

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

10 ES	11 NUMERO	10 AI
21	476.927	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17-1-1979	

PATENTE DE INVENCION

Fl. 16-7-79

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
870.779	19-1-1978	EE.UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO"

71 SOLICITANTE (S)
MOBIL OIL CORPORATION (File:F-9685)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
ARISTOTLE GEORGE PRAPAS

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.852)

jga

BAD ORIGINAL

La presente invención se relaciona con una mezcla polimerizable de metilestirenos isoméricos y con polímeros de estas mezclas.

5 El estireno ha sido utilizado durante largo tiempo en la fabricación de polímeros y el poliestireno se ha comercializado en gran medida para diversos propósitos. Los estirenos alquilados como el alfa-metilestireno también han sido de interés para ciertos propósitos.

10 Los estirenos nucleares sustituidos con alquilo también se han utilizado en diversas aplicaciones. El número utilizado principalmente se conoce como viniltolueno. Este es una mezcla que consiste principalmente de meta- y para-metil estirenos (vinil toluenos) producidos por la deshidrogenación catalítica de una mezcla de los m- y p-
15 -etiltoluenos correspondientes. La mezcla de etiltolueno en sí se obtiene por la destilación fraccionaria de una mezcla de los o-, m- y p-etiltoluenos. La relación de m- y p-isómeros en la mezcla monomérica es aproximadamente 65:35 (m:p). Un resumen conveniente de la preparación y
20 propiedades de la mezcla monomérica y de los polímeros producidos a partir de la misma se da en "Estireno: sus polímeros, copolímeros y derivados", Ed. R. H. Boundy, R.F. Boyer, Serie de Monografías ACS, 1952; Hafner Publishing Company, páginas 1232 a 1245.

25 Se ha descubierto ahora que pueden prepararse polímeros con propiedades ventajosas a partir de una mezcla de metil etenilbencenos isoméricos con una distribución isomérica particular.

30 La mezcla isomérica polimerizable consiste esencialmente de los m- y p-isómeros de metil etenil benceno.

La mezcla está sustancialmente libre del o-isómero; cuando el o-isómero está presente, su cantidad es menor que 0,1% en base al peso total de la mezcla isomérica.

La relación de los isómeros en la mezcla es la siguiente:

5

<u>Isómero</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
1-metil-2-etnil benceno	Menos de 0,1, preferiblemente menos de 0,05
1-metil-3-etnil benceno	Menos de 15, preferiblemente menos de 10
1-metil-4-etnil benceno	85-99 preferiblemente al menos 90.

10

En general, la proporción del p-isómero (1-metil-4-etnil benceno) será al menos el 95 por ciento en peso, constituyendo el m-isómero (1-metil-3-etnil benceno) menos del 5 por ciento en peso de la mezcla. Las mezclas preferidas particularmente contienen 97 a 99 por ciento en peso del p-isómero y 1 a 3 por ciento en peso del m-isómero.

15

La mezcla isomérica puede contener impurezas y materiales extraños además de los metil etnil bencenos. Generalmente, estos otros materiales no constituirán más del 1 por ciento en peso de la mezcla total. Estos otros materiales derivan esencialmente del proceso utilizado para hacer los metil etnil bencenos.

20

Una mezcla isomérica típica tiene el siguiente análisis, en peso, determinado por cromatografía de gases:

25

	<u>Porcentaje en peso</u>
Total de vinil bencenos	99,41
Residuo:	
Etil tolueno	0,10
Mesitilenos, etc.	0,15
Productos de ebullición no-vinílicos superiores	0,34
	<u>0,59</u>
	100,00

30

Vinil bencenos:

1-metil-2-etenil benceno 0,05

1-metil-3-etenil benceno 2,6

1-metil-4-etenil benceno 97,4

5 La mezcla de los metil etenil bencenos isoméricos puede obtenerse por la deshidrogenación catalítica de una mezcla de los etil toluenos correspondientes, como se describe en la solicitud de patente alemana publicada DE-OS 2.821.589.

