

5 ENE. 1979

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

*[Handwritten signature]*

ES

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 170991	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
21 JUNIO 1.978	

PATENTE DE INVENCION

(40) PRIORIDADES:	(42) FECHA	(43) PAIS
(41) NUMERO		
809.360	23 Junio 1.978	EE.UU. de Norteamerica

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F, CO9J	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO EN BLOQUE ACOPLADO".

(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

Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Existe una demanda continua y creciente de polímeros que presenten características más perfectas en las formulaciones adhesivas. Entre estos requisitos se hallan una mayor pegajosidad y una mayor resistencia a la termodeformación plástica para composiciones adhesivas.

Se ha descubierto que los polímeros en bloques acoplados, tanto lineales como radiales, preparados por un procedimiento particular presentan una mayor pegajosidad y una mejor resistencia a la termodeformación plástica en formulaciones de adhesivo.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se polimeriza un monovinilareno, por ejemplo un estireno, con un iniciador de litio monofuncional, se añade a continuación al sistema de polimerización todavía activo un segundo monómero elegido entre los dienos conjugados conjuntamente con una cantidad suplementaria de iniciador, siendo importante que la segunda cantidad de iniciador sea superior a la primera, se polimeriza hasta una transformación sustancialmente completa, y a continuación se acopla para formar un copolímero en bloque acoplado que puede ser bien lineal o bien radial. Este procedimiento particular permite obtener un producto o una composición polimérica especial que presenta propiedades interesantes cuando se utiliza en composiciones de adhesivo.

Es importante, en la preparación que se acaba de mencionar, que la segunda carga adicional de iniciador de litio que ha sido añadida al mismo tiempo o antes de añadir el dieno conjugado sea por lo menos superior a la primera cantidad utilizada en la polimerización del primer monómero, es decir, el monovinilareno. Se ha descubierto

que si la segunda carga adicional es inferior a la primera el producto resultante, tiene sorprendentemente propiedades adhesivas muy inferiores.

#### Primer Monómero

##### 5 Monovinilareno

El primer monómero polimerizado de acuerdo con el procedimiento según la invención para obtener el producto copolimérico de acuerdo con la invención y finalmente los aditivos según la invención, es un monovinilareno o compuesto aromático monovinil sustituido. Estos compuestos aromáticos monovinil sustituidos contienen típicamente de 8 a 12 átomos de carbono por molécula para mayor conveniencia y disponibilidad, y entre éstos el estireno es el monómero más fácilmente disponible en el comercio. Entre los compuestos que pueden indicarse a título de ejemplo están el estireno, actualmente preferido, así como los vinilnaftalenos, tales con el 1-vinilnaftaleno o el 2-vinilnaftaleno; varios estirenos alquil-sustituidos tales como el 3-metilestireno, y el 4-propilestireno, solos o en mezcla.

##### 20 Primera fase de Polimerización

La polimerización se efectúa preferentemente utilizando un disolvente hidrocarbonado que puede ser uno o varios de los compuestos aromáticos parafínicos o cicloparafínicos, prefiriéndose actualmente por su disponibilidad uno o varios de los compuestos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula y que se presentan en estado líquido en las condiciones del proceso de polimerización de acuerdo con la relación de temperatura/presión utilizada. Los disolventes que pueden mencionarse a título de ejemplo incluyen butano, pentano, isooctano, ciclohexano,

benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, hexano, etc. solos o en mezcla, prefiriéndose actualmente el ciclohexano.

Las temperaturas de polimerización pueden variar en una gama amplia, como es bien conocido, y se utiliza para las polimerizaciones en solución aniónica del tipo de monómero utilizado. A título de ejemplo, se indicará que una temperatura de polimerización incluida entre -20°C y +150°C aproximadamente es satisfactoria, aunque se considera como preferible actualmente una temperatura de polimerización incluida en la gama de aproximadamente 30 a 125°C. La presión utilizada puede variar ampliamente, según las conveniencias, y preferentemente es suficiente mantener condiciones de fase sustancialmente líquida en la zona de reacción.

El iniciador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención es un iniciador de hidrocarbilmolinitio, y aparte de esta limitación puede ser cualquier iniciador conocido para polimerización en solución del tipo de monómero que se describe aquí.

Los iniciadores hidrocarbilmolnofuncionales, o compuestos que pueden utilizarse incluye, a título de ejemplo, el etilitio, el isopropilitio, el n-butilitio, el sec-butilitio, el ter-octilitio, el n-eicosilitio, el fenilitio, el 2-naftilitio, el 4-butilfenilitio, el 4-tolilitio, el 4-fenilbutilitio y el ciclohexilitio, solos, o en mezcla, pero se prefieren actualmente, el n-butilitio, y el sec-butilitio en razón de su disponibilidad y conveniencia, y entre estos el más preferido es el n-butilitio para homopolimerización inicial de monovinilareno.

La cantidad de iniciador hidrocarbilmmonolitio utilizada puede variar ampliamente, según se desee, de acuerdo con el peso molecular deseado para la formación en bloque del poliestireno inicial, ya que el peso molecular es, de manera sustancial inversamente proporcional al número de átomos de litio presentes inicialmente, después de restar cualquier menor consumo de iniciador de hidrocarbilmmonolitio por trazas de venenos de iniciador que pueden acompañar el monómero, el disolvente, o el dispositivo reactor. Aparte de la cantidad necesaria para compensar cualquier traza de veneno de iniciador originalmente presente, la cantidad de iniciador utilizada puede variar ampliamente, por ejemplo entre 0,001 y 3 aproximadamente, y preferentemente entre aproximadamente 0,01 y 0,3 partes en peso por 100 partes de monómero.

En las homopolimerizaciones de un monovinilareno tal como el estireno, es frecuentemente conveniente y adecuado, y desde luego preferible, incluir una pequeña cantidad de un compuesto orgánico polar para facilitar la iniciación y la polimerización del monovinilareno. Pueden utilizarse compuestos orgánicos conocidos en la técnica para este fin, en particular los que incluyen hidrocarbiletos y aminas terciarias. Estos compuestos polares, en particular los éteres tales como el tetrahidrofurano o el dietileter, pueden también afectar más tarde el contenido de insaturación de vinilo del dieno conjugado polimerizado a continuación tal como en particular el butadieno.

