

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 ENE. 1979⁽¹⁸⁾ ES

11	NUMERO	470980 ⁽¹⁹⁾ A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	21 JUNIO 1.978

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
809.491	23 Junio 1.977	EE.UU. de Norteamerica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; C09J	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS CAUCHOTOSOS ACOPLADOS DE HIDROCARBUROS AROMATICOS MONOVINIL SUSTITUIDOS/DIENO CONJUGADO".

71 SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

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

72 INVENTOR (ES)
Larry Lee Nash

73 TITULAR (ES)

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

La presente invención se refiere, en un aspecto a un nuevo método de preparación de copolímeros en telebloques de hidrocarburos aromáticos monovinil-sustituidos/dieno conjugado (ya sean lineales o radiales). En otro aspecto la invención se refiere a los nuevos copolímeros resultantes. En otro aspecto más, la presente invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión de tipo mejorado.

En la técnica de los adhesivos, un problema importante está relacionado con la mejora de la potencia de retención de la densidad (o resistencia a la termodeformación plástica), al mismo tiempo que se mantienen otras propiedades adecuadas del adhesivo, tales como una rápida adherencia y una buena resistencia a la peladura a 180°. Este problema ha sido descrito por Marrs, en la patente de los EE.UU. núm. 3.658.740. La solución propuesta en esta patente consiste en combinar un copolímero en bloque ramificado con un copolímero en bloque lineal. La presente invención presenta una solución más sencilla que la mezcla de copolímeros.

Se ha descubierto que la técnica que consiste en introducir al mismo tiempo un hidrocarburo aromático monovinil sustituido y un iniciador bajo la forma de por lo menos dos cargas adicionales antes de añadir un dieno conjugado dá lugar a un copolímero cauchotoso que presenta una propiedad muy especial: cuando se utiliza el copolímero para producir adhesivos sensibles a la presión, los adhesivos presentan una potencia de retención sustancialmente mejorada en comparación con los adhesivos preparados con copolímeros que no han sido realizados por el método según

la invención. Igualmente, los adhesivos según la invención presentan una adherencia muy rápida y una buena resistencia a la peladura a 180°. En la presente invención el termino "cauchotoso" significa que el material descrito se contrae en un minuto hasta menos de 1,5 veces su longitud original después de haber sido estirado a la temperatura ambiente (18 a 29°C), hasta el doble de su longitud, manteniéndolo durante un minuto antes de liberarlo.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto: a) proporcionar un método para producir estos copolímeros nuevos; b) Proporcionar copolímeros en bloque útiles para formulaciones de adhesivos; c) Proporcionar un adhesivo sensible a la presión que tiene una mayor potencia de retención, una adherencia muy rápida y buena y una buena resistencia a la peladura a 180°.

Descripción de los modos de realización preferidos.

Los nuevos copolímeros cauchotosos en telebloques de la presente invención están representados por la fórmula general:



en la cual S representa un bloque de moléculas de hidrocarburo aromático monovinil-sustituído polimerizadas, D representa un bloque de moléculas de dieno-conjugado polimerizadas, Y representa el residuo de un agente de acoplamiento polifuncional, x es un número entero igual por lo menos a 2 y puede ser (idealmente) igual al número de lugares reactivos en el agente de acoplamiento polifuncional, y en la cual el índice de heterogeneidad (medición de la distribución del peso molecular) de la porción de hidrocarburo aromático monovinil-sustituída del nuevo copolímero es incrementada

en grado importante en el método de acuerdo con la invención, en comparación con los copolímeros correspondientes de la técnica anterior, mientras que el índice de heterogeneidad del copolímero nuevo total no es aumentado correspondientemente de manera apreciable.

Se observará que los nuevos copolímeros pueden ser lineales o radiales, aunque se prefieren los copolímeros radiales (o ramificados) debido a sus propiedades superiores cuando se emplean en adhesivos. La preparación de los copolímeros ramificados a partir de polímeros monofuncionales terminados mediante acoplamiento con agentes que tienen por lo menos tres emplazamientos reactivos ha sido descrita ampliamente en la patente de los EE.UU. 3.281.383 a nombre de Zelinski y socios, y se incorpora aquí esta patente a título de referencia.

La preparación de copolímeros lineales en telebloques mediante polimerización secuencial del monómero o mediante acoplamiento con agentes bifuncionales es bien conocida en la técnica.

Los dienos conjugados útiles con el hidrocarburo aromático monovinil-sustituido para la preparación de los nuevos copolímeros en telebloques son aquellos que incluyen de 4 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos de estos dienos conjugados C_4-C_8 pueden mencionarse: el 1,3-butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, el piperileno, el 2,4-hexadieno, el 1,3-octadieno, etc. Se prefieren especialmente el butadieno y el isopreno.

