

14 MAR. 1978

| | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NUMERO | 12 | A1 |
| | | | 460523 | | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |
| | | | 8 JULIO 1.977 | | |



CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|---------|----------------|----|------------------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| | 31 | NUMERO | | | |
| | | 704.589 | 12 Julio 1.976 | | EE.UU. de Norteamerica |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C08G | | |

| | |
|----|---|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO RESINOSO TERMICAMENTE ESTABLE DE ESTIRENO, 1,3-BUTADIENO E ISOPRENO". |

| | |
|----|-----------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | PHILLIPS PETROLEUM COMPANY. |

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

| | |
|----|--|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Lawrence M. Fodor. Alonzo G. Kitchen. |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros resinosos en bloque térmicamente estables.

Los polímeros resinosos en bloque de estireno y dienos conjugados se conocen desde hace algún tiempo y se utilizan comercialmente en una amplia variedad de aplicaciones. Se ha comprobado que estos polímeros son útiles en varias aplicaciones incluyendo moldeo por inyección, por extrusión y otros. La porción de dieno conjugado de estos polímeros resinosos de estireno/dieno conocidos, aunque contribuyendo a las propiedades generales de los polímeros tales como su resistencia a los impactos, tiende a hacer que los polímeros sean propensos a inestabilidad térmica. Se ha comprobado que tanto los copolímeros de estireno/butadieno como los copolímeros de estireno/isopreno presentan inestabilidad térmica. Por tanto, esto limita su utilidad en las aplicaciones que requieren someterlos a temperaturas elevadas.

El objeto de la presente invención consiste en proveer un polímero resinoso en bloque de estireno/dieno conjugado térmicamente estable.

Según la invención, un termopolímero resinoso en bloque térmicamente estable se forma polimerizando en primer lugar el estireno para formar un segmento de bloque resinoso, formando a continuación un bloque de isopreno y 1,3-butadieno polimerizados secuencialmente y, finalmente, copulando las cadenas de polímero resultantes con un agente de copulación polifuncional.

En los dibujos que se acompañan:

La figura 1), es un gráfico que representa la

- [inestabilidad térmica a temperaturas elevadas de dos tipos
de polímeros resinosos en bloque.]

En dicha figura se muestran las curvas de fluidez de moldeo en espiral típicas para copolímeros en bloque copulados. Con antioxidantes: TNPP, 1,5 partes/100 partes de monómero; BHT, 0,5 partes/100 partes de monómero.

(1) Escala de fluidez de moldeo en espiral; (2) turbiedad; (3) Operación 4, Ejemplo II; (4) Operación 1, Ejemplo I; (5) Número de "shots".

La figura 2), es un gráfico que permite comparar la estabilidad térmica de los terpolímeros producidos de acuerdo con la invención utilizando la adición progresiva de isopreno y butadieno con los terpolímeros que tienen un bloque aleatorio del tipo de isopreno-butadieno parecido al caucho y con un polímero que no contiene isopreno.

En esta figura se muestran las curvas de estabilidad de fluidez de moldeo en espiral de los polímeros con secuencias de bloque variable, donde (6) es una escala de fluidez de moldeo en espiral a 450F indicándose (8) sin turbiedad; (9) bloques STY-ISO-BD y STY-BD-ISO (5 partes de isopreno/100 partes de monómero); (10) Operaciones 5,6; (10a) bloques aleatorios de STY y BD-ISO; (11) operación 4 (5 partes de isopreno/100 partes monómero); (12) turbiedad; (13) bloques STY-BD; (14) sin isopreno; (15) Operación 1; (16) número de "shots".

La figura 3), es un gráfico que representa el efecto de la variación de la relación entre isopreno y butadieno.

30 [En esta figura se muestra un efecto de la concen]

tracción de isopreno sobre la estabilidad de fluidez espiral. Con antioxidantes: 1,5 partes/100 partes de monómero, secuencia de bloques antes de la copulación: STY-BD-ISO, donde (17) es una escala de fluidez de moldeo en espiral, a 450F; (18) 10 partes de isopreno/100 partes de monómero; (19) operación 8; (20) 5 partes de isopreno/100 partes de monómero; (21) operación 9; (22) turbiedad; (23) operación 10; (24) 2 partes de isopreno; (25) operación 7; (26) control (sin isopreno); (27) número de "shots".

La figura 4), es una figura similar a la figura 3), que representa el efecto de la variación de la relación de isopreno en los terpolímeros en los cuales el bloque estireno es producido mediante adición secuencial de un monómero y de iniciador.

En esta figura se muestra el efecto de la concentración de isopreno sobre la estabilidad de fluidez de moldeo en espiral. Con oxidantes: 1,5 partes de TNPP/100 partes monómero; 0,5 partes de BHT/100 partes de monómero y secuencia de bloques antes de copulación: STY-BD-ISO, donde (28) es una escala de fluidez de moldeo en espiral a 500F; (29) turbiedad; (30) 5 partes de isopreno/100 partes monómero; (31) operación 8; (32) 2 partes de isopreno; (33) operación 6; (34) sin isopreno; (35) operación 2; (36) número de "shots".

La invención pues, se refiere a polímeros resinosos en bloque que incluyen estireno, isopreno y 1,3-butadieno polimerizados, preparados mediante un procedimiento de solución por contacto con iniciadores organolíticos, tales como el n-butilitio. Los productos terminados a base de litio se copulan a continuación por medio de agentes de

tratamiento polifuncionales para obtener los productos finales que se recuperan a continuación de manera convencional. En términos generales, la invención es aplicable tanto a polímeros en bloque producidos por una sola adición de polímeros de estireno como a los polímeros en bloque producidos por adiciones múltiples de monómero de estireno y de iniciador. La producción de estos polímeros se describe de manera general en la Patente de los Estados Unidos, número 3.821.383 a nombre de Zelinski y socios, que se cita aquí a título de referencia, quedando entendido que la invención se aplica sólo a aquellos polímeros incluidos en el ámbito general de la Patente a nombre de Zelinski y Socios que son resinosos. Para que sean resinosos los polímeros según la invención deben estar constituidos principalmente por estireno. Generalmente, el contenido de estireno estará incluido entre 70 y 95% en peso, basándose en el peso total de estireno, butadieno e isopreno. Se prefiere un contenido de estireno de aproximadamente 74-78% en peso. La preparación de los polímeros resinosos en bloque preparados mediante adición múltiple de estireno y de iniciador, se describe particularmente en la patente de los Estados Unidos número 3.639.517, a nombre de Kitchen y Socios, que se cita también aquí a título de referencia.

