismo porcentaje en peso de estireno polimeriza-
do tienen unos valores de dureza Shore D de aproximadamen-
te 73 á 75, así como una resistencia mejorada a la flexión
de articulación en una sola pieza. Es deseable que los ar-
ticulos moldeados tengan un valor de dureza tan elevado
25 como sea posible para reducir la deformación o rayado que
puedan producirse durante el uso.

La regulación del peso molecular de los bloques
de compuesto aromático polimerizado monovinil-sustituído
en los polímeros radiales de esta invención se logra por
30 [la cantidad de iniciador utilizado durante la polimeriza-

- [ción. Se obtienen buenos resultados cuando se utilizan dos]
porciones de estireno empleando relaciones en peso de es-
tireno entre porción una y la porción dos, oscilando
aproximadamente entre 1:1,5 y 2:1 y preferiblemente entre
5 1:1 y aproximadamente 1,9:1. Se obtienen buenos resultados
con relaciones en peso entre las porciones una y dos de
iniciador incluidas aproximadamente entre 0,5:1 y aproxima-
damente 1,5:1 y preferiblemente entre 0,67:1 y 1:1.

Los polímeros de esta invención se caracterizan
10 además como sigue: Se calcula que el contenido de estireno
en las cadenas del polímero dibloque de peso molecular rela-
tivamente elevado producido por la primera adición de mo-
nómero y de iniciador con adición de dieno conjugado es
inferior a 90% en peso, estando preferiblemente incluido
15 entre 80 y 89, y más preferiblemente entre 84 y 85% en pe-
so. El contenido de estireno polimerizado de las cadenas
del polímero dibloque de peso molecular relativamente bajo
producido como resultado de la segunda adición de monómero
y de iniciador con adición de dieno conjugado es superior
20 al 46% en peso, estando preferiblemente incluido entre 47
y 70%, y más preferiblemente entre 49 y 67% en peso.

La relación entre el peso molecular promedio en
número calculado del bloque de estireno en las porciones
de elevado y de bajo peso molecular (porciones resultantes
25 de la primera y segunda adiciones de iniciador y estireno,
respectivamente) está incluida entre 3:1 y 7:1, y preferi-
blemente entre 3,5:1 y 4,8:1. La relación entre el peso
molecular promedio en número calculado del total del blo-
que de compuesto dieno aromático monovinil-sustituido de
30 [las porciones de elevado y bajo peso molecular respectiva-]

- [mente es inferior a 4,5:1, y está incluido preferentemen-]
te entre 2:1 y 4:1, y más preferiblemente entre 2,5:1 y
3,3:1.

Los copolímeros tienen un porcentaje en peso
5 total de contenido de compuesto aromático monovinil-susti-
tuído incluido en la gama de 71 á 81, preferentemente en
la gama de 75 á 77, y es más preferiblemente de 76% en pe-
so aproximadamente.

Estas combinaciones de propiedades se logran
10 utilizando un contenido de iniciador en la primera adición
incluido en la gama de 2,0 á 2,7 y preferiblemente de 2,14
á 2,57 milimoles por mol de monómero y en la segunda adi-
ción una cantidad de iniciador incluido en la gama de 3 a
5 y preferiblemente de 3,66 á 4,93 milimoles de iniciador
15 por mol de monómero de compuesto aromático monovinil-susti-
tuído.

E J E M P L O

Se prepararon resinas de control como se ha des-
crito de forma amplia en la patente anteriormente menciona-
20 da a nombre de Kitchen y socios. Las muestras según la in-
vención se prepararon utilizando relativamente más inicia-
dor en la primera adición y relativamente menos iniciador
en la segunda adición.

Los polímeros se prepararon en un reactor de
25 18,9 litros (5 galones) bajo agitación de acuerdo con el
siguiente orden general de introducción de los componentes:

Ciclohexano conteniendo 0,025 partes en peso
por 100 partes en p so de monómero (PHM) tetrahidrofurano
(THF).

30 [Nota: En lo que sigue PHM = partes en peso por 100 partes]

- [de monómero.]

Estireno, primera adición.

Solución de m-Butillitio, primera adición,
aproximadamente 10% en peso de ciclohexano.

5 Solución de n-Butillitio, segunda porción.

Estireno, segunda porción.

Dieno conjugado.

Solución de aceite de soja epoxidado (0,50 g.
aceite/cc ciclohexano).

10 Agua, 0,2 parte en peso de monómero (PHM)

CO₂, 0,1 parte en peso de monómero (PHM)

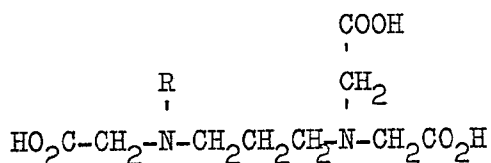
Antioxidante en solución de ciclohexano.