Los hidrocarburos aromáticos monovinil-sustituidos que pueden utilizarse en la preparación del nuevo copolímero incluyen de 8 a 12 átomos de carbono por molécula.

1a. Como ejemplos pueden mencionarse el estireno, el 3-metilestireno, el 4-n-propilestireno, el 4-t-butilestireno, etc. Se prefiere especialmente el estireno.

Los nuevos copolímeros en telebloques contienen generalmente dieno conjugado y un hidrocarburo aromático monovinil-sustituido en cantidades incluidas en la gama de aproximadamente 90/10 a 60/40 partes en peso de dieno conjugado/hidrocarburo aromático monovinil-sustituido. La gama particularmente preferida para obtener las mejores propiedades adhesivas se extiende entre aproximadamente 85/15 y 70/30 partes en peso de dieno conjugado/hidrocarburo aromático monovinil-sustituido.

Cualquier iniciador organomonolitio conocido en la técnica puede utilizarse para iniciar la polimerización del dieno conjugado y del hidrocarburo aromático monovinil-sustituido, con el fin de producir copolímeros en telebloques según la invención. Aquellos compuestos de hidrocarbilitio que contienen de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente, son generalmente útiles. A título de ejemplos de estos iniciadores pueden mencionarse el metilitio, el n-propilitio, el isopropilitio, el n-butilitio, el sec-butilitio, el ter-butilitio, el n-decilitio, el n-eicosilitio, el fenilitio, el p-tolilitio, el ciclohexilitio, etc. Los compuestos de n-alquilitio facilitan polímeros que permiten obtener adhesivos con una resistencia a la termodeformación plástica particularmente buena, y el n-butilitio es el iniciador especialmente preferido.

La cantidad de iniciador utilizado variará en función del peso molecular deseado del copolímero resultante. Los copolímeros en telebloque según la invención

5 pueden variar entre cauchos de peso molecular relativamente bajo hasta aquellos que tienen un peso molecular de 500.000 ó más. Los niveles de iniciador útiles para la preparación de los copolímeros según la invención destinados a adhesivos están incluidos generalmente entre 0,25 y 40 milimoles por cien gramos de monómeros totales.

10 De acuerdo con la invención, se utiliza preferentemente un compuesto polar (por ejemplo éteres acíclicos o cíclicos o aminas terciarias) en la polimerización del hidrocarburo aromático monovinil sustituido/dieno conjugado para aumentar la velocidad de polimerización. La reacción se efectúa sin el compuesto polar pero solamente a velocidad muy lenta. Si se utilizara un iniciador sec- o ter-alquilitio la velocidad de reacción sería más rápida, pero se prefiere sin embargo un compuesto polar. El dieti-
15 leter, el tetrahidrofurano y la tetrametiletilediamina son compuestos frecuentemente utilizados en cantidades variables entre 0,01 y 100 y generalmente entre 0,2 y aproximadamente 10 gramos milimoles por 100 gramos de monómero.

20 La utilización de un diluyente hidrocarburo es mucho más preferida en el procedimiento de polimerización en razón de su facilidad de mezclado y de control de temperatura. Los diluentes corrientes bien conocidos en la técnica que son útiles en las operaciones de polimerización por solución incluyen el n-hexano, el n-heptano, el ciclo-
25 hexano, el benceno, el tolueno, etc, así como sus mezclas. La cantidad razonable de diluyente que puede utilizarse está incluida aproximadamente entre 50 y 2.000 partes en peso por cada 100 partes en peso de monómero.

30 El procedimiento de polimerización según la in-

vección implica la adición de cargas suplementarias tanto de iniciador organomonolitio como de hidrocarburo aromático monovinil sustituido. En otras palabras, se mezclan con el diluyente, en el reactor, una parte del monómero hidrocarburo aromático monovinil sustituido total y una parte del iniciador organolitio. Después de que la carga de hidrocarburo aromático monovinil sustituido inicial ha sido polimerizada en un grado deseado, se añade al reactor el resto del hidrocarburo aromático monovinil sustituido y del iniciador, por lo menos en una o varias cargas adicionales, pudiendo éstas ser tan numerosas como se desea. Esta adición de cargas suplementarias tanto del iniciador como del primer monómero permite obtener un control mucho más estricto de la reacción que el que se obtiene mediante la carga suplementaria del iniciador solamente.