La cantidad de este compuesto orgánico polar utilizada puede variar ampliamente aunque, a título de ejemplo, puede indicarse una cantidad variable entre apro-

aproximadamente 0,001 y 10 partes en peso por 100 partes de monómero, y preferentemente incluida entre 0,01 y 1 partes en peso por 100 partes de monómero.

En la primera etapa o fase de polimerización, el compuesto orgánico polar monómero utilizado como disolvente, así como el iniciador, se añaden al dispositivo reactor de polimerización, y la mezcla de polimerización resultante se lleva a continuación a la temperatura de polimerización deseada para polimerizar el monómero o monómeros hasta una transformación sustancialmente completa, y la polimerización puede realizarse en un tiempo de aproximadamente 1 minuto a 10 horas y preferentemente de 10 minutos a 2 horas aproximadamente para conseguir una transformación preferentemente sustancialmente completa.

#### Segunda Fase

##### Segundo Monómero

El segundo monómero utilizado es un dieno conjugado, y el dieno conjugado es preferentemente un dieno hidrocarbonado conjugado, de manera preferida un dieno conjugado que contiene de 4 a 8 átomos de carbono por molécula previsto para utilización industrial, y actualmente los que se prefieren por motivos similares son el butadieno y el isopreno, y entre estos se preferirá en particular el butadieno.

Los compuestos que pueden indicarse a título de ejemplo incluyen el 1,3-butadieno, el isopreno, así como el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, el piperileno, el 1,3-hexadieno, el 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, el 1,3-octadieno, solos, o en mezcla.

La cantidad o la proporción deseada del segundo

Monómero, es decir el dieno conjugado, se añade a la mezcla de polimerización resultante de la primera fase de polimerización cuando se ha realizado de manera sustancialmente completa la conversión del monómero monovinilareno utilizado en ella,

La cantidad relativa de dieno o de dienos conjugados, en función del compuesto o de los compuestos aromáticos de monovinilo utilizados originalmente, puede variar en una amplia gama. La proporción debe ser tal que se obtenga un copolímero sustancialmente cauchutoso como producto final. Para la preparación de copolímeros cauchutosos, la proporción de dieno conjugado con relación al monovinilareno debe ser suficiente para que se obtenga un producto copolímero sustancialmente cauchutoso o elastomérico. No existe ningún punto de cambio brusco respecto a la proporción entre el dieno conjugado y el monovinilareno que confiere propiedades elastoméricas cauchutosas al copolímero resultante aunque, en general, se necesitan a título de ejemplo, por lo menos 50 partes en peso de dieno conjugado por 100 partes en peso de monómeros totales. En estas condiciones, para un copolímero cauchutoso, como es preferido de acuerdo con la invención, la relación ponderal entre dieno conjugado y monovinilareno debe estar incluida en la gama de 50:50 a 95:5 aproximadamente. Se ha comprobado que la relación ponderal entre dieno conjugado y monovinilareno debe estar incluida preferentemente entre 85:15 y 70:30 y la relación actualmente más preferida es de aproximadamente 80:20.

Conjuntamente con la adición del dieno conjugado a la mezcla de polimerización que resulta de la primera

- [ Fase de polimerización, se añade una cantidad suplementaria de iniciador a base de hidrocarbilmmonolitio. Es importante que la cantidad de iniciador utilizada en la segunda carga adicional sea superior a la cantidad utilizada en la primera carga adicional con el primer monómero. De manera general, la cantidad de iniciador añadida en la segunda fase o en la segunda carga adicional es superior en 1 a 400% en peso respecto a la cantidad de iniciador de la primera fase o primera carga, y preferentemente superior en 10 a 300% en peso. La segunda carga adicional es superior aproximadamente en 0,01 parte en peso por 100 partes de monómero. La cantidad utilizada de esta manera puede variar ampliamente, por ejemplo entre 0,001 y 3 partes en peso, por 100 partes de monómero, y de manera preferida entre 0,01 y 0,3 partes en peso por 100 partes de monómero.

La segunda fase de polimerización se realiza sustancialmente de la misma manera que la que ha sido descrita más arriba para la primera fase de polimerización respecto a temperaturas, presión, tiempo, etc. De manera general, no se necesita utilizar una cantidad suplementaria de disolvente, aunque esto no está prohibido si se desea.

#### Tercera Fase

##### 25 Terminación (Acoplamiento)

Al final de la polimerización sustancialmente completa de la primera fase o primera etapa, el producto es una mezcla de cadenas activas de polimonovinilareno, terminadas cada una con un átomo de litio. La adición del dieno conjugado y del iniciador suplementario produce en-

— [ entonces, por lo menos, dos reacciones, una polimerización ]  
del dieno conjugado sobre las cadenas activas de polimonovi-  
nilareno dando lugar a la formación de un polimonovinila-  
reno-litio en bloque dieno bloque-policonjugado, conjunta-  
5 mente con la homopolimerización de una parte del dieno  
conjugado en razón de la cantidad suplementaria de inicia-  
dor de litio monofuncional añadida que resulta en la pre-  
sencia de ciertas cantidades de polibutadieno-litio. El  
material resultante es una mezcla de polímero-litio  
10 di-bloque y de polímero-litio mono-bloque.

La mezcla resultante se trata por medio de un  
agente de acoplamiento para producir una mezcla de blo-  
ques lineales acoplados, o una mezcla de bloques radiales  
acoplados, según la funcionalidad efectiva del agente de  
15 acoplamiento utilizado.

Tal y como se utiliza aquí, el término "acopla-  
miento" es un término genérico amplio que significa el  
hecho de poner conjuntamente y unir por medio de un átomo  
de acoplamiento central o de un medio de acoplamiento dos  
20 o más de las cadenas poliméricas activas terminadas con  
litio.

Una amplia variedad de compuestos adecuados pa-  
ra estas aplicaciones pueden ser utilizados. Entre los  
agentes de ramificación adecuados están los compuestos  
25 multivinilos aromáticos, los multiepóxidos, los multiiso-  
cianatos, las multiminas los multialdehidos, las multice-  
tonas, los multihaluros, los multianhidridos, los multies-  
teres, que son preferentemente ésteres de polialcoholes  
con ácidos monocarboxílicos, y los diésteres, que son  
30 preferentemente ésteres de alcoholes monohídricos con

ácidos dicarboxílicos, etc., así como mezclas de estos.