10 El precursor de etil tolueno se hace por la alquilación de tolueno con etileno en presencia de ciertos catalizadores de zeolita de aluminosilicato cristalino. El catalizador tiene una relación sílice a alúmina de al menos 12 y un índice de constreñimiento dentro de los límites de 1 a 12. El procedimiento produce una proporción
15 extremadamente alta del isómero 1-metil-4-etil benceno, con sólo una proporción menor del isómero 1-metil-3-etil benceno y cantidades despreciables del isómero 1-metil-2-etil benceno. La ausencia casi completa del isómero 1-metil-2-etil es altamente ventajosa ya que este isómero tien
20 de a producir sub-productos indeseables durante la etapa de deshidrogenación (indanos e indenos los cuales afectan adversamente las propiedades de los polímeros resultantes y que no pueden separarse fácilmente de los metil etenil bencenos).

25 La mezcla de etil toluenos isoméricos puede someterse a destilación antes de la etapa de hidrogenación para separar los diversos subproductos y después que se ha completado la hidrogenación, puede llevarse a cabo una
30 destilación adicional para separar los metil etenil bence-

nos de sus precursores saturados.

Como la proporción del 1-metil-4-etenil benceno en la mezcla es tan alta, usualmente de al menos 95% en peso, la mezcla puede considerarse como que consta esencialmente del para (1,4-) isómero. Por lo tanto, para mayor conveniencia en esta descripción, la mezcla se llamará "el para monómero" y el polímero producido por la polimerización de esta mezcla en ausencia de otros monómeros "el homopolímero" para distinguirlo de los polímeros producidos por la polimerización de la mezcla con otros monómeros copolimerizables. No obstante, debe recordarse que "el homopolímero" es, por cierto, un copolímero de los monómeros isoméricos.

La mezcla de los isómeros puede autopolimerizarse para producir "el homopolímero", o polimerizarse con otros monómeros copolimerizables para producir copolímeros. En general, las condiciones de polimerización apropiadas para el estireno también serán útiles con la mezcla de metil etenil benceno, ya sea polimerizada por sí misma o con otros monómeros. De este modo, la polimerización puede efectuarse bajo condiciones en bloque o por técnicas de solución, suspensión o emulsión comparables con aquellas utilizadas para la polimerización de estireno. Los catalizadores de polimerización pueden ser de los tipos de radical libre, aniónicos o catiónicos. Los iniciadores de radical libre apropiados incluyen peróxido de butilo di-terciario, azobis (isobutironitrilo), peróxido de di-benzoilo, perbenzoato de butilo terciario, peróxido de di-cumilo y persulfato de potasio. Los iniciadores catiónicos son generalmente del tipo ácido Lewis, por ejemplo, tricoloruro de

aluminio, trifluoruro de boro, complejos de eterato de trifluoruro de boro, tetracloruro de titanio y similares. Los iniciadores aniónicos son generalmente de la fórmula RMy donde R es organo, mono- o polivalente y puede ser alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo y alcarilo, y puede contener de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono; e y es 1 a 4, y preferiblemente 1 ó 2. En esta reacción pueden utilizarse iniciadores tales como metil litio, etil litio, metil sodio, propil litio, n-butil litio, butil-sec litio, butil-ter litio, butil sodio, naftalina de litio, naftalina de sodio, naftalina de potasio, naftalina de cesio, fenil sodio, fenil litio, bencil litio, cumil sodio, cumil potasio, metil potasio, etil potasio, y demás. También pueden utilizarse iniciadores metálicos que contengan un dianión, como las sales de metal alcalino de 1,1-difeniletileno y tetramero de alfa-metilestireno y los iniciadores de radical aniónico del tipo de la naftalina de sodio. Pueden obtenerse polímeros de cadena ramificada utilizando iniciadores multifuncionales, por ejemplo 1,3,5-trilitio-ciclohexano y 1,4,7,10-tetrapotasiodecano. En la polimerización aniónica cada molécula del iniciador comienza una cadena polimérica aniónica; los aniones múltiples pueden permitir la adición de cadenas secundarias a la cadena principal. También pueden utilizarse catalizadores estereoespecíficos. Estos catalizadores son generalmente del bien conocido tipo Ziegler, que comprenden un metal de transición del Grupo 4A, 5A, 6A ó 7, en estado de valencia inferior a su máximo en combinación con un compuesto organometálico del Grupo 2 ó 3.

