

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	(11) 406265	(10) A 1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)	24-1-78	

5 DIC. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
762.598	26-1-77	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 L	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UN COPOLIMERO POR BLOQUES"

(71) SOLICITANTE (S)	(K 4199 SPA)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

(72) INVENTOR (ES)
Glenn Roy HIMES

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.- 67.829)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

lfg

POOR  
QUALITY

5

10

15

La presente invención se refiere a una composición que comprende un copolímero por bloques de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado alifático, un polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, un aceite extensor de caucho, y un material de carga si se requiere.

20

25

Tales composiciones han sido expuestas en la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. Re. 28.236. Son adecuadas para uso en la manufactura de calzado, y han

. 05018

5 resultado ser ventajosas en muchos aspectos, tales como en flexibilidad, aptitud para tratamiento, ausencia de necesidad de vulcanización, y deslizamiento en húmedo. Sin embargo, se han observado desventajas. Los artículos hechos con las composiciones deben estar libres de desestratificación, libres del fenómeno conocido como "piel de elefante" y libres de marcado y ensuciamiento. El término "piel de elefante" se refiere a un problema primordialmente evidente en artículos relativamente gruesos, cuando estos artículos se flexionan. Durante la flexión, la superficie comprimida de tales artículos presenta un aspecto nervado. Además de estos inconvenientes, las composiciones conocidas tienen la importante desventaja de que los componentes para calzado preparados con las composiciones presentan falta de adhesión a la pala del calzado.

10 El objeto de la invención es eliminar las objeciones antes mencionadas.

15 Ahora, según la invención, la composición comprende:

20 a. 100 partes en peso de un copolímero por bloques que tiene al menos dos bloques A polímeros no elastómeros terminales, de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, y al menos un bloque B polímero elastómero intermedio, de un hidrocarburo diénico conjugado alifático, teniendo cada bloque A un peso mole-

25

cular medio de número entre 5.000 y 125.000, teniendo cada bloque B un peso molecular medio de número entre 15.000 y 250.000, y constituyendo los bloques A 8-65% en peso del copolímero por bloques;

- 5      b. 5-125 partes en peso de un polímero de un hidrocarburo monoalquenil- o monoalquenilidén-aromático, producido por polimerización aniónica;
- c. 5-175 partes en peso de un aceite extensor de caucho;
- d. 0-250 partes en peso de un material de carga.

10                    La invención se refiere también a un procedimiento para preparar una composición que comprende un copolímero por bloques de un hidrocarburo monoalquenil- o monoalquenilidén-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado alifático, un polímero de un hidrocarburo monoalquenil- o

15      monoalquenilidén-aromático, un aceite extensor de caucho, y un material de carga, si se requiere.

                    Según la invención, el procedimiento comprende:

- 20      (a) polimerizar un hidrocarburo monoalquenil- o monoalquenilidén-aromático en un hidrocarburo líquido como disolvente, en presencia de un compuesto organomonolítico como iniciador, para formar un polímero vivo del hidrocarburo aromático;
- 25      (b) añadir menos que la cantidad estequiométrica de un agente de terminación requerido para terminar todos

los iones litio, con el fin de formar un homopolímero no vivo del hidrocarburo monoalqueni- o monoalqueni-  
lidén-aromático y un bloque A-Li polímero vivo, donde  
A es un bloque polímero no elastómero del hidrocarburo  
monoalqueni- o monoalqueni-  
lidén-aromático, que  
tiene un peso molecular medio de número entre 5.000 y  
125.000;

(c) continuar la polimerización añadiendo un hidrocarburo  
diénico conjugado alifático, formando un copolímero  
A-B-Li de dos bloques vivo, donde B es un bloque polí-  
mero elastómero del hidrocarburo diénico conjugado  
alifático, que tiene un peso molecular medio de núme-  
ro entre 15.000 y 250.000;

(d) añadir un agente de acoplamiento, al menos una parte  
del cual sea capaz de acoplar por molécula al menos  
dos cadenas polímeras del copolímero vivo por bloques,  
para formar un copolímero por bloques acoplado, en el  
que los bloques A constituyen 8-65% en peso del copo-  
límero por bloques acoplado;

(e) recuperar el copolímero por bloques acoplado y el ho-  
mopolímero no vivo del hidrocarburo monoalqueni- o  
monoalqueni-  
lidén-aromático;

(f) añadir a 100 partes en peso del copolímero por bloques  
acoplado, según se recupera, y a 5-125 partes en peso  
del homopolímero no vivo del hidrocarburo monoalqueni-

o monoalquenilidén-aromático, según se recupera, 5-  
-175 partes en peso de un aceite extensor de caucho y  
0-250 partes en peso de un material de carga.