Unos ejemplos de compuestos multivinil aromáticos adecuados incluyen el divinilbenceno, el 1,2,4-trivinilbenceno, el 1,3-divinilnaftaleno, el 1,8-divinilnaftaleno, el 1,3,5-trivinilnaftaleno y el 2,4-divinilbifenil. Actualmente se prefieren hidrocarburos divinil aromáticos de un tipo preferido, en particular divinilbenceno en su orto-meta-o-para-isómero. El divinilbenceno comercial que es una mezcla de los tres isómeros y otros compuestos es completamente satisfactorio.

Aunque pueda utilizarse cualquier multiepóxido, se prefieren aquellos que son líquidos ya que se manipulan más fácilmente y forman un núcleo relativamente pequeño para el polímero radial. Entre los multiepóxidos se prefieren especialmente los polímeros hidrocarbonados epoxidizados tales como el polibutadieno líquido epoxidizado y aceites vegetales epoxidizados, tales como el aceite de soja epoxidizado y el aceite de semilla de linaza epoxidizado. Otros compuestos epoxi, tales como el 1,2;5,6;9,10-triepoxidecano, etc, pueden ser utilizados.

Unos ejemplos de multiisocianatos adecuados incluyen el benceno-1,2,4-triisocianato y el naftaleno-1,2,5,7-tetraisocianato. Particularmente adecuado es un producto disponible en el comercio conocido como PAPI-1, es decir un poliarilpoliisocianato que tiene en término medio tres grupos de isocianato por molécula y un peso molecular medio de aproximadamente 380. Este compuesto puede ser representado por una serie de anillos de benceno isocianato-sustituido unido por enlaces metileno.

Las multiminis, conocidas también como compues-

Los multiaziridinilo son preferentemente las que contienen 3 o más anillos de aziridina por molécula. Ejemplos de estos compuestos incluyen óxidos o sulfuros de triaziridinil fosfina tales como el óxido de tri(1-aziridinil)fosfina, el 5 óxido de tri(2-metil-1-aziridinil)-fosfina y el sulfuro de tri(2-etil-3-decil-1-aziridinil)fosfina.

Los multialdehidos están representados por compuestos, tal como el 1,4,7-naftalentricarboxialdehido, el 1,7,9-antracen-tricarboxialdehido, el 1,1,5-pentanotricarboxialdehido, y compuestos alifáticos y aromáticos similares que contienen multialdehidos. 10

Las multiketonas pueden ser representadas por compuestos tales como la 1,4,9,10-antracenotetrona y la 2,3-diacetonilciclohexanona.

Los ejemplos de multianhidridos incluyen copolímero de dianhídrido piromelítico y de anhídrido de estireno-maleico, etc. 15

Ejemplos de multiésteres incluyen dietiladipato, trietilcitrato y 1,3,5-tricarbetoxibenceno.

Entre los multihaluros, se prefieren actualmente los tetrahaluros de silicona tales como el tetracloruro de silicona, el tetrabromuro de silicona y el tetraioduro de silicona, así como los trihalosilanos, tales como el trifluorsilano, el triclorosilano, el tricloroetilsilano y el tribromobencilsilano, etc. Se prefieren igualmente los hidrocarburos multihalógeno-sustituídos, tales como el 20 1,3,5-tri(bromoetil)benceno y el 2,5,6,9-tetracloro-3,7-decadieno, en los cuales el halógeno está sujeto a un átomo de carbono que es alfa para un grupo de activación tal como un enlace éter, un grupo carbonilo, o un enlace doble 25 30

- [ Cárbono-carbono. Igualmente, pueden estar presentes en los compuestos activos conteniendo halógeno sustituti-  
vos inertes respecto a los átomos de litio en el polí-  
mero de reacción final. En variante, pueden estar pre-  
5 sentes otros grupos reactivos adecuados diferentes del  
halógeno descrito más arriba.

Unos ejemplos de compuestos que contienen más  
de un tipo de grupo funcional incluyen la 1,3-dicloro-2-  
propanona; la 2,2-dibromo-3-decanona, la 3,5,5-trifluor-  
10 4-octanona, la 2,4-dibromo-3-pentanona, la 1,2;4,5-diepo-  
xi-3-pentanona, la 1,2;4,5-diepoxi-3-hexanona, la  
1,2;11,12-diepoxi-8-pentadecanona y la 1,3;18,19-diepoxi-  
7,14-eicoxanediona.

Además de los multihaluros de silicona descri-  
15 tos más arriba, pueden utilizarse fácilmente como agentes  
de acoplamiento y de ramificación multihaluros metálicos,  
en particular los multihaluros de estaño, plomo y germa-  
nio.

Las contrapartidas difuncionales de estos agen-  
20 tes pueden también ser utilizadas lo que permite obtener  
un copolímero lineal en bloque acoplado en lugar de un  
copolímero ramificado en bloque.

De manera general, y a título de ejemplo, se  
utiliza una gama de aproximadamente 0,01 a 4,5 equivalen-  
25 tes de agente de acoplamiento por cada equivalente de  
polímero-litio, y se prefiere actualmente de 0,01 a 1,5  
para obtener la viscosidad de Mooney deseada. Cantidades  
más importantes tienden a dar lugar a la producción de  
polímeros conteniendo grupos de reacción final o de aco-  
30 plamiento insuficiente. Un equivalente de agente de tra-

tamiento por cada equivalente de litio se considera una cantidad óptima para una ramificación máxima si se desea obtener este resultado en la producción. El agente de acoplamiento puede ser añadido en solución hidrocarbonada, por ejemplo en ciclohexano, a la mezcla de polimerización en el reactor final con un mezclado adecuado para la distribución y la reacción.

#### Recuperación del Polímero

Como se efectúa corrientemente en las operaciones de polimerización, es preferible añadir un antioxidante al efluente procedente del reactor final para retardar los efectos potencialmente perjudiciales del contacto con el oxígeno. Un antioxidante típico es el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a título de ejemplo puede mencionarse una cantidad incluida entre aproximadamente 0,5 a 1 parte en peso por cada 100 partes de monómeros.