Se precalentaron aproximadamente 93% en peso
del total de ciclohexano conteniendo 0,025 partes en peso
15 de THF por 100 partes en peso de monómero (PHM), a aproxi-
madamente 38°C (100°F) y se introdujeron en el reactor. El
ciclohexano restante se gastó como un diluyente o producto
de lavado para las porciones de monómeros subsiguientes
añadidos al reactor. Es esencial disponer de dos cargas se
20 paradas de estireno e iniciador. Sin embargo, el procedi-
miento exacyo utilizado para añadir cada una de estas dos
cargas de estireno puede variar. El procedimiento más sen-
cillo consiste simplemente en añadir toda la primera carga
de una vez y toda la segunda carga de una vez. En variante
25 una o ambas pueden añadirse de manera continúa o poco a
poco. La ventaja de la adición progresiva, particularmente
de la carga asociada con la segunda adición de iniciador
consiste en que limita la temperatura máxima resultante de
cada adición por debajo de aproximadamente 82°C (180°F)
30 [que ha demostrado ser deseable en este procedimiento. El]

- [procedimiento utilizado en la actualidad en este ejemplo]
es el siguiente. Después de introducir el ciclohexano, se
introdujo la primera porción de estireno y luego la prime
ra porción de iniciador n-butillitio. Luego se introdujo
5 la segunda porción de iniciador y la segunda porción del
monómero de estireno. La primera porción de estireno y la
segunda porción de estireno se dejaron polimerizar aproxi-
madamente de 10 á 20 minutos. El nivel de la temperatura
alcanzada durante la polimerización del estireno osciló
10 entre 71 y 79°C (160 y 175°F) para las diversas operacio-
nes. Luego se introdujo el dieno conjugado, preferentemen-
te 1,3-butadieno. o los dienos conjugados, si se utilizan
más de uno (siendo el segundo isopreno). Cada dieno se in-
trodujo por separado en una sola vez. El tiempo de polime-
15 rización total para el dieno (o los dienos) ha sido aproxi-
madamente de 20-40 minutos y el nivel medio de temperatura
alcanzado fué de aproximadamente 101°C (214°F). Después
de la polimerización de la carga de dieno, mientras la so-
lución de polímero permanecía a aproximadamente 101°C
20 (214°F), se añadió una solución de aceite de soja ep-oxi-
dado representando 0,5 PHM. Se dejó transcurrir un tiempo
de aproximadamente 20 minutos para que tuviera lugar la
reacción copulante. El contenido de sólidos del reactor en
ese momento representaba un promedio de aproximadamente
25 30-35%. El aceite de soja epoxidado tenía aproximadamente
un peso molecular de 1,000y contenía aproximadamente 4
grupos epoxi por peso de la fórmula. Después de la reac-
ción copulante, se puso en contacto la solución polimérica
con 0,2 PHM de agua, aproximadamente y 0,1 PHM de CO₂
30 [aproximadamente durante 10 minutos mientras se encontraba]

- aún a la temperatura de copulación. A continuación, se
añadió la solución antioxidante al reactor y se mezcló
con los contenidos. La resina se recuperó mediante calen-
tamiento de los contenidos a aproximadamente 157-166°C
5 (315-330°F) y por evaporación del disolvente.

Un sistema estabilizador consistente en ya sea
aproximadamente en 1,5 PHM de tris(nonilfenil)fosfito y
aproximadamente 0,5 PHM de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol
(BHT) o aproximadamente 0,5 PHM de BHT y aproximadamente
10 1,5 PHM de Geltrol se utilizó para impartir estabilidad a
los polímeros. El Geltrol es una glicina de fórmula



15

en la cual R es un grupo alquilo C₁₄, C₁₆ ó C₁₈. Un ejemplo
es la diglicina de N-octadecil-N'-(carboximetil)-trimeti-
leno. Estos compuestos se describen en Federal Register
121.2566, 20 diciembre de 1969, 34 F.R. 19972, subparte F
20 -- "Food Additives" -- páginas 62 y 62,1, respectivamente.
Aunque en los ejemplos se utilizó 1,5 PHM junto con apro-
ximadamente 0,5 PHM de BHT, también es posible utilizar
este estabilizador tanto con un fenol estéricamente retar-
dado tal como con un fosfito orgánico. En tales casos, la
25 glicina se encontrará presente en una cantidad incluida en
la gama de 1 á 50, y preferentemente de 25 á 37% en peso,
basado en el peso del fosfito. La cantidad total de fosfi-
to y glicina en el polímero estará incluida en gama de 0,2
á 5 y preferentemente de 0,5 á 2% en peso de esta mezcla,
30 basado en el peso del polímero. El fenol se encontrará pre