Generalmente es conveniente utilizar de 10 a 90% aproximadamente del hidrocarburo aromático monovinil sustituido, y de manera preferida entre 25 y 75%, aproximadamente de 10 a 60% del iniciador, preferentemente de 20 a 45%, en la fase de polimerización inicial. A continuación, es preferible utilizar el resto del hidrocarburo aromático monovinil sustituido y del iniciador en la segunda fase de polimerización. Después de estapolimerización, se introduce el dieno conjugado en el sistema de polimerización no enfriado y se deja que la polimerización se efectúe.

La polimerización se efectúa generalmente a temperaturas incluídas en la gama de aproximadamente -20°C a aproximadamente 150°C, preferentemente entre 25 y 125°C aproximadamente. Es particularmente conveniente utilizar un procedimiento en el cual se mantienen condiciones esen-

cialmente adiabáticas, es decir que el calor liberado por la reacción de polimerización no se elimina utilizando aparatos de refrigeración internos o externos, sino que se deja que la temperatura del sistema de polimerización suba hasta que la realización de polimerización sea esencialmente completa y que a continuación la temperatura del sistema disminuya.

Si se desea, es posible mantener el sistema de reacción bajo presión positiva, aplicándose la presión bien mediante adición de un gas inerte, tal como nitrógeno, o sólomente por medio de las presiones de vapor en los componentes del sistema de reacción. Las presiones convenientes pueden estar incluidas en la gama de aproximadamente 50 a 10.000 kPa, y preferentemente y de manera más conveniente, en la gama de aproximadamente 50 a 800 kPa.

Los tiempos de polimerización se determinarán generalmente en función de la temperatura y de las reactividades de los componentes. Tiempos de polimerización normales están generalmente incluidos en la gama de aproximadamente 0,1 minuto a 24 horas aproximadamente, y, de manera preferida entre 1 minuto y 1 hora aproximadamente.

Al final de la reacción de polimerización, se añade un agente de acoplamiento polifuncional (que contiene por lo menos dos emplazamientos reactivos) a la mezcla de reacción no enfriada, para obtener el copolímero injertado. Este agente ha de ser añadido antes de añadir cualquier materia tal que agua, ácido o alcohol. La temperatura de la reacción de acoplamiento puede variar en una amplia gama y es convenientemente la misma que la que se emplea para la polimerización. A las temperaturas de poli-

merización normales, es decir superiores a 25°C, la reacción de acoplamiento se efectúa rápidamente, es decir en cuestión de varios segundos a 1 hora aproximadamente.

Los agentes de acoplamiento polifuncionales que se añaden a la mezcla de polimerización después del final de la reacción de polimerización incluyen poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehidos, policetonas, polianhídridos, poliesteres, polihaluros, etc, que se describen detalladamente en la patente de los EE.UU. número 3.281.383. Los polihaluros, en particular los tetrahaluros de silicio, tales como el tetracloruro de silicio, son los agentes de acoplamiento preferidos.

Con el objeto de conseguir el acoplamiento máximo, la cantidad óptima de agente de acoplamiento polifuncional que ha de ser utilizada, será la cantidad de agente de acoplamiento que contiene un gramo equivalente de agente de acoplamiento por cada gramo equivalente de molécula de polímero litioterminadas. En otras palabras, cada emplazamiento funcional reactivo en el agente de acoplamiento reaccionará con un enlace carbono-litio en el polímero activo. Cualquier agente dado puede presentar una funcionalidad efectiva inferior al valor, teórico pero los lugares de reacción reales son los que se tienen en cuenta a la hora de determinar la funcionalidad. Cuando se ponen en contacto cantidades equivalentes de agente de acoplamiento polifuncional y de polímero activo, el producto final resultante es, bien un polímero lineal cuando se utiliza un agente difuncional, o bien un polímero radial (en el cual 3 o más cadenas de polímero se extienden radialmente a partir del residuo de agente de acoplamiento centralizado)

cuando se emplea un agente que tiene 3 o más grupos funcionales. A veces puede ser conveniente utilizar un ligero exceso de agente de acoplamiento, por ejemplo un exceso de 25% molar respecto a la cantidad estequiométrica de agente de acoplamiento.

Un procedimiento corrientemente adecuado para preparar los copolímeros en telebloques según la invención es el siguiente: Se tomarán precauciones para excluir la humedad o el oxígeno del sistema de polimerización. Una parte del hidrocarburo aromático monovinil-sustituido y el diluyente se mantienen en un reactor adecuado a la temperatura deseada para la iniciación de la polimerización. La introducción de una parte del compuesto organomonolitico inicia la polimerización del monómero de hidrocarburo aromático monovinil sustituido. Por lo menos una parte suplementaria tanto del hidrocarburo aromático monovinil sustituido como del iniciador se añaden al recipiente de reacción, y se deja que se efectúe la polimerización. Después de terminarse la polimerización del hidrocarburo aromático monovinil sustituido se introduce el monómero dieno conjugado en el sistema de polimerización no enfriado. Después de terminarse la polimerización del monómero dieno-conjugado, se añade el agente de acoplamiento bifuncional o polifuncional. Cuando la reacción de acoplamiento está terminada, si queda una cantidad de carbonolitio, ésta puede ser neutralizada mediante adición de agua, alcohol o ácido. El copolímero en telebloques resultante se aísla a continuación por cualquier medio adecuado bien conocido en la técnica, por ejemplo coagulación por alcohol o separación mediante vapor de los elementos volátiles, después de lo cual

Se aplican procedimientos de secado apropiados.