La mezcla de reacción se trata para destruir cualesquiera uniones residuales carbono-litio que pudieran estar presentes y para recuperar el polímero. El polímero puede ser precipitado y las demás cantidades de litio, en su caso, pueden ser desactivadas mediante adición de un alcohol inferior, por ejemplo un alcohol de isopropilo, después de lo cual se prepara el polímero obtenido del diluyente de polimerización y de los residuos por medios tales como decantación, filtración, centrifugación o separación por vapor, conjuntamente con la extracción de los agentes volátiles a presión reducida y bajo temperatura moderada de aproximadamente 60°C.

En la opinión del inventor, los copolímeros en bloque acoplados que han sido preparados con el procedi-

miento según la invención son originales y sus propiedades son poco corrientes. Es posible añadirles una variedad de ingredientes que incluyen agentes de relleno, colorantes, pigmentos, agentes de curado o entrecruzamiento, ablandadores, y agentes de refuerzo, etc, en varias operaciones de mezclado.

Más particularmente, los copolímeros en bloques acoplados de acuerdo con la invención pueden utilizarse ventajosamente en formulaciones de adhesivos, ya que se ha comprobado que los productos permiten obtener ventajas particularmente interesantes en razón de su mayor pegajosidad y de su resistencia a la termodeformación plástica más elevada cuando se utilizan para composiciones de adhesivos. Los polímeros son particularmente útiles en adhesivos que funden en caliente.

E J E M P L O S

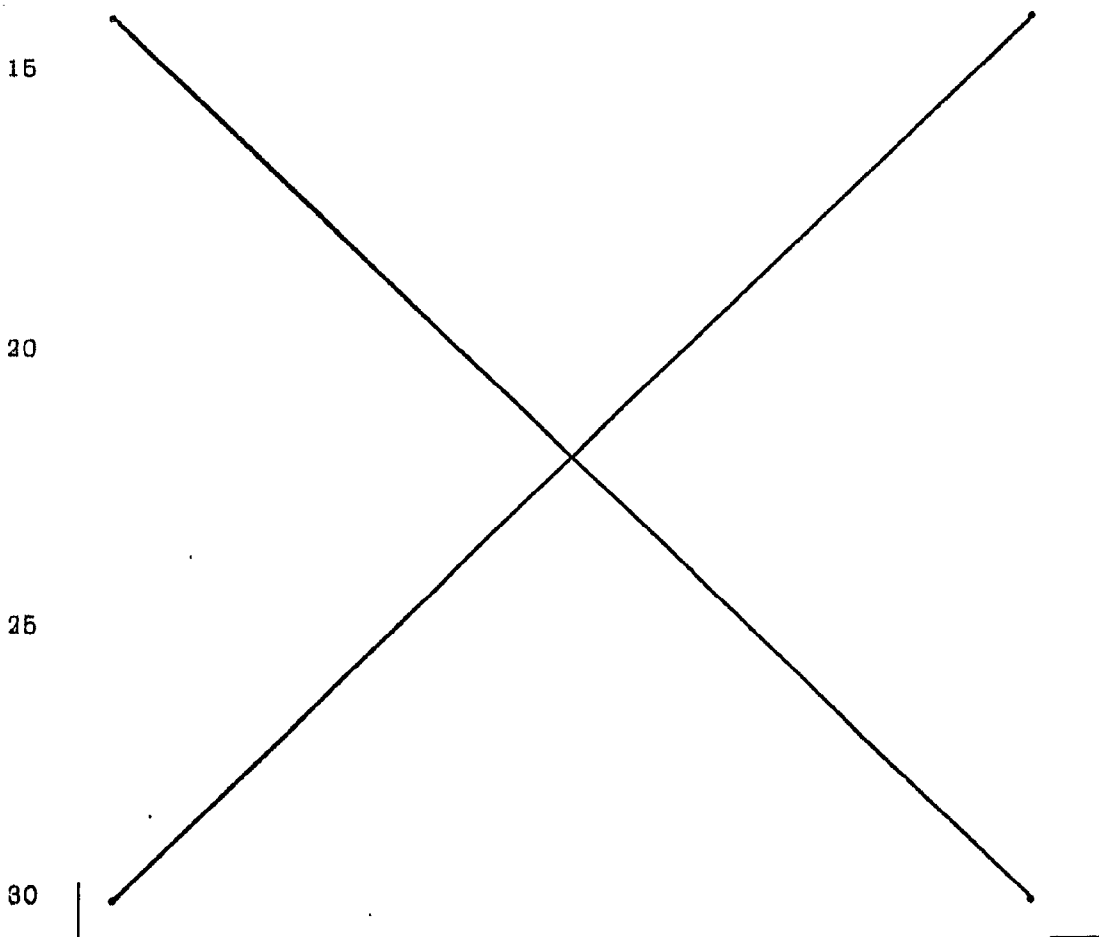
Los siguientes ejemplos permitirán entender más claramente la invención y las propiedades adhesivas particulares que pueden obtenerse en varias composiciones. Los productos particulares, las condiciones particulares, las relaciones, las proporciones, etc que se utilizan, se dan a título ilustrativo y sin carácter limitativo del alcance razonable de la invención y de sus variantes.

E J E M P L O I

En un reactor de polimerización, se han introducido 600 partes en peso de ciclohexanona y 0,05 partes en peso de tetrahidrofurano. Se cargaron 20 partes en peso de monómero de estireno y varias cantidades de n-butilitio dejando que polimericen a 66°C, con una temperatura de cresta de 69°C. A continuación se añadieron 80 partes de

butadieno y el resto del n-butilitio, y se dejó continuar la polimerización hasta una temperatura de cresta final de 107°C. Se añadió después una cantidad estequiométrica de tetracloruro de silicio como agente de acoplamiento y se recuperó, secó y utilizó el polímero para su valoración.

En la operación de control 1 se emplearon los mismos pesos relativos de monómeros y la misma adición secuencial aunque se empleó sólo una carga única de iniciador n-butilitio. El polímero de control resultante no contenía sección de polibutadieno, estando su estructura representada por la fórmula  $(\text{Sty-Bd})_4\text{Si}$ . Los detalles de las operaciones y de las propiedades físicas de los polímeros se indican en la siguiente página.