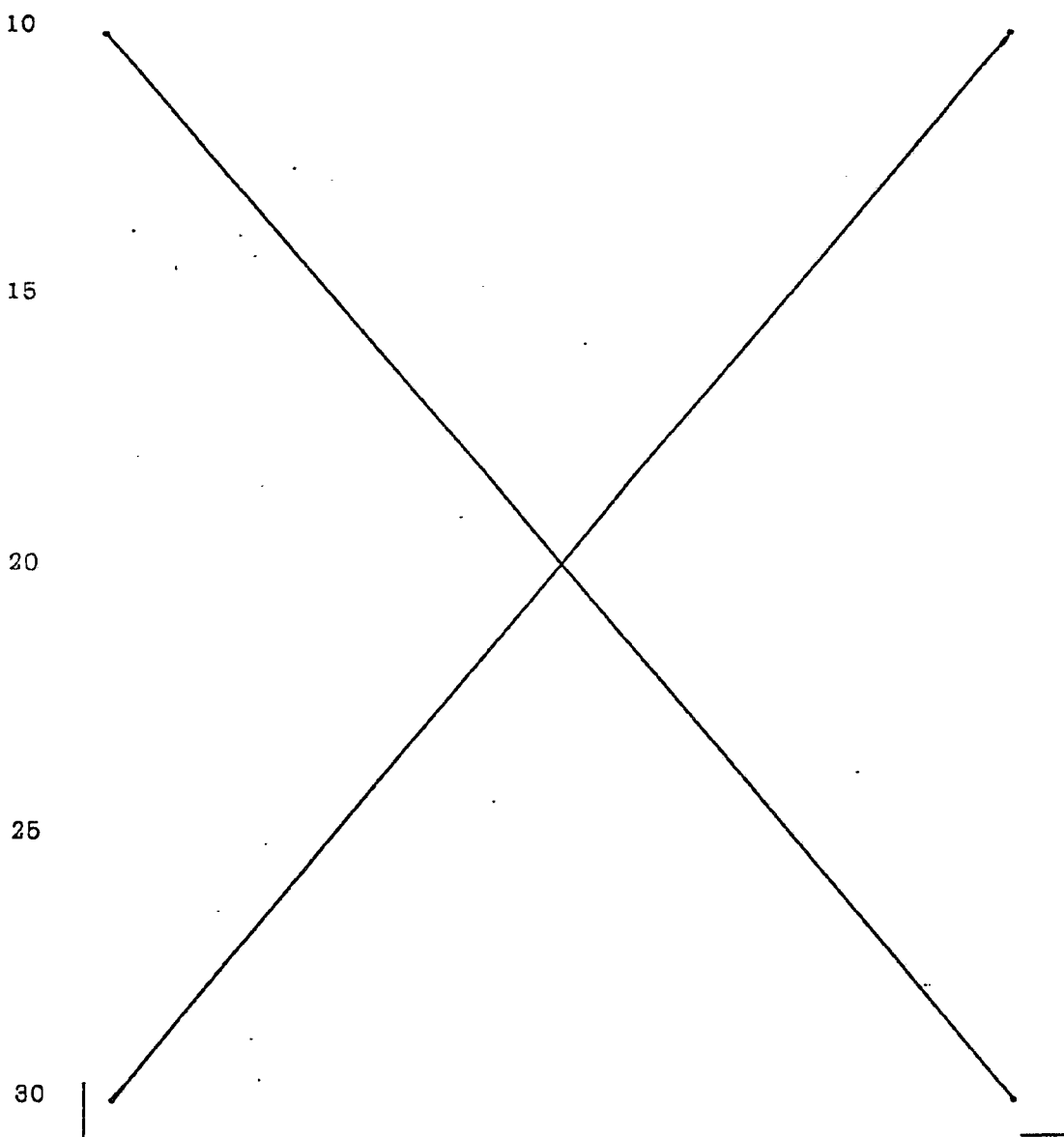
- [sente en una cantidad incluida en la gama de 0,05 a 5 y]
preferentemente de 0,1 á 1% en peso, basado en el peso
del polímero.

Una lista de las cantidades de iniciadores y
5 monómeros utilizados, la secuencia de bloque de cada resi-
na, los pesos moleculares promedios en peso calculados y
las relaciones calculadas entre los bloques de peso molecu-
lar elevado y los bloques de peso molecular bajo se repre-
sentan en la Tabla I. Los pesos moleculares se calculan
10 supuestamente a un nivel de contaminación cero, por conve-
niencia.

Unas propiedades físicas seleccionadas de los
polímeros de la Tabla I se presentan en la Tabla IA. Los
polímeros de la Tabla IA, identificados por cada numero de
15 operación, corresponden a los de la Tabla I que llevan el
mismo número de operación.