5 Los copolímeros por bloques en la composición  
según la invención pueden tener una estructura lineal, ra-  
mificada o en forma de estrella. Se prefiere que el copo-  
límero por bloques tenga una estructura radial. Los copo-  
límeros por bloques de la configuración más simple tienen  
10 la estructura poliestireno-poliisopreno-poliestireno y po-  
liestireno-polibutadieno-poliestireno. Un copolímero ra-  
dial por bloques de estireno y un dieno está constituido  
por uno en el que el bloque diénico tiene tres o más rama-  
les, estando conectada la punta de cada ramal a un bloque  
de poliestireno. La estructura lineal y la estructura ra-  
15 dial de los copolímeros por bloques que pueden estar pre-  
sentes en la composición según la invención se puede ex-  
presar por las siguientes fórmulas generales:  $A-(B-A)_n$  y  
 $A-B-(B-A)_{n+1}$ , respectivamente, donde A representa un blo-  
que polímero no elastómero de un hidrocarburo monoalquenil-  
20 -aromático, tal como estireno, ter-butil-estireno y otros  
estirenos alcoholados en el anillo, o un bloque polímero  
no elastómero de un hidrocarburo monoalquenilidén-aromáti-  
co, tal como alfa-metil-estireno, B representa un bloque  
polímero elastómero de un hidrocarburo diénico conjugado  
25 alifático, tal como butadieno e isopreno, y n representa

un número entero comprendido entre 1 y 15.

Los bloques A polímeros no elastómeros del hidrocarburo aromático tienen preferiblemente unos pesos moleculares medios de número entre 15.000 y 100.000. Los bloques B polímeros elastómeros del hidrocarburo diénico conjugado alifático tienen preferiblemente unos pesos moleculares medios de número entre 25.000 y 150.000. Los pesos moleculares medios de número de los bloques A polímeros se determinan por cromatografía de permeación a través de gel, mientras que el contenido de bloques A polímeros se determina por espectroscopía infrarroja del copolímero por bloques acabado. El tanto por ciento en peso de bloques A polímeros terminales en el copolímero por bloques acabado debe estar entre 8 y 65%, preferiblemente entre 30 y 50%, en peso.

Los copolímeros por bloques útiles en las composiciones de la presente invención pueden estar también hidrogenados, ya sea parcialmente (selectivamente o al azar) ya sea completamente. Se pueden emplear condiciones seleccionadas, por ejemplo, para hidrogenar los bloques B polímeros elastómeros intermedios sin modificar de esa forma los bloques A polímeros no elastómeros terminales. Dos ejemplos de polímeros hidrogenados son polivinilciclohexano-poliisopreno hidrogenado-polivinilciclohexano y poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno. Preferiblemente

los bloques A polímeros terminales se caracterizan porque no está reducido por hidrogenación más del 25% de los dobles enlaces aromáticos originales, mientras que los bloques B polímeros intermedios se caracterizan por tener reducido por hidrogenación al menos el 75% de los dobles enlaces alifáticos.

El poliestireno comúnmente empleado en formulaciones de la técnica anterior para calzado se denomina típicamente "poliestireno de calidad cristal". Este poliestireno de calidad cristal de la técnica anterior se produce comercialmente por polimerización por radicales libres, casi exclusivamente. El catalizador empleado en la etapa de polimerización por radicales libres es usualmente un peróxido orgánico. Las composiciones según la presente invención contienen un polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, preparado por polimerización aniónica, que puede ser polimerización en masa (polimerización en ausencia de disolvente) o polimerización en solución (polimerización en presencia de un disolvente).

El método preferido para producir el polímero aniónico del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático es por medio de un procedimiento de polimerización en solución similar al empleado para preparar los copolímeros por bloques de la invención.