Entre los compuestos metálicos de transición re-

ducibles apropiados para la presente invención están el metal pesado, los compuestos inorgánicos como haluro, oxihaluros, haluros complejos, hidróxidos, y compuestos orgánicos como alcoholatos, acetatos, benzoatos, y acetyl acetatos de los metales requeridos. Estos metales incluyen titanio, circonio, hafnio, torio, uranio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno y hierro. Los haluros metálicos, particularmente los cloruros, se prefieren en general. Los metales más activos son el titanio, el circonio y el vanadio. Los siguientes compuestos de metal pesado son fácilmente reducibles: tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de vanadio, y acetylacetato de circonio.

La reducción puede efectuarse de alguna manera apropiada, por ejemplo, por reducción con hidrógeno o aluminio. El tetracloruro de titanio puede reducirse fácilmente a tricloruro de titanio por reducción con hidrógeno, aluminio o titanio. Los métodos de reducción apropiados son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana No. 3.362.940.

El otro componente del sistema catalizador es al menos un compuesto organometálico de un metal de los Grupos 2 ó 3. Estos compuestos tendrán al menos un radical hidrocarburo, es decir, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alcarilo, o arilo, unido al metal por medio de un átomo de carbono. Los otros sustituyentes en el compuesto organometálico pueden ser radicales hidrocarburo, radicales halógeno, alcoxi, amino, hidrógeno, etc. o sus combinaciones. Ejemplos no limitativos de los compuestos organometálicos son el trietilaluminio, tripropilaluminio, dipropilcinc,

trisisobutilaluminio, dietilmagnesio, cloruro de difenilaluminio, ciclohexil-etilcinc, bromuro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, ioduro de dietilaluminio, cloruro de etilcinc, cloruro de propilmagnesio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de dioctilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, dihidruro de fenilaluminio, hidruro de ciclohexilbromoaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de propil cinc, hidruro de etilmagnesio, y dietil de metoxialuminio. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos organometálicos.

El catalizador puede estar formado por métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo puede hacerse cargando los componentes separadamente a la zona de polimerización o pueden combinarse inmediatamente antes de entrar dentro de la zona.

Como se mencionó previamente, la polimerización puede llevarse a cabo en bloque, en solución, en suspensión o en emulsión. La polimerización en solución generalmente emplea solventes de hidrocarburo inertes como el tolueno, benceno, o etil tolueno. La polimerización en suspensión se lleva a cabo generalmente en un medio acuoso que comprende agua y agentes suspendidos como fosfato de calcio, alcohol polivinílico, celulosa hidroxietilica o poliacrilatos de sodio. Las técnicas de polimerización en suspensión apropiadas serán las comparables con aquellas usadas con monómeros de estireno, que son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana No. 2.715.118. Las técnicas de emulsión también son comparables con las utilizadas para el estireno, utilizando un medio acuoso con la adición de agentes de super

ficie apropiados. Los catalizadores normalmente serán los del tipo de radical libre, por ejemplo, una combinación de peróxido de butilo y perbenzoato de butilo terciario.

La polimerización también puede llevarse a cabo térmicamente.

Las condiciones de polimerización generalmente serán similares a las utilizadas para el estireno. De este modo, las temperaturas generalmente estarán en la gama de 0° a 200°C, preferiblemente 50° a 150°C, siendo los límites de -80°C a +30°C los más apropiados para la polimerización catiónica.

Los polímeros producidos por polimerización de la mezcla por sí misma tienen propiedades inesperadas y ventajosas. Tienen una temperatura de transición vítrea más alta que el poliestireno (lo que significa que el polímero retiene sus propiedades de estado sólido a temperaturas más altas), un punto de ablandamiento Vicat más alto que el poliestireno y una densidad inferior que el poliestireno. También pueden hacerse de enlaces cruzados por radiación, por ejemplo irradiación de rayo electrónico o rayos gamma, o por agentes químicos promotores de enlaces cruzados como el peróxido de dicumilo y otros compuestos peroxídicos (ésto en contraposición sorprendente con el comportamiento de los polímeros de estireno los cuales se despolimerizan cuando se trata de enlazarlos cruzadamente en forma química con peróxidos: los polímeros de la presente invención se enlazan cruzadamente para dar productos insolubles e infundibles). Aunque los polímeros de la presente invención tienen una mayor afinidad con los solventes de hidrocarburo que el poliestireno (como lo evidencia una absor-