Las probetas destinadas a la determinación de
la resistencia de la articulación de una sola pieza se pre-
pararon mediante moldeo por inyección a una temperatura de
20 fusión de aproximadamente 425°F (218°C) y una presión de
inyección incluida aproximadamente entre 6.000 y aproxima-
damente 8.000 lib/pulgada (41,4 - 55 MPa). Cada probeta
tenía aproximadamente 3,5" de largo (8,9 cm), 1" de ancho
(2,5 cm) y 0,08" de espesor (0,2 cm). Una depresión en
25 forma de V, redondeada por la parte superior e inferior,
extendiéndose en toda la anchura de la probeta se situó
aproximadamente a 0,4" (1 cm) de un extremo. La anchura su-
perior de la depresión era aproximadamente de 0,16" (0,4
cm) y tenía aproximadamente 0,06" (0,15 cm) de profundi-
30 dad. Así, el espesor mínimo de la membrana formando la ar-

articulación era de aproximadamente 0,02" (0,05 cm). Cada probeta se fijó al ras de la articulación y se evaluó la resistencia a la flexión sometiendo la articulación a flexiones de 180° con una tensión de 1,5 kg. en un Probador de Resistencia al Doblado Tinius Olsen, a la frecuencia aproximada de un ciclo por segundo hasta que se rompa la articulación. La resistencia de la articulación que se indica en la Tabla IA representa el promedio de 10 probetas ensayadas por cada muestra de polímero.



T A B L A I

Detalles de la Polimerización y Propiedades Calculadas

No. de la Operación	7	8	9	10	11
Estireno, primera adición, PHM.	38	45,6	53	53	38
Estireno, segunda adición, PHM	38	30,4	23	23	38
NBL, primera adición (2)	2,57	2,14	2,14	0,859	2,57
NBL, segunda adición (2)	3,86	4,83	4,93	7,78	3,86
Dieno, PHM	24	24	24	19	19
Butadieno	0	0	0	5	5
Isopreno	S-B	S-B	S-B	S-I-B	S-I-B
Secuencia de bloque					
Antes de la copulación					
Peso molecular calculado de Poliestireno	57.000	61.890	58.440	132.920	57.000
procedente de la primera adición	16.290	13.020	10.410	10.620	16.290
proced. segunda adición	67.290	72.140	69.310	144.000	67.290
HMW (3) Bloque S-D	26.570	23.300	21.280	21.690	26.570
LMW (4) Bloque S-D					
Relacion S/D	85/15	86/14	84/16	92/8	85/15
Porción HMW	61/39	56/44	49/51	49/51	61/39
Porción LMW					

Relaciones de Bloque, Elevado/Bajo

Observaciones	3,5	4,8	5,6	12,5	3,5
Solamente poliestireno S/D	2,5	3,1	3,3	6,6	2,5
Invención		Invención	Invención	Control	Invención

- (1) El peso total de monómero era igual a 2500 gramos en las operaciones 3 y 4, á 2900 gramos en la operación 9, y en todas las demás era igual a 3000 gramos.
- (2) Mmoles de n-butilitio por mol de estireno en cada adición de estireno.
- (3) Bloque de estireno-dieno polimerizado de elevado peso molecular.
- (4) Bloque de estireno-dieno polimerizado de bajo peso molecular.
- (5) Peso molecular en número calculado.

T A B L A I

Detalles de la Polimerización y Propiedades Calculadas

No. de la Operación	1	2	3(1)	4	5	6
Estirene, primera adición, PHM	56	40	58	57	53	38
Estirene, segunda adición, PHM	24	40	20	19	23	38
NBL, primera adición (2)	0,872	2,44	1,06	0,942	1,01	2,55
NBL, segunda adición (2)	7,45	3,66	9,79	9,84	8,51	3,86
Dieno, PHM						
Butadieno	20	20	22	24	24	24
Isopreno	0	0	0	0	0	0
Secuencia de Bloque	S-B	S-B	S-B	S-B	S-B	S-B
Antes de la copulación						
Peso molecular calculado de Poliestireno						
procedente de la primera adición	131.910	64.350	104.730	117.770	103.400	67.100
procedente de la segunda adición						
HMW (3) Bloque S-D	10.900	18.170	8.060	8.200	9.420	17.550
LMW (4) Bloque S-D	140.000	73.420	113.600	128.080	113.300	77.780
Relación S/D	20.000	27.270	16.940	18.560	19.250	28.620
Porción HMW	94/6	88/12	92/8	92/8	91/9	86/14
Porción LMW	54/46	67/33	48/52	44/56	49/51	61/39

Relaciones de Bloque, Elevado/

bajo	12,1	3,5	13,0	14,4	10,9	3,8
Sóloamente polímero S/D	7,0	2,7	6,7	6,9	5,9	2,7
Observaciones	Control	Invencción	Control	Control	Control	Invencción

(1) El peso total de monómero era igual a 2500 gramos en las operaciones 3 y 4, a 2900 gramos en la Operación 9, y en todas las demás era igual a 3000 gramos.