Se prefiere en gran manera que el copolímero por bloques y el polímero aniónico del hidrocarburo monoal

5 quenil- o monoalquenilidén-aromático se preparen simultáneamente. Tal método de preparación tiene un cierto número de ventajas. Una de ellas consiste en que los pesos moleculares de los bloques A polímeros no elastómeros terminales del copolímero por bloques y del polímero aniónico del hidrocarburo aromático, son similares. Además, los dos polímeros se recuperan de la solución juntos, y se elimina el problema usual de obtener un mezclado uniforme de ambos polímeros.

10 La primera etapa del procedimiento para preparar simultáneamente el copolímero por bloques y el polímero del hidrocarburo aromático implica polimerizar un hidrocarburo monoalquenil- o monoalquenilidén-aromático en un hidrocarburo líquido como disolvente, en presencia de un  
15 compuesto organomonolítico como iniciador, para formar un polímero vivo del hidrocarburo aromático. El hidrocarburo monoalquenil-aromático es preferiblemente estireno. Otros hidrocarburos monoalquenil-aromáticos útiles son el ter-but  
20 il-estireno y otros estirenos alcohilados en el anillo. Un hidrocarburo monoalquenilidén-aromático útil es el alfa-metil-estireno.

25 El disolvente puede ser un hidrocarburo aromático o nefténico, por ejemplo benceno o ciclohexano, que puede estar modificado por la presencia de un alqueno o alcano, tal como pentenos o pentanos. Entre los ejemplos es

5 pecíficos de disolventes adecuados se incluyen n-pentano, n-hexano, isooctano, ciclohexano, tolueno, benceno y xileno. El compuesto organomonolítico que se usa como iniciador en la primera etapa del procedimiento según la invención está representado por la fórmula  $RLi$ , donde R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, o combinaciones de ellos, conteniendo preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de estos compuestos organomonolíticos etil-litio, n-propil-litio, iso-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, ter-octil-litio, n-decil-litio, n-eicosil-litio, fenil-litio, 2-naftil-litio, 4-butilfenil-litio, 4-tolil-litio, 4-fenilbutil-litio, ciclohexil-litio, 3,5-di-n,heptilciclohexil-litio y 4-ciclopentilbutil-litio. Los compuestos de alcohol-litio se prefieren para uso según la invención, especialmente aquellos en los que el grupo alcoholilo contiene de 3 a 10 átomos de carbono. Un iniciador muy preferido es sec-butil-litio. La concentración del iniciador se puede regular para controlar el peso molecular. Generalmente, la concentración de iniciador está comprendida entre 0,25 y 50 milimoles por 100 gramos de monómero, aunque se pueden usar, si se desea, niveles de iniciador mayores y menores. El nivel de iniciador requerido depende frecuentemente de la solubilidad del iniciador en el disolvente de hidrocarburo.

10

15

20

25

Estas reacciones de polimerización se efectúan usualmente

a una temperatura comprendida entre  $-50$  y  $+150^{\circ}\text{C}$ , y a presiones que sean suficientes para mantener la mezcla de reacción en la fase líquida.

5 En la etapa siguiente se añade a la solución menos que la cantidad estequiométrica de un agente de terminación requerida para eliminar todos los iones litio. Esto tiene como resultado la formación de un homopolímero no vivo del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático y un bloque A-Li polímero vivo, donde A es un bloque polímero no elastómero del hidrocarburo monoalquénil-  
10 o monoalquénilidén-aromático. Los agentes de terminación típicos son agua o un alcohol.

Después, se continúa la polimerización añadiendo un hidrocarburo diénico conjugado alifático para formar un copolímero A-B-Li de dos bloques vivo, donde B es un  
15 bloque polímero elastómero del hidrocarburo diénico conjugado alifático, que es preferiblemente butadieno o isopreno.

En este punto es donde se acopla el polímero vivo.