ción de pentano más alta), ésta puede reducirse polimerizando la mezcla con un monómero tipo barrera como el acrilonitrilo. No obstante, la mayor afinidad con los hidrocarburos es ventajosa en la producción de glóbulos consumibles (por ejemplo, similares a los descritos en la patente británica No. 1.049.144) ya que los agentes de soplado de hidrocarburo serán retenidos en mayor grado por el polímero:

Los homopolímeros pueden sulfonarse fácilmente y someterse a otras reacciones de sustitución electrofílicas como la cloración y la bromación. Estas reacciones ocurren más fácilmente que con el poliestireno. La sulfonación puede continuarse hasta un grado tal que el material sulfonado resultante sea soluble en agua. El control del grado de sulfonación puede usarse por lo tanto para regular las características de solubilidad del material. Por supuesto, los grupos sulfonados pueden ser neutralizados por alcalis como amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares para dar un material neutral. Los agentes de sulfonación, como el cloruro sulfonilo, el ácido clorosulfónico y el trióxido de azufre o ácido sulfúrico (oleo) pueden utilizarse para efectuar la sulfonación. La halogenación nuclear puede llevarse a cabo por contacto con el halógeno apropiado, preferiblemente (pero no necesariamente) en presencia de un catalizador apropiado como un ácido Lewis por ejemplo, cloruro férrico o bromuro férrico. Los polímeros halogenados, especialmente los bromados, son no inflamables y auto extinguidos. La halogenación de las cadenas laterales de metilo puede llevarse a cabo por medio del uso de un agente halogenante bajo condiciones de radical libre, por ejemplo, en presencia de un peróxido o bajo

luz o radiación ultra violeta. Los grupos organometálicos pueden insertarse por reacción de haluros organometálicos como trimetil cloruro de estaño, trimetilcloruro de boro o trimetil cloruro de plomo en presencia de un catalizador Friedel-Crafts. Los materiales resultantes pueden formar catalizadores o polímeros resistentes a la radiación.

Los polímeros también son notables por el hecho de que son posibles tiempos más rápidos para el moldeo por inyección que con el poliestireno, y se indica un mayor grado de estabilidad térmica.

La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros es una ventaja significativa, ya que es más alta en relación a la del poliestireno. En general, el poliestireno tiene una temperatura de transición vítrea de 100°-103°C según lo medido por el Calorímetro de Barrido Diferencial (CBD) por el método descrito debajo. No obstante, los polímeros de la presente invención, tienen generalmente una temperatura de transición vítrea de más de 105°C, usualmente de más de 110°C. Se ha hallado que la temperatura exacta depende del contenido del p-isómero en la mezcla monomérica, aumentando a medida que aumenta el contenido del p-isómero, como se ilustra en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Contenido de 1-metil-4- etenil benceno, % en peso	T_g (por CBD) °C, \pm 1°C
99,7	113
97,0	111
95,5	110
89,3	106
76,2	100

Por comparación, el polímero de "vinil tolueno" (que contiene aproximadamente 34% del p-isómero) está solamente a aproximadamente 68°C.

El método CBD utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea es el siguiente:

Preparación de la muestra: Se pesa una muestra de 500 mg en un recipiente tarado y se transfiere a un molde de 3,20 cm (1-1/4") de diámetro en una Prensa Buehler y se calienta a aproximadamente 190°C. Se elimina el calor y se aplica presión para formar un disco en la cavidad y se enfría el disco. Se corta un espécimen del disco con un sacabocados para correas No. 7 y se encapsula en un recipiente de muestra standard. La muestra pesará 15 a 20 mg.