(2) Mmoles de n-butillitio por mol de estireno en cada adición de estireno.

(3) Bloque de estireno-dieno polimerizado de elevado peso molecular.

(4) Bloque de estireno-dieno polimerizado de bajo peso molecular.

(5) Peso molecular en número calculado.

T A B L A IA

Propiedades Físicas de las Resinas de Muestra

No opera- ción	Fluidez en Dureza estado fun Shore dido (a)	D	Modulo de flexión (b)		Resistencia a la tensión lib/pulg.	Rendi- miento (c) %	Alarga- miento (c) %	Resistencia a la flexión de articula- ciones, Ciclos	Observa- ciones
			Lib/pulg ² x10 ⁻³	MPa					
1	5,9	74	275	1896	4200	28,96	28	123	Control
2	8,8	75	242	1669	3880	26,75	10	303	Invención
3	5,5	75	238	1641	3280	11,31	164	241	Control
4	5,9	69	221	1524	3000	20,68	167	496	Control
5	5,8	71	230	1586	3270	11,27	144	508	Control
6	8,0	75	213	1469	3330	22,96	7	932	Invención
7	7,2	74	215	1482	3570	24,61	12	925	Invención
8	8,2	74	215	1482	3600	24,82	6	997	Invención
9	7,6	73	215	1482	3730	25,72	7	929	Invención
10	5,2	69	232	1600	3110	11,03	150	451	Control
11	8,8	74	227	1565	3420	23,58	11	814	Invención

(a) ASTM D1238-73, condición G.

(b) ASTM D790-71

(c) ASTM D638-72, - 0,2 pulgadas/minuto.

Nota: 1 pulgada = 25,4 mm. - 1 lib/pulg² = 0,07 Kg/cm².

Los datos indicados en las tablas representan un copolímero de bloques ramificado convencional en la operación 1 de control que contiene 80% en peso de estireno polimerizado con propiedades físicas típicas de tales polímeros. Presenta una resistencia a la flexión de articulación de aproximadamente 123 ciclos y una dureza Shore D de 74. La operación 2 según la invención muestra unos valores substancialmente más elevados para la resistencia a la flexión, como resultado de un ajuste de los niveles de iniciador para dar un polímero con una relación de pesos de bloque incluida en el ámbito de esta invención. Las operaciones 3 y 4 de control muestran que la resistencia a la flexión puede mejorarse aumentando el contenido de dieno como podría esperarse, pero sacrificando la dureza como era de esperar. El polímero de la operación de control numero 5 representa un copolímero de bloque ramificado convencional en condiciones consideradas como óptimas en la técnica anterior. Este polímero tiene una mejor resistencia a la flexión que el de la operación de control numero 1 pero también sacrificando la dureza (71 contra 74). Los polímeros, según la invención de las operaciones 6 á 9 se prepararon disminuyendo la primera carga de estireno y/o aumentando la primera carga de iniciador introducida en el reactor. El efecto buscado consiste en reducir el número de los pesos moleculares medios de las fracciones de peso molecular elevado partiendo de los valores calculados de aproximadamente 120.000 a 150.000 en copolímeros de bloque ramificados convencionalmente de modo que el valor de los polímeros de la invención sea aproximadamente igual al 50% del valor de los

- [polímeros convencionales. Además, se disminuye la cantidad de iniciador añadida en la preparación de fracciones de bajo peso molecular con relación al procedimiento de polimerización convencional. Su efecto consistió en aumentar los pesos moleculares promedios calculados en número de las fracciones de peso molecular bajo. De este modo, las relaciones calculadas de poliestireno (o polistireno-polidieno) de las fracciones de peso molecular elevado respecto a las fracciones de peso molecular bajo oscila entre 3,5:1 y 4,8:1 (2,5:1 - 3,3:1) para los polímeros de la invención en comparación con las relaciones de 10,9:1-14,4:1 (5,9:1 - 6,9:1) para los polímeros convencionales. Las cifras entre paréntesis representan los valores calculados para las relaciones de bloque poliestireno-polidieno correspondientes. Así, las relaciones de bloque de bajo peso molecular de los polímeros de la invención están asociadas con valores elevados de resistencia a la flexión de articulación. Los polímeros de control presentan elevadas relaciones de bloque de peso molecular y sustancialmente valores de resistencia a la flexión de articulación más bajos.