La presente invención consiste en una mejora introducida en los descubrimientos generales de dichas patentes a nombre de Zelinski y Socios y a nombre de Kitchen y Socios, por medio de la cual, con los monómeros particulares estireno, isopreno y 1,3-butadieno, se produce un polímero más estable térmicamente gracias a la polimerización del segmento cauchutoso de las cadenas de polímero a partir

del isopreno y del butadieno que se añaden secuencialmente es decir que se añade el isopreno después de que el butadieno ha sido polimerizado sustancialmente, o viceversa.

La invención es aplicable a los terpolímeros producidos tanto por una sola adición de estireno y de iniciador, como por adiciones múltiples de estireno e iniciador como se ha indicado más arriba. Por tanto, antes de la copulación, el terpolímero puede ser descrito en forma codificada de la siguiente forma: S-D₁-D₂, en la cual S se refiere al bloque poliestireno (preparado bien por una sola adición de estireno y de iniciador de monómero o por una adición múltiple de estireno e iniciador), y en la cual D₁ y D₂ son diferentes y están constituidos por butadieno e isopreno polimerizados. Más preferentemente, el isopreno se introduce y se polimeriza antes de añadir y polimerizar el butadieno. No se añade iniciador suplementario al isopreno o al butadieno.

Una indicación de la inestabilidad térmica es el cambio de la fluidez en estado de fusión. En esta prueba se somete el polímero a una temperatura especificada durante un periodo de tiempo dado, determinándose la fluidez en estado de fusión antes y después. De manera ideal, el polímero presenta un cambio muy reducido de fluidez en estado de fusión, ya que la degradación que produce una reducción de la fluidez en estado de fusión o descomposición o el cracking térmico del polímero que dá lugar a un incremento de la fluidez en estado de fusión, indican un polímero no adecuado para tratamientos a temperaturas elevadas. Ambas reacciones pueden producirse simultáneamente, y la reacción predominante determina si la resina fundida pre-

- sentara una fluidez más elevada o más reducida. Otra prueba importante para determinar la estabilidad térmica es la prueba de moldeo en espiral, en la cual una serie de probetas en forma de espiral se moldean a una temperatura de cilindro dada, manteniéndose constantes las demás condiciones de tratamiento. El cambio de la longitud medida de cada espiral en una serie dada de "shots" consecutivos realizados a partir de cada resina, indica claramente una medición de la estabilidad térmica de la muestra. Se entiende por "shot" el peso de material de plástico fundido que se inyecta o introduce en el molde en cada operación realizada por una máquina de moldeo. Un cambio reducido o nulo de la longitud con un calentamiento prolongado, indica una resina estable. Una reducción de la longitud de la espiral en la serie indica una reducción de la fluidez en estado de fusión debida a la degradación, es decir que la viscosidad en estado de fusión aumenta con un calentamiento prolongado. Inversamente, un incremento de la longitud de la espiral de una serie, indica una degradación de la resina, es decir que la viscosidad en estado de fusión disminuye con un calentamiento prolongado.

La aparición de una turbiedad en la espiral de una serie dada, constituye también una indicación de la estabilidad térmica. Una resina inestable presenta en una serie la formación de una turbiedad más rápidamente que una resina más estable. La aparición de la turbiedad se produce generalmente antes del cambio de pendiente en una curva que representa la longitud de la espiral en función del número de "shots". La formación de turbiedad en ciertas aplicaciones de las resinas a los embalajes constituye

un inconveniente importante.

La máquina de moldeo por inyección utilizada para efectuar la prueba de moldeo en espiral en los ejemplos que se dan a continuación es una "New Britain 75B Inyección Molder", con una boquilla anti-retorno, y una tobera del tipo de aguja accionada por presión. La temperatura del molde era de 38°C. (100°F), la velocidad de la rosca era de 104 rpm., se utilizó la máxima velocidad de inyección, la presión de inyección era de 124,1 MPa (18.000 libras/pulg.2), el tiempo de permanencia ha sido de 10 segundos, el tiempo de enfriamiento de 20 segundos y la duración total del ciclo de 33 segundos.

Se estima que los resultados de la prueba de fluidez por moldeo en espiral puede facilitar una indicación de la estabilidad térmica de una resina mas precisa que los resultados de la prueba de cambio de fluidez en estado de fusión. En esta prueba, se efectúa un calentamiento prolongado, así como un trabajo mecánico, en lugar de las condiciones menos severas utilizadas para determinar los cambios de fluidez en estado de fusión por medio de un indicador de fusión.

E J E M P L O I

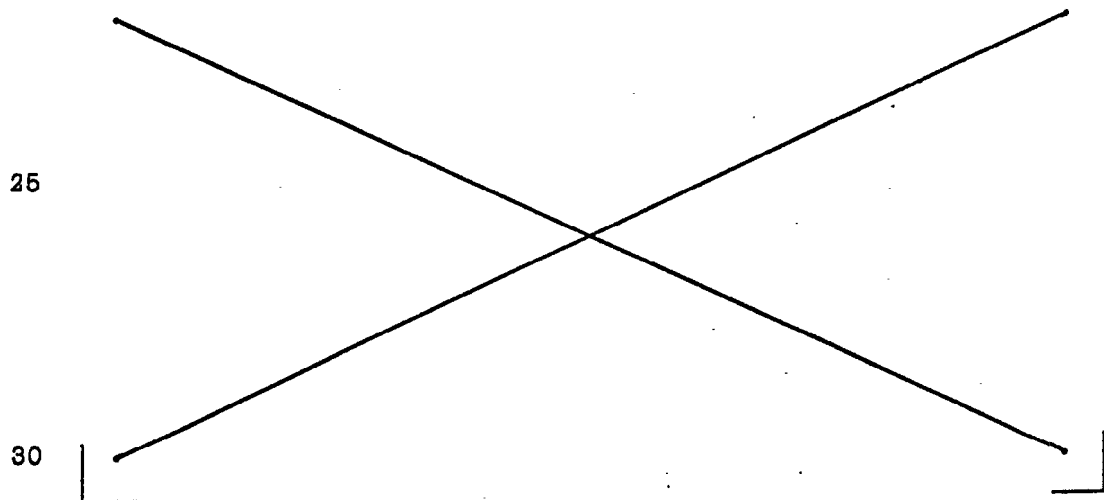
Este Ejemplo describe un polímero preparado utilizando una sola adición de estireno e iniciador. Estos polímeros resinosos en bloque de estireno y dieno/s conjugado/s, que tienen una relación ponderal entre estireno y dieno/s conjugado/s de 76 á 24, se prepararon en un reactor de 0,019 m³ (5 galones) provisto de agitador, de acuerdo con el siguiente orden de introducción de los elementos:

Ciclohexano conteniendo 0,025 partes por cien partes de monómero THF (tetrahidrofurano).
Estireno, primera porción.
n-Butillitio, aprox. 10% en peso de solución en
5 ciclohexano.
Estireno, segunda porción.
Estireno, tercera porción.
Dieno uno (1,3-butadieno o isopreno o mezcla de estos).
10 Dieno dos, si se utiliza (isopreno o 1,3-butadieno).
Aceite de soja epoxidada en ciclohexano (0,50 g. de aceite/cm³ de solvente).
Agua, 0,2 parte por cien partes de monómero.
15 CO₂, 0,1 parte por cien partes de monómero.
Solución antioxidante, 2% en peso de antioxidante en ciclohexano.
Aproximadamente el 93% en peso del ciclohexano total utilizado, conteniendo 0,025 partes en peso de tetra
20 hidrofurano (THF) por 100 partes en peso de monómero, se precalentó a 38°C aproximadamente (100°F) y se introdujo en el reactor. El resto del ciclohexano se gastó como diluyente o líquido de lavado para las porciones de monómeros
añadidas a continuación al reactor. Aunque es posible añadir
25 de una vez todo el estireno, si se dispone de una capacidad de enfriamiento suficiente para controlar el calor liberado durante la polimerización, se prefiere actualmente añadirlo en tres porciones aproximadamente iguales. Esta
operación puede considerarse como una sola adición, ya
30 que no se añade ningún iniciador suplementario. Esta opera

- [ción puede preferentemente considerarse como la simple
adición de una sola cantidad de estireno lentamente. Por
tanto, el calor liberado durante la polimerización, pue-
de ser controlado más fácilmente y es posible limitar la
5 temperatura de cresta resultando de cada adición a un
valor inferior aproximado a 82°C (180°F) que ha sido com-
probado como adecuado en este proceso. Después de introdu-
cir el ciclohexano, se añadió al reactor la primera por-
ción de estireno y, a continuación toda la solución de
10 iniciador n-butillitio representado aproximadamente 0,10
parte por 100 partes de monómero. A continuación, se aña-
dieron las segunda y tercera porciones de estireno. Se
dejó que cada una de las tres porciones polimerizara du-
rante aproximadamente 10-20 minutos antes de añadir la si-
15 guiente carga de monómero. La temperatura de cresta media
de cada operación ha sido de 75°C (160°F). El dieno se in-
trodujo de una sola vez en el caso de los polímeros conte-
niendo un solo bloque de butadieno o un solo bloque de iso-
preno, o un bloque aleatorio de butadieno-isopreno. Cada
20 uno de los dienos se introdujo por separado, de una sola
vez, en el caso de los polímeros conteniendo más de un
bloque de dieno de acuerdo con la invención. El tiempo de
polimerización total del dieno (o de los dienos) se elevó
a aproximadamente 20-40 minutos según si se añadió en una
25 porción o en dos porciones. Las temperaturas de cresta al-
canzadas durante la polimerización del dieno, fueron, en
término medio, de 101°C (214°F), aproximadamente. Después
de la polimerización de la carga de dieno y mientras la
solución de polímero estaba todavía a 101°C (214°F), se
30 [añadió una solución de aceite de soja epoxidada, represen-

- [tando 0,5 parte por cien partes de monómero, y se dejó que
reaccionara durante 20 minutos aproximadamente para copu-
lar las cadenas de polímero. El contenido de sólidos en el
reactor era del orden de 30-35% en este momento. Aproxima-
5 damente el aceite de soja epoxidado presentaba un peso mo-
lecular de 1.000 y contenía 4 grupos epoxi por peso de fór-
mula. Después de la reacción de copulación, se puso en con-
tacto la solución de polímero con 0,2 parte de agua por
cien partes de monómero y aproximadamente 0,1 parte de CO₂
10 por cada cien partes de monómero aproximadamente durante
unos 10 minutos, mientras se encontraba todavía a la tempe-
ratura de copulación. A continuación se añadió al reactor
la solución de antioxidante, mezclándola con su contenido.
Se recuperó la resina calentando aproximadamente el conte-
15 nido hasta 157-166°C (315-330°F) y evaporando el solvente.

Una descripción de las cantidades de iniciador y
de monómeros utilizados, la secuencia de bloques para cada
resina preparada, la fluidez en estado de fusión de las
resinas, los resultados de cambio de fluidez en estado de
20 fusión, y los resultados de las pruebas de fluidez por
moldeo en espiral, se presentan en la Tabla I.



Estabilidad térmica de los Polímeros de Estireno-Dieno con Concentración de Isopreno Variable

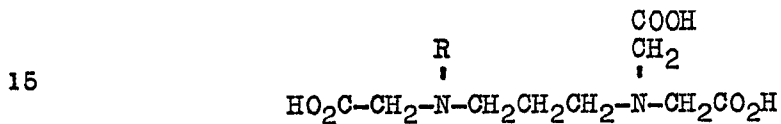
Todos los Polímeros contienen 76 partes de Estireno por cien partes de Monómero

| Operación. No. | Partes de NBL 100 partes de monómero | Estireno g | Butadieno Partes/ 100 partes de monómero | Isopreno Partes/ 100 partes de monómero | Secuencia l) de bloques de copulación | Fluidez de la resina en estado de fusión | % cambio en fluidez a 230°C | Estabilidad de fluidez de molde en espiral No "shots" de as | Observaciones | |
|----------------|--------------------------------------|------------|--|---|---------------------------------------|--|-----------------------------|---|---------------|---------------------------------------|
| | | | | | | | | | | Fluidez en estado de defusión a 230°C |
| 1 | 0,114 | 2280 | 720 | 24 | S-B | 5,1 | + 0,5 | >30 | 18 | Control A2) |
| 2 | 0,08 | 1900 | 0 | 600 | S-I | 4,7 | +81,0 | >30 | >30 | Control A |
| 3 | 0,116 | 1900 | 360 | 14,4 | S-B/I aleatorio | 3,8 | +13,0 | >30 | 27 | Control A |
| 4 | 0,116 | 1900 | 480 | 19,2 | S-B/I aleatorio | 4,9 | + 1,5 | >30 | 15 | Control A |
| 5 | 0,117 | 2280 | 570 | 19,0 | S-B-I | 7,2 | +19,5 | >30 | >30 | Inversión A |
| 6 | 0,117 | 2280 | 570 | 19,0 | S-I-B | 6,9 | + 6,6 | >30 | >30 | Inversión A3) |
| 7 | 0,114 | 1900 | 600 | 24 | S-B | 4,9 | -24,0 | 12 | 5 | control B |
| 8 | 0,117 | 2280 | 420 | 14 | S-B-I | 6,4 | +22,0 | >30 | >30 | Inversión B |
| 9 | 0,117 | 2280 | 570 | 19 | S-B-I | 6,1 | +14,0 | >30 | 20 | Inversión B |
| 10 | 0,117 | 2280 | 660 | 22 | S-B-I | 4,8 | - 5,0 | 21 | 7 | Inversión B |
| 11 | 0,10 | 2280 | 570 | 19 | S-I-B | 5,7 | + 4,5 | nd4) | 19 | Inversión B |
| 12 | 0,115 | 2280 | 570 | 19 | S-I-B | 8,8 | +10,1 | nd | 28 | Inversión B |

- 1) S = Estireno, B = Butadieno, I = Isopreno.
- 2) 1,5 parte de TNPP por cien partes de monómero, 0,5 parte de BHT por cien partes de monómero.
- 3) 1,5 parte de Gellrol por cien partes de monómero.
- 4) nd = no terminado.