20 Hay una amplia variedad de agentes de acoplamiento que se pueden emplear. Se puede emplear cualquier agente de acoplamiento polifuncional que contenga al menos dos lugares reactivos. Entre los ejemplos de los tipos de compuestos que se pueden usar se incluyen poliepóxidos, poliisocianatos, polimidinas, polialdehidos, policetonas, po-  
25

5  
10  
15  
20  
25

lianhídridos, poliésteres, polihaluros, polivinil-bencenos y grupos tales como la combinación de grupos epóxido y aldehído, grupos isocianato y haluro. Pueden estar presentes otros diversos sustituyentes que sean inertes en la reacción de tratamiento, tal como radicales hidrocarburo, ilustrados por los grupos alcoholo, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo y alcarilo, y los grupos alcoxilo, ariloxi, alcoholitio, ariltio y amino terciario. Cuando el agente de acoplamiento tiene dos lugares reactivos, tal como el dibromoetano, el polímero tendrá una estructura ABA lineal. Cuando el agente de acoplamiento tiene dos grupos reactivos, tal como un diéster derivado de un ácido dicarboxílico y un alcohol monovalente, por ejemplo adipato de dietilo, o cuando el agente de acoplamiento tiene tres o más lugares reactivos, tal como tetracloruro de silicio, el polímero tendrá una estructura ramificada, tal como  $(AB)_n$ -BA. El divinil-benceno da como resultado un polímero en estrella que tiene gran número de ramales, por ejemplo 7-15 ramales.

Entre las condiciones de acoplamiento típicas se incluyen una temperatura entre 10 y 80°C, y una presión suficiente para mantener los reaccionantes en fase líquida.

En vez de emplear una reacción de acoplamiento, también está dentro del ámbito de la presente invención el empleo de un procedimiento en sucesión, para formar un polímero lineal tipo ABA. En ese caso, en vez de añadir

un agente de acoplamiento a un polímero AB-Li vivo, se aña de hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático adicional a la solución, teniendo como resultado la formación de un polímero ABA-Li.

5                    Después de la reacción de acoplamiento o de completar el procedimiento en sucesión, el producto se neutraliza, tal como por adición de terminadores, por ejemplo agua, alcohol u otros reactivos, con el fin de eliminar el radical litio que forma el núcleo para el producto polímero condensado. Luego se recupera el producto, tal como  
10 por coagulación, utilizando agua caliente o vapor de agua, o ambos.

                  Se prefiere que la proporción del peso molecular medio de número del polímero de un hidrocarburo mono  
15 alquénil- o monoalquénilidén-aromático producido por polimerización aniónica, dividido por el peso molecular medio de número del bloque A polímero no elastómero terminal del copolímero por bloques, esté entre 0,6 y 2,0, más preferiblemente entre 0,8 y 1,5. Cuando los pesos moleculares  
20 del polímero aniónico y de los bloques A son iguales, las características de adherencia de la composición se mejoran mucho. Aunque no se conoce la razón exacta de esta sorprendente mejora, es probable que esos pesos moleculares  
parejos tengan como resultado una compatibilidad mejorada  
25 de los polímeros, y menos posibilidades de segregación de

partículas del polímero aniónico sobre la superficie de la composición.

5 También se prefiere que el valor  $Q$  del polímero del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático obtenido por polimerización aniónica, definido como la proporción del peso molecular medio de peso dividido entre el peso molecular medio de número, esté entre 1,0 y 3,0, más preferiblemente entre 1,0 y 2,0. El valor  $Q$  de la mayoría del poliestireno térmico de calidad cristal, producido por el procedimiento típico por radicales libres es de más de 5,0.

10 El polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, producido por polimerización aniónica, está presente en la composición según la invención en una cantidad comprendida entre 5 y 125 p%, preferiblemente entre 20 y 90 p%. El término "p%" significa partes en peso por 100 partes en peso de copolímero por bloques.

20 El aceite extensor de caucho presente en la composición según la invención puede ser un aceite parafínico/nafténico. Puede ser una fracción de producto de petróleo refinado que tenga menos de 30% en peso de aromáticos (por análisis con arcilla-gel) y que tenga una viscosidad entre 100 y 500 SUS a 38°C. Entre los aceites extensores del comercio se incluyen los aceites SHELLFLEX<sup>®</sup> nº

310, 371 y 311 (que es una mezcla de 310 y 371). La cantidad de aceite extensor empleada varía entre 5-175 p%, preferiblemente entre 50-125 p%.