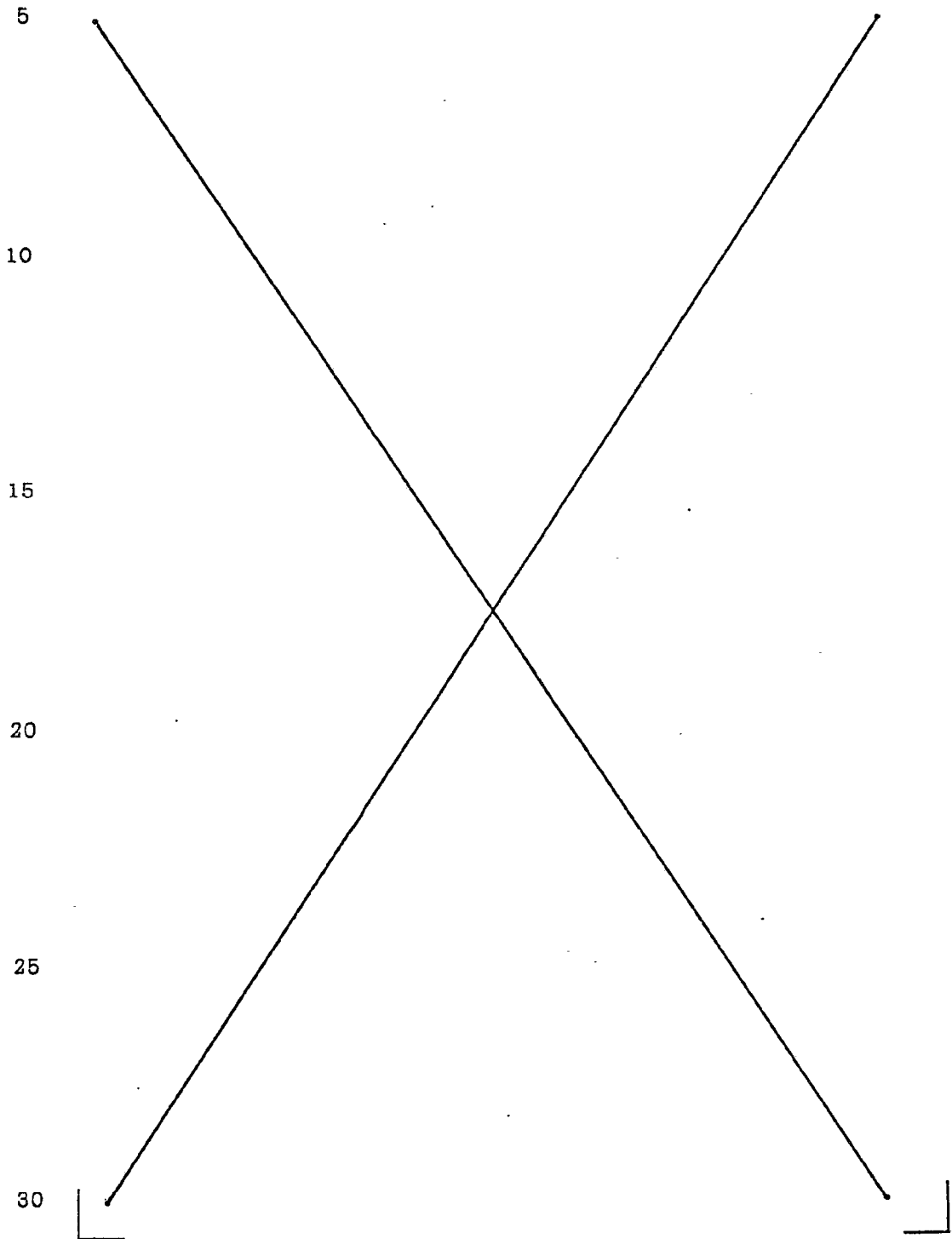
El control 10 y la operación 11 de la invención muestran la misma ventaja cuando una parte del butadieno es sustituida por otro dieno, isopreno.

25 El cálculo del peso molecular promedio en número se realiza basándose en la cantidad de iniciador y de monómero utilizados y se presume que no hay ningún agente contaminante presente y que la velocidad de iniciación de la segunda carga de iniciador es igual a la velocidad de propagación de la primera. Se trata de un efecto conocido en

30 []

- la técnica.

La Tabla II que sigue da un resumen de datos seleccionados de las Tablas I y IA para ilustrar más claramente la invención.