Nota: TNPP = Tri(nonilfenil)fosfita.
 BHT = 2,6-di-t-butil-4-metilfenol.

Unas muestras de los resultados de la prueba de fluidez por moldeo en espiral, se representan igualmente en la figura 1) para las resinas de control estabilizadas con 1,5 partes de tri(nonilfenil)fosfito (TNPP) por cien partes de monómero, y 0,5 parte de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) por cien partes de monómero, mientras que en la figura 2) se representan unos resultados de prueba relacionados con resinas según la invención, estabilizadas de la misma manera, y en la figura 3) se representan unos resultados de prueba relacionados con resinas según la invención, estabilizadas con 1,5 parte de antioxidante Geltrol por cien partes de monómero. El Geltrol es una glicina que tiene la siguiente fórmula:



en la cual, R es bien un grupo alquilo C₁₄, un grupo alquilo C₁₆, o un grupo alquilo C₁₈. A título de ejemplo puede indicarse la diglicina de N-octadecil-N'-(carboximetil)-trimetileno. Estos compuestos se describen en el Federal Register 121.2566, del 20 de Diciembre de 1969, 34 F.R. 19972, subcapítulo F - Aditivos Alimenticios - Páginas 62 y 62.I, respectivamente. Mientras que se ha utilizado 1,5 parte por cien partes de monómero en los ejemplos, conjuntamente con aproximadamente 0,5 parte de BHT por cien partes de monómero, también puede utilizarse este estabilizador simultáneamente con un fenol esteáricamente retardado y un fosforo orgánico. En estos casos, la glicina estará presente en una cantidad incluida en la gama de 1 á 50% y preferentemente de 25 á 37% en peso, basándose en el peso

del fosfito. La cantidad total de fosfito y de glicina en el polímero estará incluida en la gama de 0,2 á 5% y preferentemente de 0,5 á 2% en peso de esta mezcla, basándose en el peso del polímero. El fenil estará presente en una cantidad incluida en la gama de 0,05 á 5% y preferentemente de 0,1 á 1% en peso, basándose en el peso del polímero.

Los datos de la Tabla I indican las propiedades del copolímero en bloque de estireno-butadieno de las operaciones de control 1 y 7. El copolímero en bloque de estireno-isopreno de la operación 2, indica que las resinas de este tipo se degradan rápidamente cuando se someten a una temperatura elevada durante un tiempo prolongado, lo que no resulta conveniente. Sin embargo, los resultados de las pruebas de fluidez de moldeo en espiral basadas en la ausencia de desarrollo de turbiedad son excelentes.

Una comparación de las resinas de la invención dotadas de sistemas de estabilizadores similares, Operaciones 5 y 6, con bloques de isopreno y butadieno polimerizados, sugiere que estos bloques, a la vista de los excelentes resultados obtenidos, presentan una mayor estabilidad de fluidez por moldeo en espiral que los bloques de butadieno-isopreno aleatorios indicados en las operaciones 3 y 4. La figura 2) representa claramente las ventajas de la adición secuencial separada del isopreno y del butadieno, en lugar de introducir los dienos en mezcla para obtener un bloque cauchotoso aleatorio.

Utilizando otro sistema de estabilizador, las operaciones de la invención 8, 9, 11 y 12 indican que los polímeros conteniendo bloques de isopreno y butadieno pre-

— [sentan una estabilidad superior a los de la resina de control, operación 7. La operación 10 presenta, igualmente, una mejor estabilidad que la resina de control, aunque el grado de mejora es inferior al de algunas de las operaciones según la invención.

5 Las curvas de la figura 1) se refieren sólomente a las resinas de control no modificadas. Indican que un calor prolongado, así como una temperatura creciente producen una reducción de la longitud de la espiral moldeada cuando aumenta el tiempo de permanencia en la máquina de inyección. En otras palabras, parece que se produce una degradación que aumenta la viscosidad en estado de fusión de las resinas sometidas a la prueba con una reducción correspondiente de la cantidad de materia fundida que se inyecta con una presión de inyección constante. Las resinas producidas utilizando adiciones múltiples de estireno e iniciador, son más estables térmicamente y fluyen más fácilmente que las resinas obtenidas con una sola adición de estireno e iniciador en una prueba de fluidez en estado de fusión similar.

10 15 20 Las curvas de las figuras 2) y 3) ilustran claramente el hecho de que las resinas según la invención son más estables térmicamente que la resina de control, tanto desde el punto de vista de la formación de la turbiedad como de una menor reducción de la longitud de la espiral moldeada cuando el tiempo de permanencia aumenta en la máquina.

25 30 El examen de las curvas de la figura 2) indica que, con una concentración de isopreno dada (5 partes por cien partes de monómero), en el segmento de dieno polimeri

zado, una disposición en bloque de isopreno/butadieno, facilita una mayor estabilidad térmica que un bloque de isopreno/butadieno aleatorio.

El examen de las curvas de la figura 3) demuestra que una concentración de isopreno de sólo dos partes por cien partes de monómero en una disposición en bloque proporciona una cierta mejora de la estabilidad térmica en comparación con la resina de control no modificada. Con una concentración de isopreno de 10 partes por cien partes de monómero en una disposición en bloque (operación 8) los resultados indican una pequeña reducción inicial de la longitud de la espiral moldeada y que la degradación empieza a predominar mientras que la longitud de la espiral moldeada empieza a disminuir lentamente. Los resultados de la figura 3) sugieren que la concentración de isopreno debe estar comprendida aproximadamente entre dos partes a 15 partes por cien partes de monómero, y preferentemente comprendida entre 5 y 15 partes por cien partes de monómero, basándose en la prueba de moldeo en espiral. Para aplicaciones en las cuales la prueba de fluidez en estado de fusión es un indicador más interesante, se utilizarán concentraciones de aproximadamente 2-15 y preferentemente 2-10 partes por cien partes de monómero.