Se estima que la adición de una cantidad suplementaria tanto de iniciador como de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido ensancha la distribución de peso molecular (y por tanto eleva el índice de heterogeneidad) de las porciones de hidrocarburo aromático monovinil sustituido de los copolímeros producidos sin producir un incremento apreciable correspondiente del índice de heterogeneidad del polímero total. Este ensanchamiento de la variación del tamaño del bloque aromático monovinil sustituido en los copolímeros cauchotosos se estima que contribuye a la mejora de las propiedades adhesivas que se observan en las formulaciones de adhesivo preparadas a partir de estos copolímeros. La gama de índices de heterogeneidad de la porción de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido del copolímero, de acuerdo con la invención, está incluida entre 1,4 y 3 aproximadamente; y la gama preferida es de aproximadamente 1,4 a 2,0. El índice de heterogeneidad del copolímero total, de acuerdo con la presente invención, se situará generalmente en la gama de aproximadamente 1,1 a 1,4; y esta gama se define como siendo "regular". El índice de heterogeneidad de la porción de hidrocarburo aromático monovinil sustituido del copolímero es sustancialmente más elevado que el índice de heterogeneidad del copolímero total, definiéndose, de acuerdo con la presente invención, el término "sustancialmente más importante" como siendo superior por lo menos en 0,1 unidad aproximadamente.

Para controlar la reacción, es conveniente dejar que la mezcla de reacción de la primera carga adicional de compuesto aromático monovinil-sustituido, compuesto polar

y diluyente hidrocarbónico (si está presente) alcance la temperatura óptima de polimerización, antes de añadir la primera carga de iniciador. Igualmente, para el control de la reacción, es conveniente que la segunda carga adicional y las demás cargas adicionales de iniciador se introduzcan en el reactor, ya sea antes, ya sea simultáneamente con la segunda carga adicional de hidrocarburo aromático monovinil sustituido.

Las fórmulas de adhesivos según la invención incluyen, además de los copolímeros en telebloque, un o varios agentes de incremento de pegajosidad. Si se desea, pueden incluirse plastificantes, estabilizadores y diluentes.

Unos agentes de incremento de pegajosidad adecuados incluyen cualquiera de las sustancias resinosas conocidas en la técnica para mejorar la pegajosidad de las composiciones adhesivas. Unos ejemplos de agentes de incremento de pegajosidad útiles, incluyen: resina, derivados de resina, resinas politerpénicas, resinas fenólicas, resinas de cumarona-indeno, etc.

Cualquier plastificante bien conocido en la técnica de adhesivos puede utilizarse en las formulaciones según la invención. Estos plastificantes incluyen los aceites de extensión bien conocidos, aromáticos, parafínicos o nafténicos, así como una amplia variedad de polímeros líquidos.

Generalmente se emplean estabilizantes en las formulaciones de adhesivos según la invención para inhibir la degradación del adhesivo en razón de exposición a calor, luz, oxígeno, ozono, etc. Unos ejemplos de estabilizantes

corrientes, que son útiles en las formulaciones según la invención incluyen los fenoles atenuados bien conocidos, fosfitos, fosfitos fenólicos, ésteres de tiodicarboxilato, etc., así como sus mezclas.

5 Los adhesivos según la invención pueden aplicarse a substratos, en forma de soluciones, emulsiones, dispersiones o en estado de fusión. Cuando se aplican en forma de soluciones, las formulaciones pueden contener solventes hidrocarbonados tales como n-hexano, ciclohexano, benceno, 10 tolueno, etc. Cuando se aplican como emulsiones o dispersiones, se utilizan en las formulaciones soportes adecuados tales como agua y emuldicadores adecuados.

También está incluido en el alcance de la invención el añadir varios otros componentes a las formulaciones de adhesivo. Por ejemplo, puede ser conveniente añadir 15 materiales tales como pigmentos, agentes de mojado, agentes de curado, agentes de refuerzo y agentes de relleno.