## T A B L A I

COPOLIMEROS EN TELEBLOQUES DE BUTADIENO/ESTIRENO 80/20 CON  
ADICION DE INICIADOR EN VARIAS ETAPAS

Polímero	1 Control	2	3	4 Comparación	5(e)	6(d)
NEL, phm (f) primera	0,186	0,050	0,085	0,142	0,089	0,085
segunda	---	0,140	0,105	0,048	0,111	0,105
THF, phm (f)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
SiCl <sub>4</sub> , phm (f) /	0,139	0,126	0,126	0,126	0,133	0,126
Fusión momentánea (a)	0,6	0,3	0,5	0,7	0,3	0,2
I.V.	1,16	1,06	1,00	1,03	1,07	1,10
Estireno, %	19,7	20,9	20,4	19,4	19,3	19,3
Poliestireno, %	18,3	18,9	18,6	18,0	18,4	18,1
MwX10 <sup>-3</sup> /MnX10 <sup>-3</sup>	191/148	171/117	160/121	158/121	188/154	192/151
Trans, % <sup>(b)</sup>	41,1	38,4	39,6	39,8	36,0	38,1
Vinilo, % <sup>(b)</sup>	8,3	8,5	8,4	8,6	8,6	8,9

(a) 180°C; 5 kg.

(b) Los valores de microestructura están basados en el peso total del polímero.

(c) Adición continua de butadieno.

(d) Mezclado en cuatro operaciones, operaciones 2-5.

(e) Partes en peso por 100 partes de monómero.

Unas muestras de polímeros preparados como se indica más arriba han sido utilizadas en una formulación de adhesivo sensible a la presión que funde en caliente, y han sido comprobadas. Los resultados se indican en la

5 Tabla que sigue:

Fórmula

(partes en peso)

100 partes de copolímero en bloque acoplado

100 partes de gliceroléster de ácido de trementina  
(Foral 85, Hércules)

10

40 partes de resina de cumarona indeno (Cumar LX  
504, Neville Chem)

60 partes de aceite nafténico de extensión  
(Shellfelx 361, Shell)

1 parte de dilauriltiodipropionato (DLTDP)

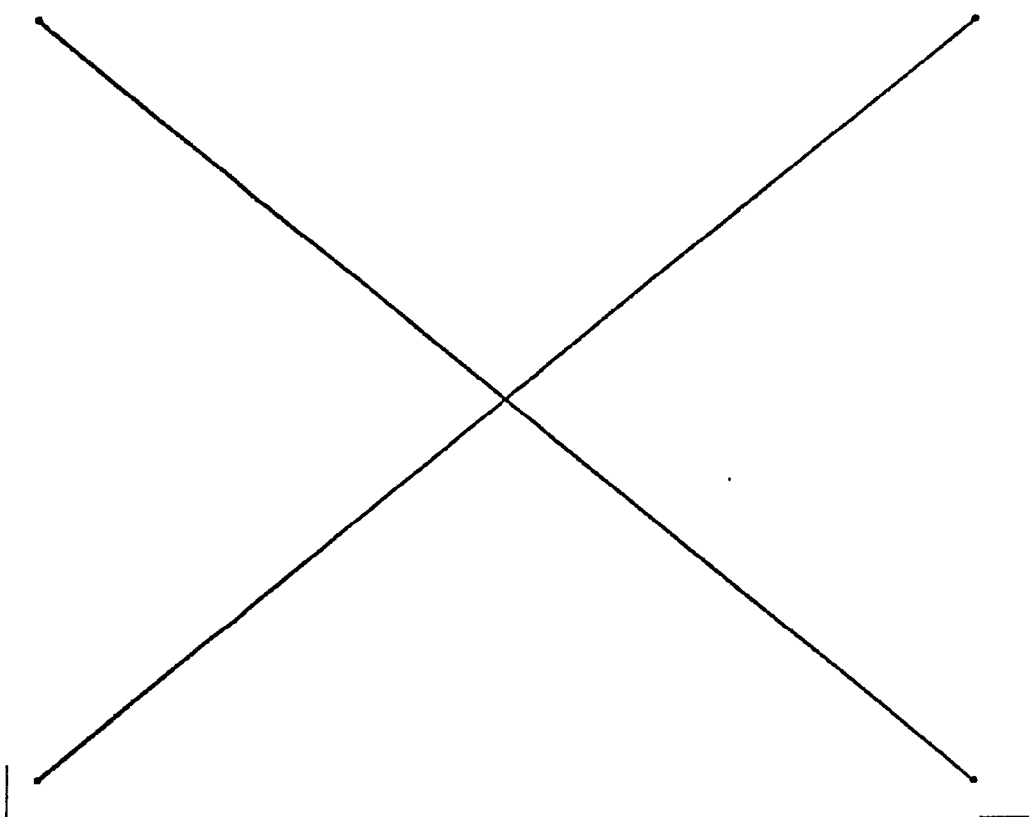
15

4 partes de fosfito bisfenólico, arilado, al-  
quilado (Agerite Geltrol, Vanderbilt Company).