E J E M P L O II

Unos copolímeros resinosos radiales polimodales en bloque (KRO3) de estireno y dieno/s conjugado/s teniendo una relación ponderal entre estireno y dieno/s conjugado/s de 76 á 24, se prepararon en un reactor provisto de agitador de 19 litros (5 galones) de acuerdo con el siguiente orden de carga:

- [Ciclohexano, conteniendo 0,025 parte de THF por cien partes de monómero.]
- Estireno, primera porción.
- Solución de n-Butillitio en ciclohexano, generalmente
- 5 10% en peso aproximadamente.
- Estireno, segunda porción.
- Solución de n-Butillitio, segunda porción.
- Estireno, tercera porción.
- Dieno uno (1,3-butadieno cisopreno).
- 10 Dieno dos, en caso de utilizarlo (isopreno o 1,3-butadieno).
- Aceite de soja epoxidada en ciclohexano (0,50 g de aceite/cm³ de solvente).
- Agua 0,2 parte por cien partes de monómero.
- 15 CO₂, 0,1 parte por cien partes de monómero.
- Solución antioxidante, como en el Ejemplo I.

Excepto en la utilización de dos porciones de iniciador, cada una con una parte de estireno (es decir, adición múltiple verdadera del estireno), se efectuaron la

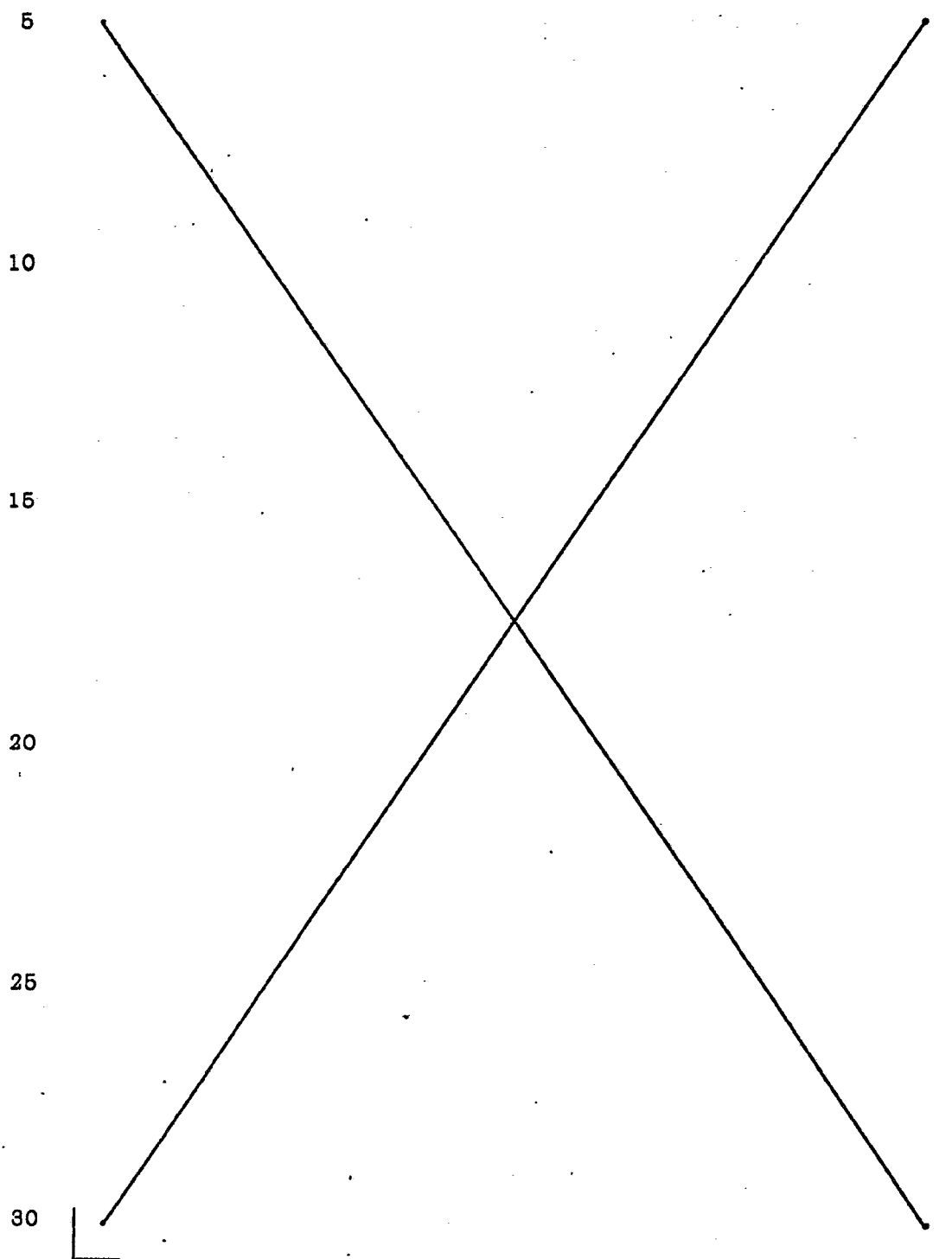
20 polimerización, así como los tratamientos con agua y CO₂, de la misma manera que en el Ejemplo I. A continuación, el contenido se calentó aproximadamente hasta 163-168°C (325-335°F) y se recuperó la resina evaporando el solvente.

25 Una descripción de las cantidades de iniciador y monómeros utilizados, la secuencia de bloques de cada resina preparada, la fluidez en estado de fusión de las resinas, los resultados de las pruebas de cambio de fluidez en estado de fusión y los resultados de las pruebas de fluidez por moldeo en espiral, se indican en la siguiente Ta-

30 []

- bla II.

Además, se ilustran en la figura 4) unas muestras de resultados de las pruebas de fluidez por moldeo en espiral.



Estabilidad térmica de los copolímeros polimodales en bloques radiales de estireno con concentración de isopreno variable