Las formulaciones adhesivas contendrán preferentemente los varios ingredientes en cantidades indicadas de acuerdo con la siguiente composición:

Composición

	<u>Parte en peso</u> (Valores aproximados)
Copolímero de telebloque	100
Agente de pegajosidad	40 a 150
Plastificante	0 a 100
25 Estabilizador	0,1 a 5
Solvente, (cuando se utiliza)	75 a 2.000
Agua, (cuando se utiliza)	5 a 250

Para ilustrar la mejor manera conocida de llevar a la práctica la invención, se facilitan los siguientes 30 ejemplos. Sin embargo se entiende que no tienen ningún

carácter limitativo de la invención.

E J E M P L O I

(Control)

En un reactor de 76 litros dotado de un agitador se colocaron 38,7 Kg. de ciclohexano, 0,068 kg. de tetrahidrofurano y 1,36 kg. de estireno. Después de calentar la mezcla de reacción a 66°C (presión de 205 kPa), se añadió n-butilitio (0,96 Kg. de 1,2% en peso de n-butilitio en ciclohexano). Después de 12 minutos (temperatura 68°C, presión 240 kPa) se añadió butadieno (5,45 Kg). Tres minutos después de añadir el butadieno (temperatura 73°C, presión 480 kPa), se añadió tetracloruro de silicio (0,77 kg. de una mezcla de 1% de SiCl_4 en ciclohexano). Después de enfriar se la mezcla de reacción hasta aproximadamente la temperatura ambiente, se añadieron 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,05 Kg) y tri(nonilfenil)fosfito (0,1 kg) a la mezcla de reacción que a continuación se sometió a separación por vapor para eliminar los elementos volátiles, y el polímero recuperado se secó en una prensa de extrusión de tornillo doble de la Welding Engineers, a una temperatura máxima de 150 a 180°C.

Las propiedades del polímero resultante se indican en la Tabla II (operación 1).

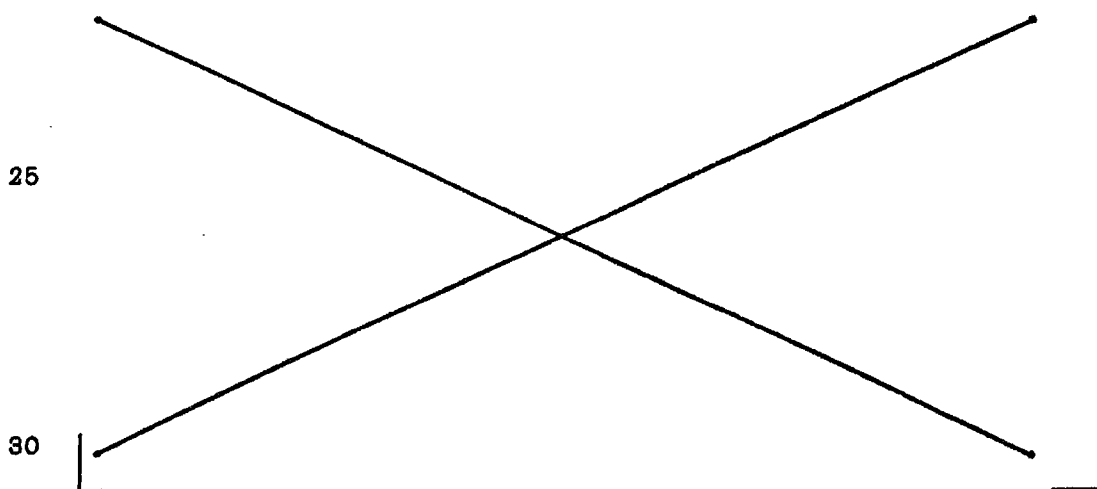
E J E M P L O II

(Invención)

Las operaciones 2 y 3 se efectuaron de acuerdo con la invención para preparar copolímeros en telebloques radiales de butadieno/estireno 80/20 utilizando la adición de cargas suplementarias tanto de estireno como de n-butilitio.

La composición siguiente y la Tabla I indican los ingredientes y las cantidades de los mismos así como las condiciones de polimerización. La Tabla II dá las propiedades de los polímeros resultantes.

5 En un reactor de 76 litros dotado de un agitador se colocaron ciclohexano, tetrahidrofurano y la primera carga adicional de estireno. Mientras se calentaba la solución a 66°C se añadió la primera carga suplementaria de n-butilitio. Después de terminarse la polimerización de
10 la primera carga adicional del estireno, se añadió a la mezcla de reacción la segunda carga adicional de n-butilitio y de estireno. Después de terminarse la polimerización del estireno, se añadió butadieno; y después de la polimerización del butadieno se añadió tetracloruro de silicio.
15 Después de enfriarse la mezcla de reacción aproximadamente hasta la temperatura ambiente, se añadieron los estabilizadores; y a continuación se sometió a separación por vapor la mezcla de reacción para eliminar los elementos volátiles. El polímero resultante se secó en una prensa de extru-
20 sión de tornillo doble de la Welding Engineers, a una temperatura máxima de 150 a 180°C.