20

25

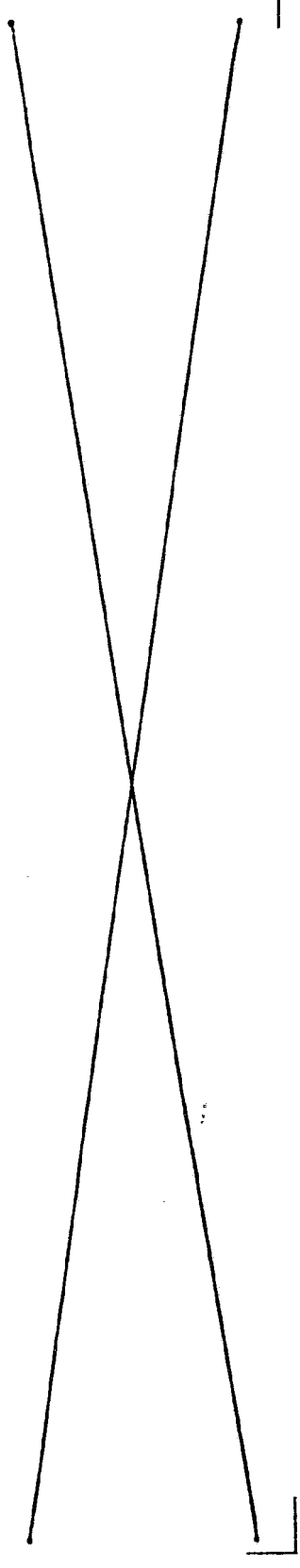
30



T A B L A II

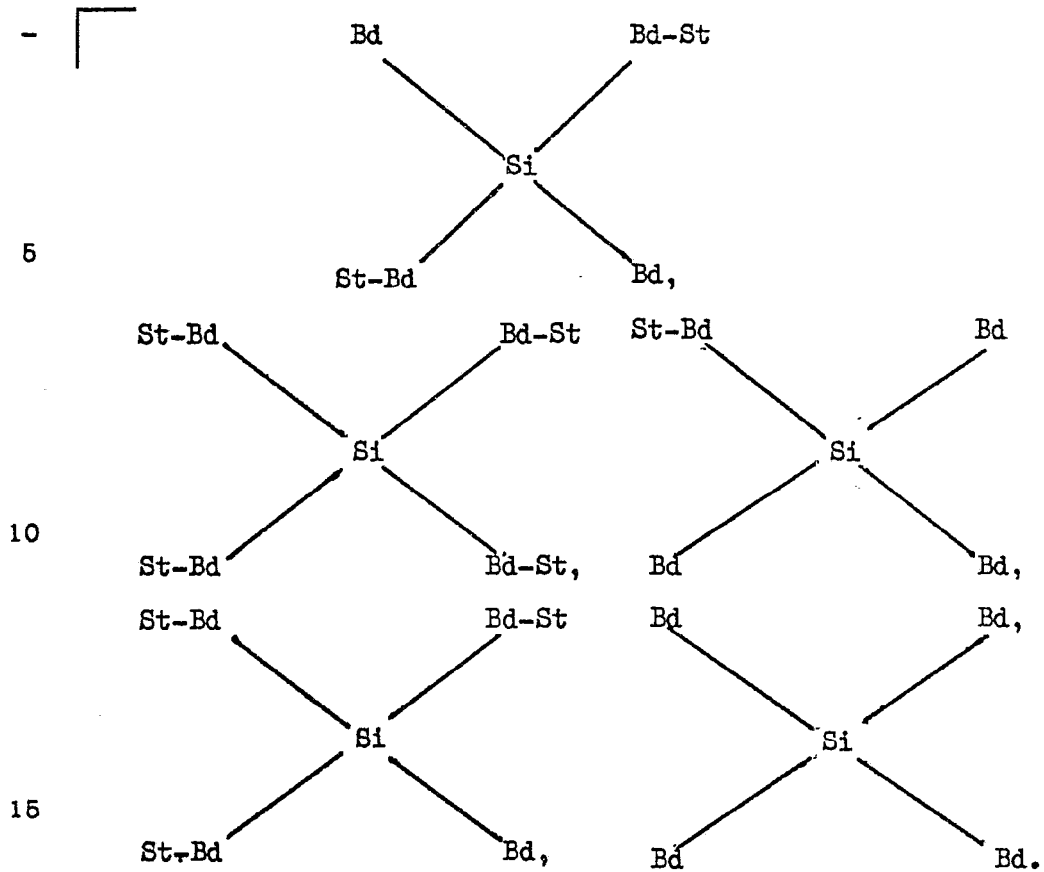
PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS TELEBLOQUES DE BUTADIENO/  
ESTIRENO 80/20 CON RAMIFICACIONES POLIBUTADIENO

	<u>Polimero</u>					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	<u>Control</u>			<u>Comparación</u>		
Viscosidad a 177°C (poise) inicial	33,900	78,000	18,100	27,900	25,100	32,200
Después de 24 horas	162,250	306,000	8,700	54,200	106,500	75,500
Poder de retención, horas hasta fallo de 1,58 mm (1/16 pulg) 60°C; 453 g (1 libra)	0,2	>24	15	0,4	>24	>24
Pegajosidad en muestra de poliuretano, gramos inmediata	837	1,206	1,220	863	1,183	1,223



La operación comparativa 4 no es más favorable que la operación de control 1 y demuestra claramente la importancia de dividir el iniciador en partes desiguales utilizándose inicialmente la porción más pequeña. Los datos que corresponden a las operaciones 2, 3, 5 y 6 indican que la adición en varias partes del iniciador permite obtener una mejora pegajosidad y una mejor capacidad de retención, así como una mayor estabilidad térmica. Incluso la mezcla (Operación 5) constituida por cuatro tandas indica una mejora respecto a la operación de control (operación 1). La operación 6 corresponde a una polimerización con adición continua de butadieno pero con adición de iniciador fresco después de la polimerización total del estireno. El resultado neto de la adición continua es que el bloque de polibutadieno tiene una distribución de peso molecular más ancha. El efecto sobre las propiedades adhesivas parece ser insignificante.

Como puede observarse en la descripción que antecede el producto polimérico obtenido de acuerdo con la invención no es una estructura única sino que representa en realidad una composición poco usual, original y poco evidente, que es una mezcla de varios tipos de estructuras. Utilizando estireno como monovinilareno típico, butadieno como dieno conjugado típico, silicio como residuo procedente de un agente de acoplamiento a base de silicio, y suponiendo que el agente de acoplamiento es efectivamente tetrafuncional, lo que sigue representa los tipos de estructura en un copolímero en bloques radial acoplado presente en la composición polimérica total obtenida de acuerdo con el procedimiento según la invención.



Bd = bloque de poli(dieno conjugado) tal como polibutadieno.

St = bloque de poli(monovinilareno) tal como poliestireno.

En las formulaciones de adhesivo de acuerdo con un aspecto de la invención, estas composiciones incluyen, además del copolímero en bloque acoplado que ha sido descrito, un agente de pegajosidad, un plastificante, un estabilizador y un diluyente, en la cantidad deseada y preferible para cada composición.

Como lo saben los expertos en esta técnica, las formulaciones de adhesivo contienen generalmente varios ingredientes en cantidades similares a las que se indican en la siguiente fórmula:

.....