Todos los polímeros contienen 76 partes de estireno por cien partes de monómero

| Opera- ción Nº | Partes de NBL/ 100 par- tes de monómero | | Partes de NBL/ 100 par- tes de monómero | | Esti- reno total | | Butadieno | | Isopreno | | Fluidez de la re- sina en estado de pre- sion 230°C | % cambio en esta- cion 4 | Estabilidad de fluides por moldeo en espiral de aspecto de "whotz" de turbio | Sistema Estabi- lizador | Observa- cio- nes | | |
|----------------------|---|----------------|---|----------------|------------------------|---|--|--|--------------------------------|-------|--|--------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|------------------|------------|
| | Esti- reno peso | % en tes de | Esti- reno peso | % en tes de | Esti- reno total | Butadieno 100 par- tes de monómero | Isopreno 100 par- tes de monómero | Fluidez de la re- sina en estado de pre- sion 230°C | % cambio en esta- cion 4 | | | | | | | | |
| 1 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,110 | 1900 | 600 | 24 | 0 | - | S-B | 3,7 | +11,5 | nd ²⁾ | >30 | nd | A ³⁾ | Control |
| 2 | 69,7 | 0,033 | 30,3 | 0,120 | 2280 | 720 | 24 | 0 | - | S-B | 5,5 | - 0,2 | nd | nd | 7 | A | Control |
| 3 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,130 | 2280 | 720 | 24 | 0 | - | S-B | 5,6 | + 4,6 | nd | 19 | 9 | A | Control |
| 4 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,120 | 2280 | 720 | 24 | 0 | - | S-B | 5,6 | - 4,3 | nd | 12 | 5 | A | Control |
| 5 | 69,7 | 0,032 | 30,3 | 0,115 | 2280 | 720 | 24 | 0 | - | S-B | 3,9 | - 1,9 | >30 | 8 | nd | A | Control |
| 6 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,096 | 2280 | 660 | 22 | 60 | 2 | S-B-I | 4,4 | +15,7 | nd | 22 | 9 | A | Invencción |
| 7 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,115 | 2280 | 660 | 22 | 60 | 2 | S-B-I | 4,0 | +10,4 | >30 | >30 | nd | A | Invencción |
| 8 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,095 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-B-I | 4,8 | +19,2 | nd | >30 | 14 | A | Invencción |
| 9 | 69,7 | 0,035 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-B-I | 6,2 | +21,8 | >30 | >30 | nd | A | Invencción |
| 10 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,115 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-B-I | 7,4 | +21,6 | >30 | >30 | nd | A | Invencción |
| 11 | 69,7 | 0,028 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-I-B | 5,2 | + 5,7 | nd | nd | 9 | A | Invencción |
| 12 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-I-B | 5,7 | + 7,2 | nd | nd | 8 | A | Invencción |
| 13 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,120 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-I-B | 5,5 | + 9,1 | nd | >30 | 10 | A | Invencción |
| 14 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,120 | 2280 | 720 | 24 | 0 | - | S-B | 5,6 | - 5,5 | nd | nd | 5 | BI ⁴⁾ | Control |
| 15 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-B-I | 4,9 | +16,9 | nd | nd | 17 | BI ⁵⁾ | Invencción |
| 16 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-I-B | 4,2 | + 4,8 | nd | nd | 6 | B2 | Invencción |
| 17 | 69,7 | 0,030 | 30,3 | 0,110 | 2280 | 570 | 19 | 150 | 5 | S-I-B | 6,9 | +11,0 | nd | nd | 9 | B2 | Invencción |

1) S - Estireno, B - Butadieno, I - Isopreno.

2) nd - No determinado.

3) 1,5 partes de TNEP por cien partes de monómero, 0,5 parte de BHT por cien partes de monómero.

4) 1,35 partes de Geltrol por cien partes de monómero.

5) 1,5 partes de Geltrol por cien partes de monómero.

Los datos de la Tabla II son algo dispares, ya que una parte de ellos resultan de la preparación y de la comprobación de muestras durante un periodo de más de un año. En algunos casos, es imposible realizar una comparación rigurosa debido a la falta de controles adecuados en un periodo de tiempo determinado. La resina de control de la operación 1 parece fuera de lugar en comparación con controles ulteriores, y ya que ninguna resina del invento ha sido preparada aproximadamente en el mismo tiempo, parece razonable ignorar la operación 1 a la hora de comparar las operaciones de la invención y las operaciones de control.

Sin embargo, las operaciones de control 2 y 3 pueden compararse con las operaciones del invento 6 y 8. Los resultados indican que la resina de la operación 6 del invento, que contiene dos partes de isopreno por cien partes de monómero en un bloque, es algo más favorable que la resina de las operaciones de control basadas en resultados de prueba de fluidez por moldeo en espiral algo mejores. Esto se ilustra más claramente en la figura 4). La resina de la operación 8 según la invención, que contiene 5 partes de isopreno por cien partes de monómero en bloque, presenta una estabilidad térmica nétamente superior a la de la resina de control según se ilustra tanto por los resultados de la figura 4) como por los resultados de la Tabla II.

Una comparación entre la resina de control de la operación 5 y las resinas según la invención de las operaciones 7, 9 y 10 puede, también, realizarse favorablemente.

Los resultados indican claramente la mayor estabilidad tér-

mica de las resinas según la invención.

De manera similar, la resina de control de la operación (4), no es tan estable térmicamente como la resina según el invento de la operación 13.

5 Igualmente, la resina de control de la operación 14 no es tan estable térmicamente como la resina según la invención de la operación 15.

Esta tendencia sugiere que el isopreno, en bloque, puede añadirse en la misma cantidad que la que se menciona en el Ejemplo I.

10 Aunque se mejora la estabilidad térmica de las resinas, cualquiera que sea la secuencia de bloques de dieno, en un modo de realización preferido, el bloque de isopreno precede al bloque de butadieno para permitir una
15 eficacia algo superior de la reacción de copulación.

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

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

30



REIVINDICACIONES :

5 1). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, poniendo en primer lugar en contacto el estireno con un iniciador organolítico en condiciones de polimerización y realizando la polimerización de éstos; copolimerizando a continuación el 1,3-butadieno y el isopreno con el bloque poliestireno formado; y a continuación introduciendo un agente de copulación polifuncional; y copulando los bloques de copolímero así formados, c a r a c t e r i z a d o porque el 1,3-butadieno y el isopreno se añaden y se hacen reaccionar por separado y secuencialmente.

15 2). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho isopreno se añade antes que el butadieno.

20 3). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho butadieno se añade antes que el mencionado isopreno.

25 4). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las reivindicaciones 1) á 3), caracterizado porque dicho estireno se añade en dos o varias veces, agregándose iniciador conjuntamente con cada cantidad de estireno.

30 5). Procedimiento perfeccionado para la prepara-

5 ción de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el isopreno se agrega en una cantidad comprendida en la gama de 1 á 15 partes en peso por cada cien partes en peso de monómero total.

10 6). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según la reivindicación 5), caracterizado porque dicho isopreno se agrega en una cantidad comprendida en la gama de 2 á 5 partes en peso por cada cien partes en peso de monómero total.

15 7). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el estireno está presente en una cantidad comprendida en la gama de 70 á 95% de los monómeros totales.

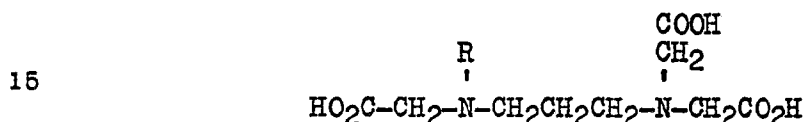
20 8). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque dicho agente de copulación polifuncional es un aceite de soja epoxidada.

25 9). Procedimiento perfeccionado para la preparación de un copolímero resinoso térmicamente estable de estireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque dicho iniciador organolítico es n-butillitio.