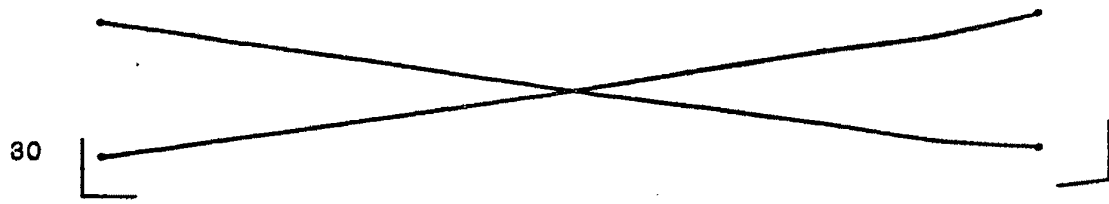
		<u>Composición</u>	
<u>Operación</u>		<u>2</u>	<u>3</u>
	Ciclohexano, Kg	38,7	38,9
	Estireno, 1ª carga adicional, Kg	0,68	0,68
	Estireno, 2ª carga adicional, Kg	0,68	0,68
5	Butadieno, Kg	5,45	5,45
	Tetrahidrofurano, Kg	0,068	0,068
	n-Butilitio, 1ª carga adicional, Kg ¹	0,39	0,28
	n-Butilitio, 2ª carga adicional, Kg ¹	0,58	0,80
	Tetracloruro de silicio, Kg ²	0,77	0,86
	2,6-di-t-butil-4-metilfenol, Kg	0,05	0,05
10	Tri(nonilfenil)fosfito, Kg	0,10	0,10

1) Peso de 1,2% en peso de solución en ciclohexano.

2) Peso de 1% en peso de solución en ciclohexano.

T A B L A I

<u>Operación N°</u>		<u>2</u>	<u>3</u>
15	Temperatura inicial en la adición del NBL, °C	67	66
	Presión inicial cuando la adición del NBL, kPa	171	171
	Temperatura cuando la adición de la 2ª carga, °C	68	66
	Presión cuando la adición de la 2ª carga, kPa	178	247
20	Tiempo entre la adición del NBL y de la 2ª carga adicional, minutos	14	20
	Temperatura cuando la adición de butadieno, °C	71	64
	Presión cuando la adición de Butadieno, kPa	171	415
	Tiempo entre la 2ª carga adicional y la adición de butadieno, minutos	16	20
	Temperatura cuando la adición de SiCl ₄ , °C	81	93
25	Presión cuando la adición del SiCl ₄ , kPa	359	452
	Tiempo entre la adición de butadieno y la adición de SiCl ₄ , minutos	5	12



T A B L A II

Operación N ^o	<u>1</u> (Control)	<u>2</u> (Invención)	<u>3</u> (Invención)
Indice de función ¹	0,7	0,1	0,4
Viscosidad inherente ²	1,06	1,27	1,05
5 Insaturación transitoria, % ³	38,6	39,9	40,6
Insaturación del vinilo, % ³	8,5	8,5	8,7
Estireno, % ⁴	21,2	19,2	19,0
Poliestireno, % ⁵	18,9	15,4	14,0
$M_w \times 10^{-3} / M_n \times 10^{-3}$ ⁶	154/122	158/123	152/113
HI ⁷	1,26	1,28	1,34
10 Porción de Poliestireno ⁸			
$M_w \times 10^{-3} / M_n \times 10^{-3}$	8,9/7,6	12,1/7,5	14,6/7,7
HI	1,17	1,61	1,90

- 1) ASTM D-1238-65T. 180^o C, 5 Kg.
- 2) Medida de acuerdo con U.S. 3.278.508, columna 20, nota (a) utilizando como solvente tetrahidrofurano.
- 15 3) Mediante análisis infrarrojo basado en polímero total.
- 4) Mediante análisis ultravioleta.
- 5) De acuerdo con I.M. Kolthoff, y socios, J. Polymer Sci 1, 429 (1946)
- 6) Determinado utilizando un cromatografo calibrado de penetración en gel (M_w es el peso molecular en peso y M_n es el peso molecular en número.
- 7) Relación entre M_w/M_n .
- 20 8) Porción de poliestireno recuperada del reactor de polimerización antes de la adición del butadieno y analizada por cromatografía de penetración en gel (notas de pie 6 y 7).