	<u>Fórmula</u>	
<u>Componente</u>		<u>Partes en peso</u>
	Copolímero en bloque acoplado	100
	Agente de pegajosidad	40-150
5	Plastificante	0-100
	Estabilizador	0,1-5
	Solvente cuando se utiliza	75-2.000
	Agua cuando se utiliza	5-250

Los agentes de pegajosidad que pueden mencionarse a título de ejemplo son cualesquiera de las sustancias resinosas conocidas en la técnica para mejorar la pegajosidad de las composiciones adhesivas. Como ejemplos de estos agentes de pegajosidad pueden mencionarse resina, derivados de resina, resinas politerpénicos, resinas fenólicas y resinas de cumarona-indeno, solas, o en mezclas.

En las formulaciones de adhesivos según la invención pueden utilizarse cualesquiera de los plastificantes conocidos en la técnica de fabricación de adhesivos. Estos agentes plastificantes incluyen aceites de extensión, aromáticos, parafínicos o nafténicos, así como una variedad de polímeros y copolímeros líquidos utilizados como agentes plastificantes, como por ejemplo el polibuteno líquido y el polibutadieno líquido.

Usualmente se emplean estabilizantes en formulaciones de adhesivos para inhibir la degradación del adhesivo debido a la exposición al calor, a la luz, al oxígeno, al ozono, etc. Unos ejemplos de estos estabilizadores, útiles en las formulaciones de composiciones de adhesivos según la invención incluyen los fenoles bloqueados, los fosfitos, los fosfitos fenólicos y los ésteres tiodicarbo-

- [xilatos, solos, o en mezcla. ]

Los adhesivos según la invención pueden aplicarse a sustratos, en forma de soluciones, emulsiones, dispersiones o en estado fundido. Cuando se emplean como soluciones, las formulaciones pueden contenerse adecuadamente en solventes hidrocarbonados, tales como el n-hexano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno y mezclas de los mismos. Cuando se emplean como emulsiones o dispersiones, pueden utilizarse en las formulaciones soportes adecuados tales como agua, y emulsionantes adecuados tales como el dialquilsodiosulfosucinato o el alquilarilpoliétersulfonato de sodio.

Naturalmente, puede convenientemente incluir materiales tales como pigmentos, agentes de mojado, agentes de curado, agentes de refuerzo y agentes de relleno a las formulaciones adhesivas.

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.

30 [ ]

REIVINDICACIONES :

5 1). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, caracterizado por las operaciones que consisten en polimerizar un primer monómero elegido entre hidrocarburos aromáticos en condiciones de polimerización en solución utilizando un diluyente hidrocarbonado, una primera carga efectiva de un iniciador a base de hidrocarbilmmonolitio, en condiciones efectivas de temperatura, presión y tiempo, en  
10 añadir a la mezcla de polimerización todavía activa que resulta de ésta por lo menos un segundo monómero elegido entre dienos conjugados, conjuntamente con una segunda carga adicional efectiva de un iniciador a base de hidrocarbilitio, con la condición de que dicha segunda carga adicional de iniciador sea superior a la primera carga adicional  
15 de iniciador, y continuando dicha polimerización, y a continuación, en tratar la mezcla de polimerización resultante con una cantidad efectiva de un agente de acoplamiento que es por lo menos difuncional, produciendo así una mezcla  
20 de copolímeros en bloque acoplados presentando propiedades eficaces en formulaciones de adhesivos.

25 2). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático de monovinilo contiene de 8 a 12 átomos de carbono por molécula y dicho dieno conjugado contiene de 4 a 8 átomos de carbono por molécula.

30 3). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado según la reivindicación 2) caracterizado porque dichas condiciones de polimerización

30  
kg

en solución incluyen una temperatura de polimerización comprendida en una gama aproximada  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , con una presión suficiente para mantener los agentes reactivos y los diluentes sustancialmente en fase líquida.

5 4). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 3), caracterizado porque dicho iniciador a base de hidrocarbilitio se utiliza en una gama aproximada de 0,001 a 3 partes en peso por 100 partes de monómero tanto en dicha primera adición de iniciador como en dicha segunda adición de iniciador.

5) Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 4), caracterizado porque la polimerización de dicho primer monómero se efectúa en presencia suplementaria de un compuesto orgánico polar en una cantidad incluida en la gama de 0,001 a 10 partes en peso por 100 partes de monómero aproximadamente.

6). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 4) caracterizado porque se utiliza una relación ponderal de dieno conjugado monovinilareno incluida en la gama de 50:50 a 95:5 aproximadamente.

7). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 6), caracterizado porque dicho monovinilareno es estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, o 4-propilestireno; y dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 1,3-hexadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, o 1,3-octadieno.

8). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 7), caracterizado porque se utiliza una relación ponderal entre dicho dieno conjugado y dicho monovinilareno incluida en la gama del orden de 85:15 y 70:30, siendo dicho monovinilareno estireno, y siendo butadieno dicho dieno conjugado.

9). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 8), caracterizado porque el iniciador a base de hidrocarbilitio es n-butilitio, dicho compuesto polar orgánico es tetrahidrofurano y la mencionada relación entre butadieno y estireno es aproximadamente de 80:20 siendo dicho agente de acoplamiento tetracloruro de silicio.

10). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 4), caracterizado porque la cantidad de dicho iniciador a base de hidrocarbilitio que se añade como segunda carga de iniciador es superior en 1 a 4% en peso a la cantidad añadida como dicha primera carga de iniciador.

11). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 4), caracterizado porque en la citada polimerización se utiliza dicho iniciador a base de hidrocarbilitio en una gama aproximada de 0,01 a 0,3 partes en peso por 100 partes de monómero en la primera carga de iniciador y en 0,01 a 0,3 partes en peso por 100 partes de monómero en la segunda carga de iniciador, con la condición que dicha segunda carga sea superior por lo menos en 0,01 parte en peso por 100 partes de monómero respecto a dicha primera carga.

12). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho agente de acoplamiento es un compuesto multivinilo aromático, multiepóxido, multiisococianato, multiimina, multialdehído, multiketona, multihaluro, multianhídrido, multiéster como el éster de un polialcohol con un ácido monocarboxílico, o diéster como el éster de un alcohol monohídrico con un ácido dicarboxílico, o mezclas de estos compuestos.

13). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 12), caracterizado porque dicho agente de acoplamiento es un multihaluro y es un haluro de silicio.