5 También se pueden emplear resinas adicionales en las presentes composiciones. Las resinas adicionales aquí empleadas pueden ser resinas activadoras de fluidez que sean compatibles con los bloques A extremos del copolímero por bloques, y comprenden polímeros de alfa-metil-estireno, copolímeros de alfa-metil-estireno y viniltolueno,  
10 resinas de cumarona-indeno, resinas de poliindeno, resinas de poli(metil-indeno) y resinas de poliestireno de bajo peso molecular, para activar la fluidez. La cantidad de resina compatible con bloques extremos empleada varía entre 0-150 p%, preferiblemente 5-50 p%.

15 Los materiales de carga que pueden estar presentes en las composiciones según la invención son bien conocidos en la técnica, y comprenden arcilla, talco, sílice, dióxido de titanio, negros de humo, carbonato cálcico y otros pigmentos, así como materiales de carga fibrosos tales como fibras celulósicas, serrín, corcho molido, etc.  
20 Entre los materiales de carga preferidos se incluyen arcilla y carbonato cálcico. La cantidad de material de carga empleado varía entre 0-250 p%, preferiblemente 5-60 p%. También se pueden añadir pequeñas cantidades adicionales  
25 de antioxidantes, estabilizadores para ultravioletas y simi

lares.

Los componentes de la presente invención se pueden combinar por procedimientos conocidos en la técnica, incluyendo mezclado tal como por extrusión, mezclado en Banbury o métodos de mezclado en seco. En el último caso se prefiere que los copolímeros por bloques y el polímero aniónico se conformen o muelan a la forma de partículas que tengan un tamaño medio menor que 4 milímetros de diámetro, sobre las que se absorbe el aceite extensor. Después de esto se pueden añadir los restantes componentes en forma de polvo y mezclar vigorosamente en seco con ellos, tal como en equipos de mezclado en seco bien conocidos, usados desde hace mucho en la técnica de mezclado en seco de PCV.

Aunque la presente memoria descriptiva pone énfasis en el uso de estas composiciones en componentes para calzado, también se consideran otros usos finales. Entre ellos se incluye, por ejemplo, piezas para automóviles y revestimientos para alambres y cables. Las presentes composiciones, cuando se utilizan como revestimientos, tienen como resultado unos productos de alambre y cable que se pueden doblar o arrollar fuertemente sin deformación del revestimiento. También se pueden obtener productos tubulares, tales como mangueras, usando las composiciones según la invención.

En el uso de la presente composición en calza

do se incluye especialmente su uso para suelas cuando éstas se preparan por moldeo por inyección, y suelas de tocho, tales como las producidas cortando formas de suela de zapatos a partir de materiales de tocho extruídos. Las ventajas de las presentes composiciones son evidentes en grado máximo en el moldeo por inyección de suelas unitarias, que luego se unen por adhesión o cosido a palas. En esta situación, se ha hallado que las suelas unitarias se separan fácilmente del molde de inyección, y tienen una formación reducida de línea de soldadura sobre la superficie. Además, la suela así producida es resistente a la desestratificación, tiene una pérdida por abrasión relativamente baja, no presenta virtualmente nada de piel de elefante, y tiene una adherencia mejorada a la pala del zapato. Estas suelas unitarias (término con que se alude en el ramo a una suela en la que se incluye una porción de tacón enteriza) son útiles tanto en calidad de sustitutivo del cuero como un perfeccionamiento con respecto de las suelas vinílicas de la técnica anterior. También se pueden usar las composiciones en la manufactura de suelas para zapatos de lona moldeadas por inyección, donde la suela se moldea directamente por inyección sobre la pala de lona.

La invención se ilustra más mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplo

Se prepararon diversas composiciones usando tanto poliestireno de calidad cristal como poliestireno aniónico. En todos los compuestos, el copolímero por bloques fué un copolímero por bloques ramificado, de estireno-butadieno, que tenía bloques de poliestireno con pesos moleculares medios de número de 30.000. Además, en cada compuesto, el aceite extensor fué un aceite parafínico (SHELLFLEX<sup>®</sup> 311) y en el envase de aditivos se incluyeron 0,6 partes de KEMAMIDE E<sup>®</sup> (una erucamida), 0,5 partes de DLTDP (tiodipropionato de dilaurilo) como antioxidante, 0,5 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1010 (tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo) como antioxidante, y 1,5 partes de resina EPON<sup>®</sup> 1004 (una resina epoxídica sólida del tipo de epiclorhidrina/bisfenol A); como parte del envase de antioxidante.