Los resultados de la Tabla II indican claramente que la distribución del peso molecular de la porción de poliestireno del copolímero es más ancha y que el índice general de heterogeneidad del copolímero no aumenta apreciablemente de manera correspondiente.

E J E M P L O III

Los polímeros realizados en las operaciones 1, 2 y 3 han sido utilizados como adhesivos sensibles a la

presión, en estado de fusión. Los adhesivos han sido preparados de acuerdo con la siguiente composición. Las valoraciones de los adhesivos se indican en la Tabla III y están marcadas operaciones 4, 5 y 6.

5	<u>Composición</u>	<u>Partes en peso</u>
	Copolímero radial en telebloques	100
	Ester de resina modificado ¹	100
	Resina de Cumarona-Indeno ²	40
	Aceite nafténico ³	60
10	Dilauriltiodipropionato	1
	Antioxidante ⁴	4

- 1) Foral 85 procedente de Hercules, Inc.
- 2) Cumar LX-509 procedente de Neville Chem. Co.
- 3) Shellflex 371 procedente de Shell.
- 4) Agerite Geltrol procedente de R. T. Vanderbilt Co.

15

T A B L A III

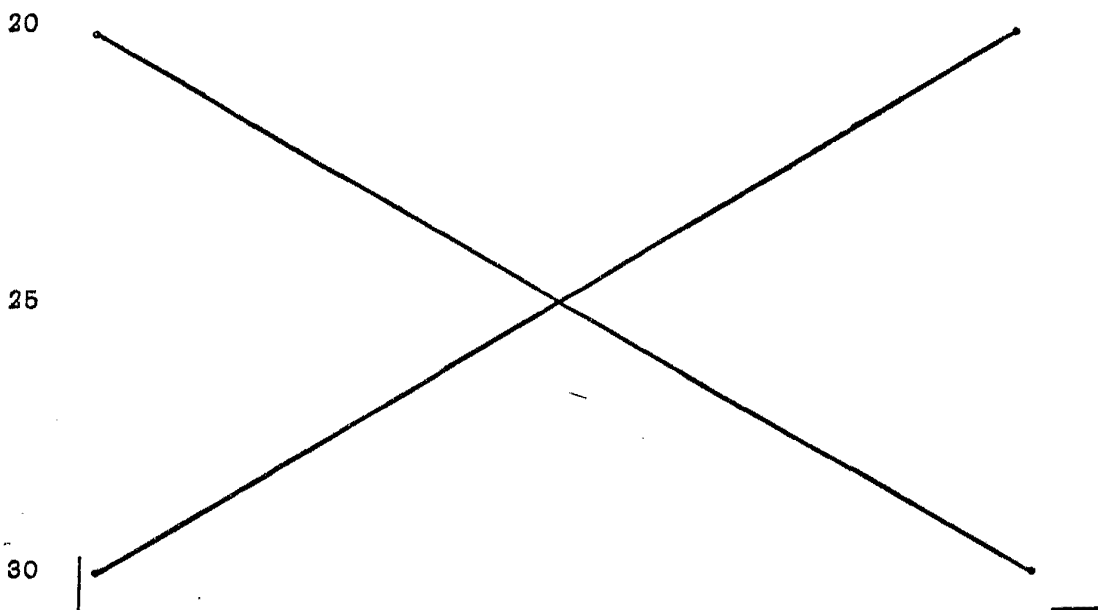
<u>Operación Nº</u>	<u>4</u> (Control)	<u>5</u>	<u>6</u>
Operación de polímero Nº	1	2	3
Viscosidad en estado de función, cps. 177°C ¹			
20 Inicial	29.400	42.400	31.000
Envejecido 24 hr.	26.600	30.000	17.600
Poder de retención, hr ²	0,8	9,5	>24
Rapidez de adherencia, opiw ³	16,48	14,8	20
Resistencia a la peladura a 180°C, ppiw ⁴	2,3	2,5	3,1

- 25 1) Medida en centipoises a 177°C utilizando un viscosímetro de Brookfield Thermosel y Spindel Nº 4-27. La muestra envejecida se mantuvo a 177°C durante 24 horas.
- 2) Medida bajo la forma del tiempo en horas (a 60°C) necesario para un deslizamiento de 1,6 mm. cuando una superficie de 6,5 cm² de adhesivo sobre un soporte de película de Mylar está unido a acero inoxidable y con una carga de 100 gm.
- 3) Medida en onzas/pulgada de anchura. Pressure Sensitive Tape Council - Método 5.
- 30 4) Medida en libras por pulgada de anchura. Pressure Sensitive Tape Council - Método 1.