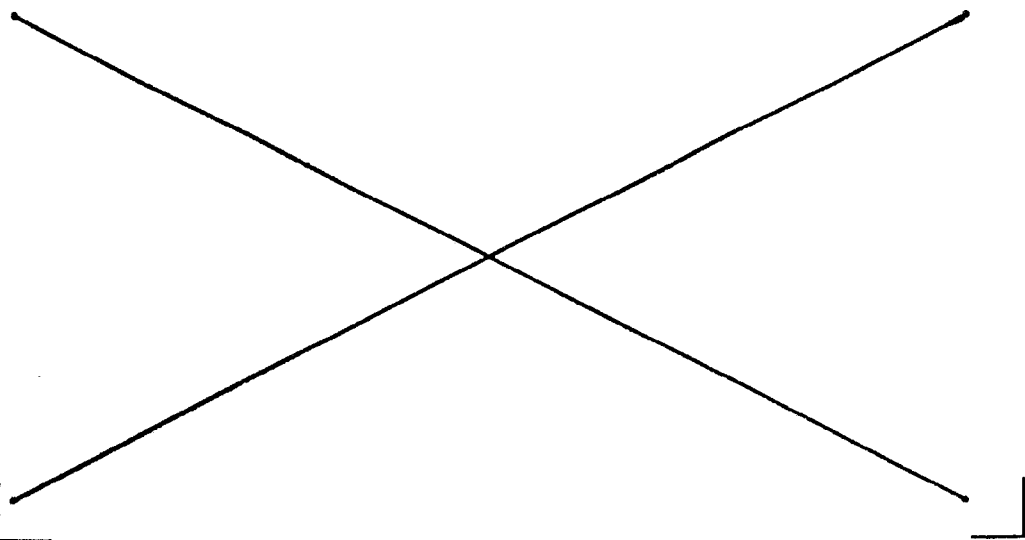
14). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 12), caracterizado porque aproximadamente 0,01 a 4,5 equivalentes de agente de acoplamiento por cada equivalente de polímero-litio se obtienen a partir de dicha segunda fase de polimerización.

15). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye las operaciones de polimerizar un primer monómero elegido entre los hidrocarburos aromáticos de monovinilo en condiciones de polimerización en solución utilizando un diluyente hidrocarburo, una primera carga suplementaria de iniciador a base de hidrocarbilmónolitio, en condiciones eficaces de temperatura, presión y tiempo, y en añadir a la mezcla resultante de polimerización todavía activa por lo menos un segundo monómero elegido entre dienos conjugados, conjuntamente

con una segunda carga activa de iniciador a base de hidrocarbilitio, con la condición que dicha segunda carga de iniciador sea superior a dicha primera carga de iniciador, y en proseguir dicha polimerización, y a continuación tratar la mezcla de polimerización resultante con una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento por lo menos trifuncional, obteniéndose así una mezcla de copolímeros en bloque acoplados.

16). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de acoplamiento utilizado en la obtención de dicho copolímero es por lo menos trifuncional lo que da lugar a una mezcla que incluye polímeros en bloque radiales acoplados.

17). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 15), caracterizado porque dicho copolímero se obtiene utilizando un agente de acoplamiento a base de silicio tetrafuncional y el producto copolímero resultante es una mezcla que incluye los elementos representados por la siguiente fórmula:



30  
Rg



19). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 18), caracterizado porque en la mencionada composición adhesiva el copolímero utilizado es un copolímero en bloque de butadieno/estireno.

20). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 18), caracterizado porque el copolímero en la composición adhesiva es un copolímero en bloque de butadieno/estireno con relación ponderal de 80/20.

21). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 20), caracterizado porque dicha composición adhesiva incluye aproximadamente 100 partes del copolímero en bloque acoplado, aproximadamente 100 partes de gliceroléster de ácido de resina, 40 partes de resina de cumarona-indeno, 60 partes de aceite de extensión, 1 parte de dilauriltiodipropionato, 4 partes de fosfito bisfenólico arilado alquilado.

22). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 16), caracterizado porque utilizando dicho copolímero la composición adhesiva presenta la particularidad de incluir 100 partes de dicho copolímero en bloque acoplado, aproximadamente 40-150 partes de agente de pegajosidad, hasta 100 partes de agente plastificante, de 0,1 a 5 partes de agente estabilizador, utilizando opcionalmente un solvente en la gama de 75-2.000 partes, o agua en la gama de 5-250 aproximadamente partes, refiriéndose todas estas partes a peso.

23). Procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque acoplado, según la reivindicación 22),

*Hej*

- [ caracterizado porque en dicha composición adhesiva el men-  
cionado copolímero es copolímero en bloque de butadieno/es  
tireno. ]

5 24). Procedimiento para la preparación de un co-  
polímero en bloque acoplado, según la reivindicación 23),  
caracterizado porque en dicha composición adhesiva el ci-  
tado copolímero es un copolímero en bloque de butadieno/es  
tireno con relación ponderal de 80/20.

10 25). Procedimiento para la preparación de un co-  
polímero en bloque acoplado, según la reivindicación 24),  
caracterizado porque dicha composición adhesiva incluye  
aproximadamente 100 partes de dicho copolímero en bloque  
acoplado, aproximadamente 100 partes de gliceroléster de  
ácido de resina, 40 partes de resina de cumarona-indeno,  
15 60 partes de aceite de extensión, 1 parte de dilautiltiodi  
propionato, 4 partes de fosfito bisfenólico alquilado ari-  
lado.

20 26). Procedimiento para la preparación de un co-  
polímero en bloque acoplado, según la reivindicación 22),  
caracterizado porque el artículo manufacturado incluye por  
lo menos dos partes unidas con la composición adhesiva men-  
cionada.

25 27). Procedimiento para la preparación de un co-  
polímero en bloque acoplado, según la reivindicación 18),  
caracterizado porque el artículo manufacturado incluye por  
lo menos dos partes unidas con la composición adhesiva men-  
cionada.

28). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN  
COPOLIMERO EN BLOQUE ACOPLADO".

30 [ Todo ello según queda expuesto en la presente Me- ]

- [ moria que consta de treinta hojas foliadas y mecanogra-  
fiadas por una sola cara. ]

MADRID, 21 de Junio de 1.978.

P.A.

*Modesto Pita*  
P.A.

5

10

15

20

25

30

*ben*