El poliestireno de calidad cristal fué Amoco 303 TJ, poliestireno producido térmicamente por un procedimiento por radicales libres catalizado con peróxido, y tenía un peso molecular medio de peso ( $M_p$ ) de 230.000 y un peso molecular medio de número ( $M_n$ ) de 48.000. Por tanto, la proporción  $M_p/M_n = 5,2 = Q$ .

Se prepararon diversos poliestirenos aniónicos polymerizando estireno en un disolvente de ciclohexano, con un iniciador de sec-butillitio. Estos polímeros

tenían un peso molecular medio de número variable, y un valor Q de 1,1.

5 Los componentes individuales se mezclaron en un mezclador Banbury a 149°C, durante un tiempo total de mezclado de 3 minutos.

Unas muestras de las diversas composiciones se ensayaron según los ensayos siguientes:

	<u>Ensayo</u>	<u>Número de ensayo normalizado</u>
10	Dureza Shore A	D-2240
	Rigidez Tinius Olsen	D-747
	Abrasión Taber	D-1044
	Crecimiento de corte Ross	D-1052
	Pelado con adhesivo	Ensayo normalizado de calzados
15	Desgarramiento en pantalón	Ensayo normalizado de calzados

20 Además, las diversas composiciones se usaron para el moldeo por inyección de suelas unitarias, en un molde de suelas unitarias unido a una mesa rotativa Desma, y se moldearon por inyección mediante una máquina de moldeo Monopak. La fuerza de arranque requerida para separar del molde las suelas unitarias se registró para diversas composiciones.

25 Las diversas formulaciones y los resultados



Table I (continuación)

Composición, partes en peso	1	2	3	4	5
Abrasión Teber, cm <sup>3</sup> de óxido/kc	0,3175	0,3004	0,2682	0,2138	0,2077
Rigidez Tinius Olsen, Kg/cm <sup>2</sup>	129	352	300	183	131
Fuerza de arranque durante el desmoldeo, Kg	4,3	4,7	2,6	2,4	2,3
Pelado con adhesivo, kg por cm lineal	9,8	13,6	16,5	14,9	14,5
Crecimiento de corte con flexión Ross, flexiones para crecimiento de 500%	300m	310m	750m	860m	730m
Desgarramiento en pantalón, kg por cm lineal (normal/paralelo)	26,3/27,6	41,9/41,4	39,4/40,1	39,0/41,4	37,6/38,1

Tabla I (continuación)

<u>Composición, partes en peso</u>	1	2
Abrasión Taber, cm <sup>3</sup> de pérdida/kc	0,3175	0,3004
Rigidez Tinius Olsen, Kg/cm <sup>2</sup>	129	352
Fuerza de arranque durante el desmoldeo, Kg	4,3	4,7
Pelado con adhesivo, kg por cm lineal	9,8	13,6
Crecimiento de corte con flexión Ross, flexiones para crecimiento de 500%	300m	310m
Desgarramiento en pantalón, kg por cm lineal (normal/paralelo)	26,3/27,6	41,9/41,4

05018

continuación

	3	4	5
04	0,2682	0,2138	0,2077
	300	183	131
	2,6	2,4	2,3
	16,5	14,9	14,5
	750m	860m	730m
4	39,4/40,1	39,0/41,4	37,6/38,1

Como se puede ver en lo que antecede, las composiciones en las que se emplea poliestireno aniónico en vez de poliestireno de calidad cristal presentaron propiedades de adhesión marcadamente mejoradas, mejor resistencia a la abrasión, más fácil desmoldeo, y mayor dureza y rigidez. Además, las suelas unitarias moldeadas estaban más exentas de líneas de soldadura, tenían menos piel de elefante, no mostraron tendencia a la desestratificación, y eran más resistentes al ensuciamiento de la superficie.