Los datos de la Tabla II demuestran la ventaja de las formulaciones de adhesivos según la invención 5 y 6 respecto a la formulación de adhesivo 4 de la técnica anterior, por lo que a resistencia a la termodeformación plástica se refiere (poder de retención). Los valores de adherencia rápida y de resistencia a la peladura son también generalmente superiores en el caso de los adhesivos según la invención.

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 como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

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



REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, caracterizado por las operaciones que consisten en: a) polimerizar una porción inicial de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido en presencia de una porción inicial de un iniciador de polimerización organomonolitio para formar una mezcla inicial activa de polímeros; b) añadir a continuación, por lo menos una porción suplementaria de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido y por lo menos una porción suplementaria de iniciador organomonolitio, y dejar que cada porción suplementaria de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido se polimerice para formar una mezcla activa suplementaria de polímeros; c) añadir dieno conjugado a dicha mezcla activa de polímero y dejar que dicho dieno conjugado se polimerice para formar dicho polímero activo; d) acoplar dicho polímero activo para formar dicho copolímero en telebloque.

2). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho dieno conjugado es butadieno y porque dicho hidrocarburo aromático monovinil-sustituido es estireno.

3). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 2), caracterizado porque el número total de porciones de estireno es de dos y el número total de porciones de ini-

ciador es de dos.

4). Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos mono-
vinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación
5 3), caracterizado porque aproximadamente de 10 a 90% del
estireno total constituye dicha porción inicial de estire-
no y aproximadamente de 10 a 60% del iniciador total cons-
tituye dicha porción inicial de iniciador.

5). Procedimiento para la obtención de copolíme-
10 ros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos mono
vinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación
3), caracterizado porque aproximadamente de 25 a 75% del
estireno total constituye dicha porción inicial del estire-
no y aproximadamente de 20 a 45% del iniciador total cons-
15 tituye dicha porción inicial de iniciador.

6). Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos mono-
vinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación
1), caracterizado porque la polimerización se efectúa en
20 presencia de un diluyente hidrocarburo.

7). Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos mono-
vinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación
6), caracterizado porque una pequeña cantidad de un compues-
25 to polar se añade inicialmente a dicho diluyente hidrocarbo-
nado.

8). Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos
monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindi-
30 cación 7), caracterizado porque dicho compuesto polar es

tetrahidrofurano.

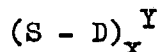
5 9). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 8), caracterizado porque dicho iniciador organomonolitico es n-butilitio.

10 10). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 1), caracterizado porque se utiliza en la operación (d) un agente de acoplamiento que tiene tres o más emplazamientos reactivos.

15 11). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 2), caracterizado porque la relación ponderal entre hidrocarburo aromático dieno/conjugado e hidrocarburo aromático monovinil-sustituido está incluida en una gama aproximada de 90:10 a 60:40.

20 12). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el copolímero en telebloque cauchotoso preparado presenta la fórmula general

25



30

en la cual S representa un bloque de moléculas de hidrocarburo aromático monovinil-sustituido polimerizadas, D representa un bloque de moléculas de dieno/conjugado polimerizadas, e Y representa el residuo de un agente de acoplamiento polifuncional, x es un número entero igual por lo menos a 2,

siendo el índice de heterogeneidad de la porción de hidrocarburo aromático monovinil-sustituído S del copolímero sustancialmente más importante que el índice de heterogeneidad del copolímero total.

5 13). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 11), caracterizado porque el índice de heterogeneidad de la porción de hidrocarburo aromático monovinil-sustituído S del copolímero está incluido en la gama de aproximadamente 1,4 a 2,0, mientras que el índice de heterogeneidad del copolímero total es regular.

15 14). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 12), caracterizado porque en dicho copolímero S es un bloque estireno y D es un bloque butadieno.

20 15). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según la reivindicación 12), caracterizado porque en dicho copolímero la relación ponderal entre dieno conjugado y hidrocarburo aromático monovinil-sustituído está incluida en la gama de 90:10 a 60:40, aproximadamente.

25 16). Procedimiento para la obtención de copolímeros cauchotosos acoplados de hidrocarburos aromáticos monovinil sustituidos/dieno conjugado, según reivindicación 12) caracterizado porque en su realización se logra una composición adhesiva que comprende aproximadamente 100 partes en peso del copolímero en telebloques, aproximadamente 40 a

150 partes en peso de un agente de incremento de pegajosi-
dad, aproximadamente 0 a 100 partes en peso de plastifican-
te, y aproximadamente de 0,1 a 5 partes en peso de estabi-
lizador.

5 17). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLI-
MERS CAUCHOTOSOS ACOPLADOS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
MONOVINIL SUSTITUIDOS/DIENO CONJUGADO".

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

MADRID, 21 de Junio de 1.978.

P.A.

Modesta Polo
P.P.
M. Polo

15

20

25

30