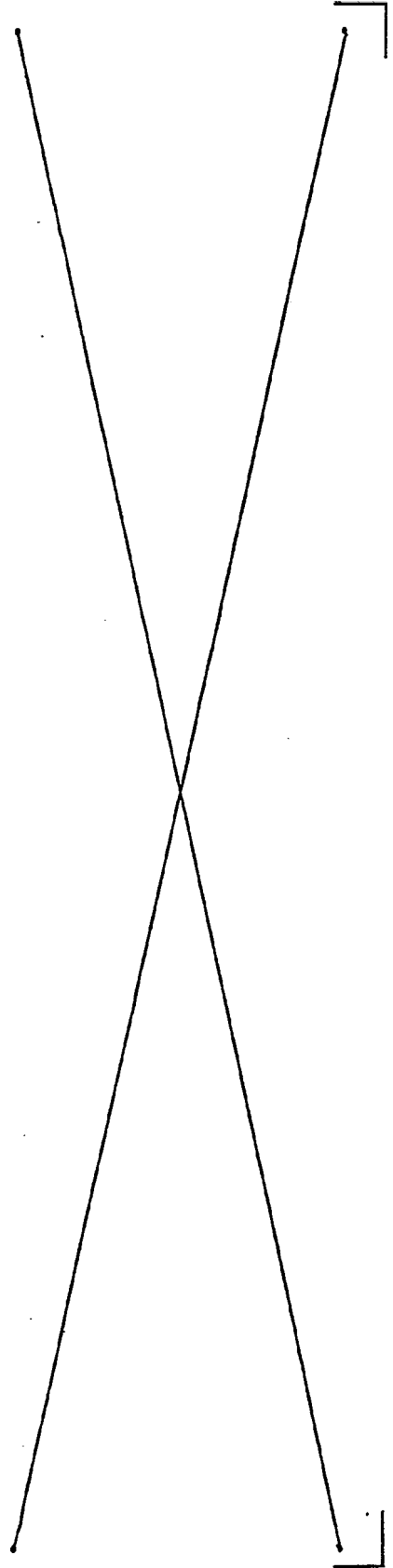


30 25 20 15 10 5 1

T A B L A II

	<u>Estireno PHM</u>	<u>NBL, PHM</u>	<u>Dieno</u>	<u>Relación S/D</u>	<u>Relación entre</u>	<u>Ciclos de Resis-</u>	<u>Dureza,</u>
	<u>1ª</u>	<u>1ª</u>	<u>PHM</u>	<u>Porción peso</u>	<u>Bloques Polies-</u>	<u>tencia a la</u>	<u>Shore D</u>
	<u>2ª</u>	<u>2ª</u>		<u>moleculas</u>	<u>tirino Eleva-</u>	<u>flexión</u>	
				<u>elevado</u>	<u>do/Bajo</u>		

1	56	24	20	94/6	20,8	123 Control	74
2	40	40	20	88/12	3,5	303 Invención	75
5	53	23	24	91/9	10,9	508 Control	71
9	53	23	24	84/16	3,6	929 Invención	73



Como puede apreciarse, la operación 1, que representa un copolímero de bloque ramificado convencional con 56 partes de estireno añadido la primera vez con 0,030 partes de iniciador, y con 24 partes de estireno añadido la segunda vez con 0,110 partes de iniciador, para un contenido total de estireno polimerizado de 80% en peso y un contenido total de butadieno polimerizado de 20% en peso ha conducido a la obtención de un polímero con una resistencia a la flexión muy pobre. La operación 2 de la invención utilizó la misma cantidad total de estireno y butadieno, pero en comparación con la operación 1 de control se utilizaron menos estireno y mas iniciador la primera vez y más estireno y menos iniciador la segunda vez, obteniéndose así un copolímero que tenía una relación ponderal entre poliestireno y polidieno de 88 á 12 en las porciones de peso molecular elevado (porciones resultantes de la adición de 40 partes de estireno y de 0,060 partes de iniciador). Este polímero tenía también una relación de peso molecular promedio en número del bloque de poliestireno de 3,5 entre la porción de peso molecular elevado (porción producida por la primera adición) y la porción de peso molecular bajo (porción producida por la segunda adición de estireno y monómero). Como puede apreciarse la resistencia a la flexión es más del doble, y su dureza es quizá un poco mejor.

La operación de control 5 utiliza una relación ponderal óptima entre estireno y dieno (76/24) y lo que se estima como relación ponderal óptima entre las adiciones de estireno en la primera y segunda porciones para los polímeros de bloque ramificados convencionales (53/23). Como

- puede apreciarse, este polímero presentó una mejor resistencia a la flexión que el de la operación de control 1, pero sacrificando sustancialmente la dureza. La operación de control 5 puede compararse con la operación 9 según la invención que presenta el mismo nivel de dieno polimerizado y que presentó una resistencia a la flexión mucho más elevada y una dureza superior en lugar de una dureza inferior que normalmente se prevee en asociación con una mejor resistencia a la flexión. No se explica claramente como utilizando la misma cantidad de dieno polimerizado, puede mejorarse la resistencia a la flexión sin reducir la dureza obteniéndose incluso una mejora de ésta.