5

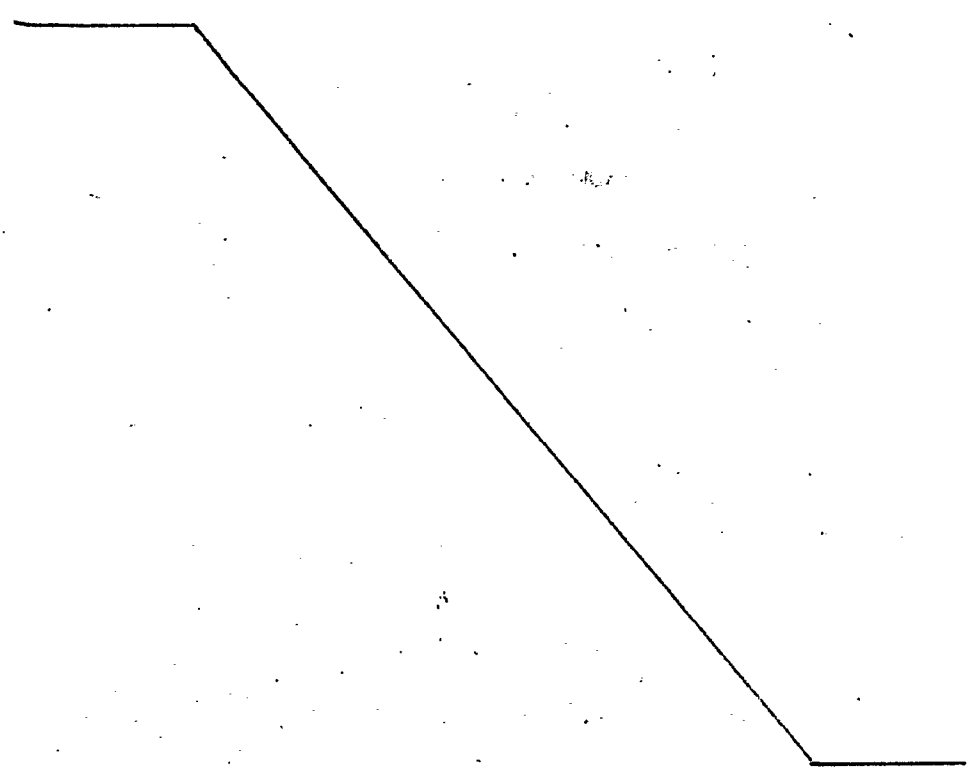
10

15

20

25

05018



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para preparar una composición que comprende un copolímero por bloques de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado alifático, un polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, un aceite extensor de caucho, y un material de carga, si se requiere, caracterizado porque el procedimiento comprende: (a) polimerizar un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático en un hidrocarburo líquido como disolvente, en presencia de un compuesto organomonolítico como iniciador, para formar un polímero vivo del hidrocarburo aromático; (b) añadir menos que la cantidad estequiométrica de un agente de terminación requerido para terminar todos los iones litio, para formar un homopolímero no vivo del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático y un bloque A-Li polímero vivo, donde A es un bloque polímero no elastómero

15

20

25

24108

1 del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático,  
que tiene un peso molecular medio de número entre 5.000 y  
125.000; (c) continuar la polimerización añadiendo un hi-  
drocarburo diénico conjugado alifático, para formar un co-  
5 polímero A-B-Li de dos bloques vivo, donde B es un bloque  
polímero elastómero del hidrocarburo diénico conjugado ali-  
fático, que tiene un peso molecular medio de número entre  
15.000 y 250.000; (d) añadir un agente de acoplamiento, al  
menos una parte del cual sea capaz de acoplar, por molécula,  
10 la, al menos dos cadenas polímeras del copolímero por blo-  
ques vivo, para formar un copolímero por bloques acoplado  
en el que los bloques A constituyen 8-65% en peso del copo-  
límero por bloques acoplado; (e) recuperar el copolímero  
por bloques acoplado y el homopolímero no vivo del hidro-  
15 carburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático; (f)  
añadir a 100 partes en peso del copolímero por bloques aco-  
plado, según se recupera, y a 5-125 partes en peso del homo-  
polímero no vivo del hidrocarburo monoalquénil- o monoalque-  
nilidén-aromático, según se recupera, 5-175 partes en peso  
20 de un aceite extensor de caucho y 0-250 partes en peso de  
un material de carga; o, en lugar de las etapas (d), (e) y  
(f) antes mencionados, las etapas (g), (h), (i) y (j) si-  
guientes: (g) continuar la polimerización añadiendo un hi-  
drocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, para  
25 formar un copolímero A-B-A-Li de tres bloques vivo, donde