30 10). Procedimiento perfeccionado para la prepara-

- [ción de un copolímero resinoso térmicamente estable de es-
tireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las
anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el copo-
límico resultante de dicha introducción de dicho agente de
5 copulación se recupera y se estabiliza con una mezcla de
tri(nonilfenil)fosfito y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol.

11). Procedimiento perfeccionado para la prepara-
ción de un copolímero resinoso térmicamente estable de es-
tireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las
10 reivindicaciones 1) á 9), caracterizado porque el polímero
resultante de la introducción del agente de copulación, se
recupera y se estabiliza con una glicina que tiene la fór-
mula:



en la cual R es un grupo alquilo C₁₄, C₁₆ ó C₁₈.

12). Procedimiento perfeccionado para la prepara-
ción de un copolímero resinoso térmicamente estable de es-
20 tireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las
reivindicaciones 7) á 11), caracterizado porque dicho es-
tireno está presente en una cantidad comprendida entre 74
y 78 partes en peso por cien partes en peso de monómero
total.

25 13). Procedimiento perfeccionado para la prepara-
ción de un copolímero resinoso térmicamente estable de es-
tireno, 1,3-butadieno e isopreno, según cualquiera de las
reivindicaciones 8) á 12), caracterizado porque dicho agen-
te de copulación es aceite de soja epoxidado que incluye
30 [aproximadamente 4 grupos epoxi por peso de fórmula.]

14). "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACIÓN DE UN COPOLÍMERO RESINOSO TÉRMICAMENTE ESTABLE DE ESTIRENO, 1,3-BUTADIENO E ISOPRENO".

5 Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y cuatro hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

MADRID, 8 de Julio de 1.977.

P.A.

Modesto Pablos
P.P.