Debe notarse que la relación de peso entre estireno polimerizado y dieno en la porción de peso molecular elevado del copolímero es aproximadamente la siguiente: La introducción de la primera porción de estireno y de iniciador después de la polimerización produce una serie de cadenas de poliestireno "vivas" ("livins"), teniendo cada cadena un átomo de litio en un extremo de la misma, y presentando estas cadenas un peso molecular relativamente elevado. Cuando se añade el segundo iniciador y el estireno, se forman nuevas cadenas que se terminan cada una por un átomo de litio y que no llegan a una longitud tan importante como la de las cadenas que resultan de la primera adición. De este modo existe una mezcla de cadenas largas resultantes de la primera adición y de cadenas cortas resultantes de la segunda adición. Cuando se introduce el dieno este se añade al final de cada una de estas cadenas al lado del átomo de litio. De este modo la columna que lleva el encabezamiento Relación S/D Porción de Peso Molecular

- [Elevado se refiere a la realización ponderal entre estire-
no y dieno en las cadenas resultantes de la polimerización
del dieno en los extremos de las cadenas de poliestireno
formados por la primera adición de monómero. La columna ti-
5 tulada "Relación entre Bloques de Poliestireno Elevado/Ba-
jo" se refiere simplemente a la relación entre el peso mo-
lecular promedio calculado en número de los bloques de po-
liestireno de la porción de peso molecular elevado de las
cadenas formadas por la primera adición de iniciador, y el
10 peso molecular promedio calculado en número de los bloques
de poliestireno de las cadenas formadas por la segunda
adición de iniciador. Hay que notar que todos estos valo-
res se refieren a las cadenas de polímero antes de la co-
pulación destinada a formar el producto final.

15 Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modifica-
ciones y las cuestiones de forma, dispositivos y maquinas
utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomar-
se como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos
20 que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente
las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obten-
ción de los oportunos Certificados de Adición complementa-
rios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo suce-
25 sivo pudiera aconsejar la práctica.

30 [~~_____~~]

REIVINDICACIONES :

1). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso dienico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza que comprende: (a) la introducción de una primera porción de monómero aromático monovinil-sustituído en una zona de reacción; (b) la introducción de una primera porción de un iniciador de polimerización en dicha zona de reacción y polimerización de dicha primera porción de dicho compuesto aromático monovinil-sustituído; (c) a continuación la introducción de una segunda porción de un monómero aromático monovinil-sustituído en dicha zona de reacción, estando la relación en peso entre dicho monómero aromático monovinil-sustituído de dicha primera porción y el monómero aromático monovinil-sustituído de dicha segunda porción incluida en la gama de 1:1 á 2:1; (d) la introducción de una segunda porción de dicho iniciador en dicha zona de reacción y polimerización de dicha segunda porción de dicho compuesto aromático monovinil-sustituído; (e) la introducción de, por lo menos, un dieno conjugado en dicha zona de reacción y copolimerización por lo menos el mencionado dieno conjugado con el polímero ya formado; y (f) la introducción de un agente copulante polifuncional en dicha zona de reacción, copulando así las cadenas de copolímero previamente formadas; estando la cantidad total de monómero aromático monovinil copolimerizado incluida entre 71 y 81% del peso total de comonómeros copolimerizados, caracterizándose dicho procedimiento porque se introduce dicha primera porción de iniciador en una cantidad incluida en la gama de 2,0 á 2,7 milimoles por mol de dicho monómero en

mc

- [la mencionada primera porción, y porque se introduce dicha segunda porción de iniciador en una cantidad incluida en la gama de 3 á 5 milimoles por mol de dicho monómero en dicha segunda porción.]

5 2). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso diénico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho monómero aromático monovinil-sustituído es estireno.

10 3). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso diénico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque dicho dieno conjugado se elige entre 1,3-butadieno, isopreno y mezclas de los mismo.

15 4). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso dienico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 3) caracterizado porque dicha relación ponderal entre el monómero aromático monovinil-sustituído de dicha primera porción y el monómero aromático de dicha segunda porción está incluida en la gama de 1:1,5 á 1,9:1.

20 5). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso dienico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de dicho monómero aromático monovinil copolimerizado está incluida en la gama de 75 á 77% del peso total de los comonómeros copolimerizados.

30

m (e)

6). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso dienico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
5 que dicha primera porción de iniciador se introduce en una cantidad incluida en la gama de 2,14 á 2,57 milimoles por mol de monómero aromático monovinil y dicha segunda por-
ción se introduce en una cantidad incluida en la gama de
10 3,66 á 4,93 milimoles por mol de monómero aromático mono-
vinil.

7). Procedimiento mejorado para la obtención de un copolímero resinoso dienico copulado de notable resistencia a la flexión y elevada dureza, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-
15 que dicho agente copulante es un aceite de soja epoxidado que contiene aproximadamente 4 grupos epoxi en peso de la fórmula.

8). "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO RESINOSO DIENICO COPULADO DE NOTABLE RESISTENCIA A LA FLEXION Y ELEVADA DUREZA".
20

Todo según queda expuesto en la presente Memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 22 de Junio de 1.977.

P.A.

Modesto P. P.
P. P.

30
mte