24108

1 A y B representan bloques polímeros según se han definido  
antes; (h) añadir un agente de terminación, en una canti-  
dad requerida para terminar todos los iones litio, para for-  
mar un copolímero A-B-A de tres bloques no vivo, donde A y  
5 B representan bloques polímeros según se han definido an-  
tes; (i) recuperar el copolímero por bloques no vivo y el  
homopolímero no vivo del hidrocarburo monoalquénil- o mono-  
alquénilidén-aromático; y (j) añadir a 100 partes en peso  
del copolímero por bloques, según se recupera, y a 5-125  
10 partes en peso del homopolímero no vivo del hidrocarburo mo-  
noalquénil- o monoalquénilidén-aromático, según se recupera,  
5-175 partes en peso de un aceite extensor de caucho y 0-250  
partes en peso de un material de carga.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque cada bloque A polímero tiene un peso mo-  
lecular medio de número entre 15.000 y 100.000, cada bloque  
B polímero tiene un peso molecular medio de número entre  
25.000 y 150.000, y los bloques A polímeros constituyen 30-  
-50% en peso del copolímero por bloques.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó  
2ª, caracterizado porque el copolímero por bloques, según  
se recupera, se hidrogena parcialmente, de manera que se re-  
duzcan no más del 25% de los dobles enlaces aromáticos ori-  
ginales y al menos al 75% de los dobles enlaces alifáticos.

25 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

1        dicaciones 1<sup>a</sup>-3<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción del  
peso molecular medio de número del polímero de un hidrocar-  
buro monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático producido  
5        por polimerización aniónica, dividido por el peso molecular  
medio de número del bloque A polímero no elastómero termi-  
nal del copolímero por bloques, está entre 0,6 y 2,0.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, ca-  
racterizado porque la proporción del peso molecular medio  
de número del polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o  
10        monoalquénilidén-aromático producido por polimerización  
aniónica dividido por el peso molecular medio de número de  
bloque A polímero no elastómero terminal del copolímero por  
bloques, está entre 0,8 y 1,5.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup>-5<sup>a</sup>, caracterizado porque el valor Q del polí-  
15        mero del hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aro-  
mático obtenido por polimerización aniónica, el cual valor  
Q se define como la proporción del peso molecular medio de  
peso dividido por el peso molecular medio, de número, está  
20        entre 1,0 y 3,0.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, ca-  
racterizado porque el valor Q del polímero del hidrocarburo  
monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático obtenido por po-  
limerización aniónica está entre 1,0 y 2,0.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

1        dicaciones 1<sup>a</sup>-7<sup>a</sup>, caracterizado porque el polímero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático producido por polimerización aniónica se añade en cantidad comprendida entre 20 y 90 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero por bloques.

5  
9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-8<sup>a</sup>, caracterizado porque se añade como aceite extensor de caucho una fracción de un producto de petróleo refinado que tiene menos de 30% en peso de aromáticos (por análisis con arcilla-gel), y que tiene una viscosidad entre 100 y 500 SUS a 38°C.

10  
10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-9<sup>a</sup>, caracterizado porque el aceite extensor de caucho se añade en cantidad comprendida entre 50 y 125 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero por bloques.

15  
11<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-10<sup>a</sup>, caracterizado porque se añade una resina activadora de fluidez, que sea compatible con los bloques A polímeros terminales del copolímero por bloques, en cantidad comprendida entre 0 y 150 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero por bloques.

20  
12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina activadora de fluidez se añade en cantidad comprendida entre 5 y 50 partes en peso

1 por 100 partes en peso del copolímero por bloques.

5 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-12ª, caracterizado porque se añade un material de carga en cantidad comprendida entre 5 y 60 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero por bloques.

14ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UN COPOLIMERO POR BLOQUES.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.


10 Esta Memoria consta de VEINTISIETE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.OCT.1978

P.A.

15

Alberto de Elzabur  
Por Poder



20

25

24108

VAL