10

15

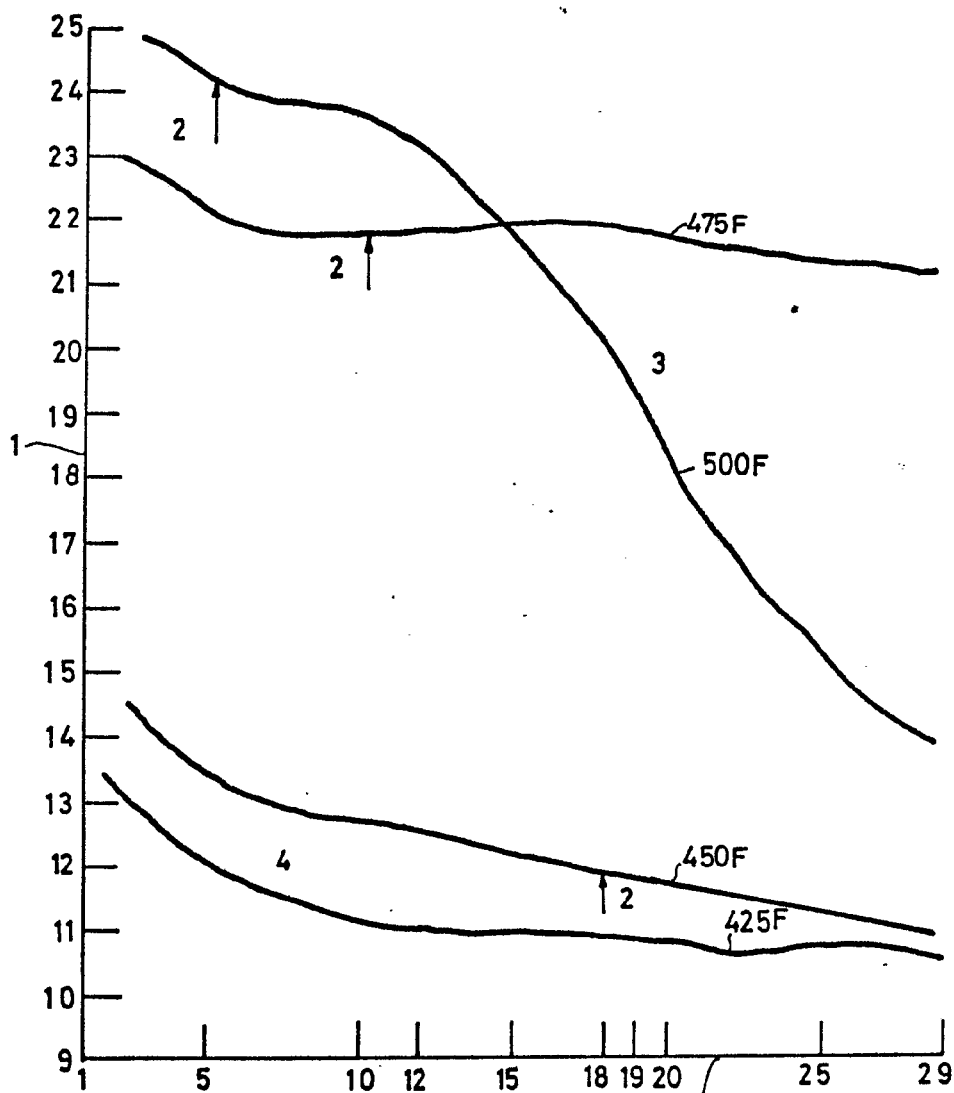
20

25

30

MP

FIG. 1ª

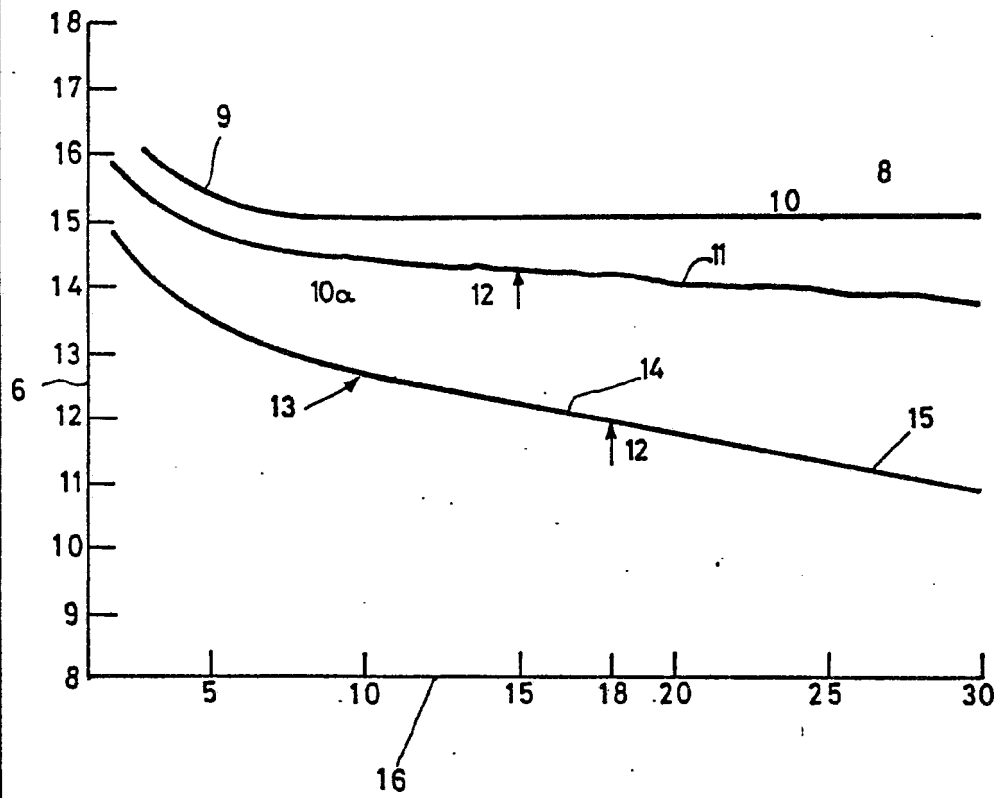


ESCALA VARIABLE

5 Madrid 8 JUL. 1977

Manuel P. R.
P. R.

FIG. 2ª



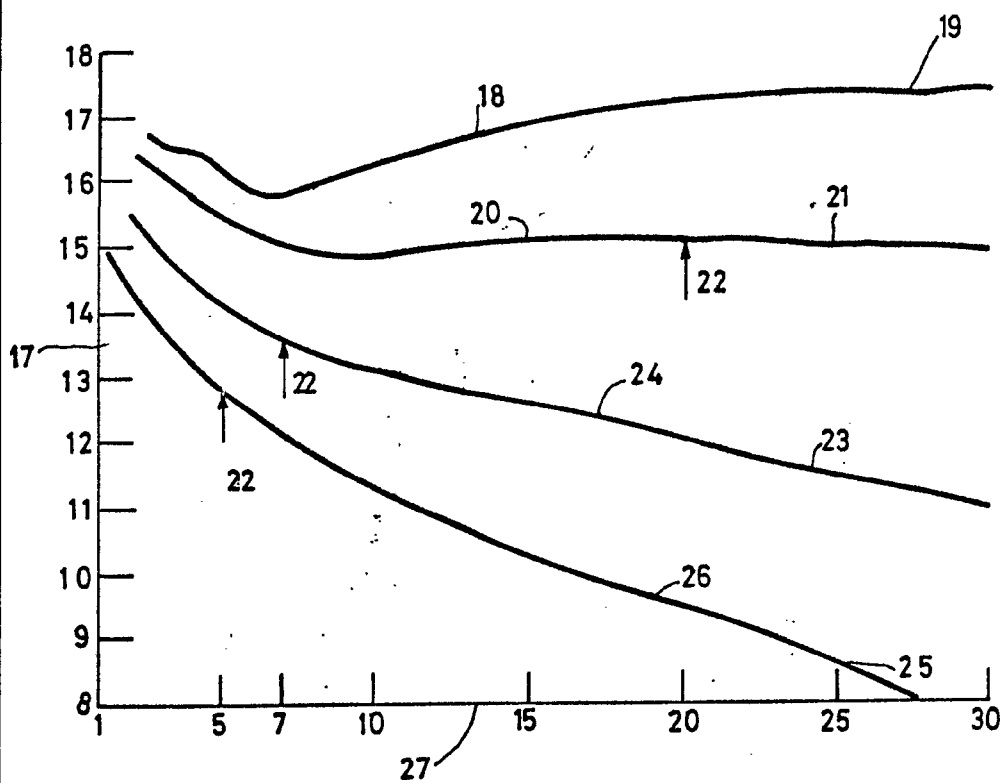
ESCALA VARIABLE

Madrid

8 JUL. 1977

Modesto P...
P. P.

FIG. 3ª



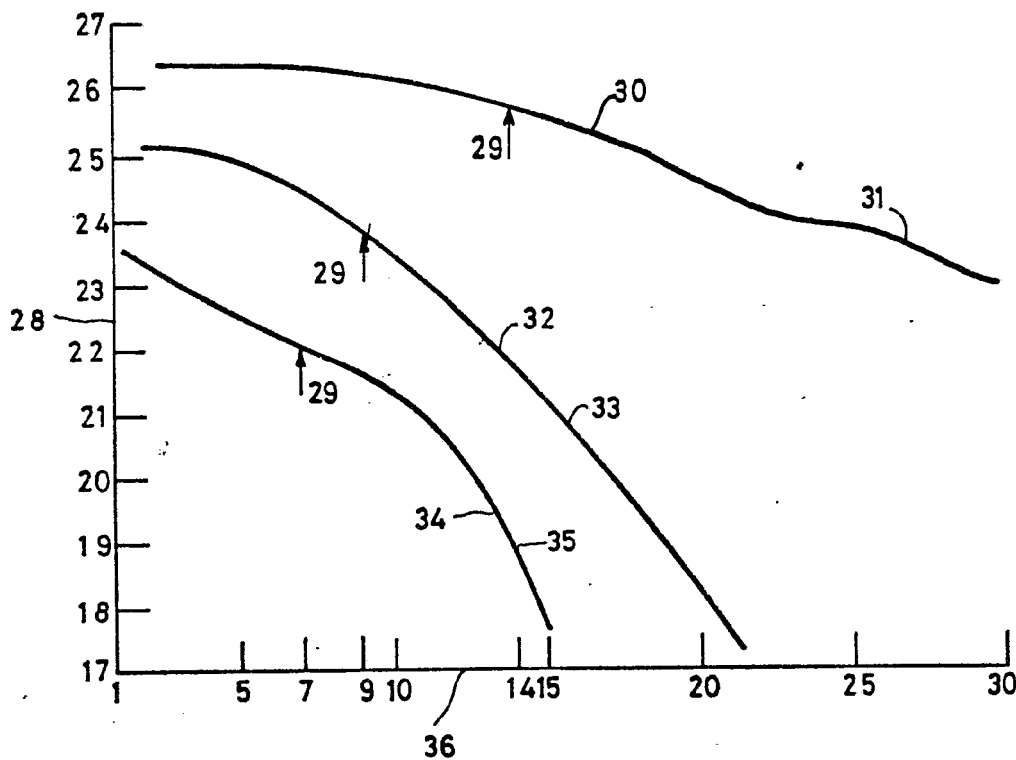
ESCALA VARIABLE

Madrid 8 JUL. 1977

P. F.

M. P. P.
[Signature]

FIG. 4ª



ESCALA VARIABLE

Madrid 8 JUL. 1977

Handwritten signature