Análisis: La muestra encapsulada se coloca en el soporte de muestra del Calorímetro de Barrido Diferencial. Se suministra nitrógeno al calorímetro a 1,4 kg/cm² (20 p.s.i. g.) para mantener una atmósfera inerte alrededor de la muestra durante el ensayo. La muestra se calienta a 20°C/min. a una temperatura 20°C por encima de la temperatura de transición vítrea. Luego se permite el enfriamiento a 20°C/min a una temperatura aproximadamente 30°C por debajo de la temperatura de transición vítrea observada. Después que la muestra se ha equilibrado durante 2 minutos, se calienta a 20°C/min. y se registra el termograma. Los ajustes convenientes del registrador son una velocidad de banda de registro de 40 mm/minuto (correspondientes a 12,7°C/min) con una deflexión de escala completa de 1 milicaloría por segundo.

La transición vítrea es la intersección de la línea de base y la línea que representa el cambio en la

capacidad térmica de la muestra a medida que aumenta la temperatura.

Los polímeros también son destacables por una temperatura de ablandamiento Vicat más alta que la del poliestireno. La temperatura de ablandamiento Vicat se mide según el método ASTM D-1525. También, se ha demostrado que varía con el contenido de p-isómero en la mezcla monomérica, como se ilustra en la siguiente Tabla 2:

TABLA 2

Contenido de 1-metil-4-etetil benceno, % en peso	Vicat °C \pm 1°
99,7	118
97,0	119
95,5	114
89,3	108

Por comparación, el estireno tiene una temperatura Vicat de aproximadamente 107° a 108°C y el polímero de "vinil tolueno" una temperatura Vicat de solamente 97°C. De este modo, los homopolímeros de la presente invención se caracterizan por una temperatura Vicat de al menos 100°C, generalmente de al menos 110° ó 112°C.

Los polímeros tendrán generalmente un peso molecular correspondiente a las viscosidades intrínsecas de 0,1 a 10 (tolueno/30°C). Esto corresponderá generalmente a pesos moleculares de al menos 30.000, estando la mayoría de los pesos moleculares (Mv-viscosidad promedio) en aproximadamente 250.000 a 275.000 para materiales comerciales.

Las temperaturas de transición vítrea para materiales de

peso molecular muy bajo (debajo de 50.000) pueden ser inferiores a las indicadas, y por lo tanto no apropiadas para uso cuando se desean propiedades de estado sólido. Los índices de fusión estarán normalmente en la gama de 2,0 a 3,0, generalmente 2,0 a 2,5. Las densidades relativas de los polímeros son comparables con las del estireno, estando justo por encima de 1,0, generalmente aproximadamente en 1,01. Las buenas propiedades ópticas según lo indicado por transmitancias de al menos 88%, son típicas de estos polímeros. La toma de pentano es en general de aproximadamente el 40%, en comparación al 1-2% del poliestireno, indicando por lo tanto una mayor afinidad con los hidrocarburos.

La mezcla polimerizable también puede copolimerizarse con otros monómeros. Las condiciones de la copolimerización serán, en general, similares a las utilizadas para la autopolimerización de la mezcla y para la copolimerización del estireno. De este modo, los iniciadores, temperaturas, presiones, solventes y procedimientos de recuperación serán similares a los descritos previamente. Los tipos de copolímero producidos pueden incluir copolímeros obtenidos al azar, en forma regular, en bloque y por injerto. Los procedimientos de preparación serán los indicados para el tipo de copolímero en cuestión.

Los copolímeros obtenidos al azar pueden hacerse con una amplia gama de comonómeros incluyendo otros vinil monómeros como el estireno, el alfa-metil estireno, los acrilatos incluyendo metil acrilato, etil acrilato, metacrilatos incluyendo metil metacrilato, acrilonitrilo, olefinas especialmente diolefinas como el butadieno, isopreno,

cloropreno y mono olefinas como el etileno y propileno.

Una clase particularmente preferida de copolímeros al azar son los copolímeros obtenidos al azar con butadieno. Pueden producirse con métodos similares a los utilizados en la fabricación del caucho sintético GR-S y descritos, por ejemplo, en "Caucho Sintético", Ed. Whitby y otros, John Wiley, Nueva York, 1954. En la siguiente Tabla 3 se ilustra una mezcla de polimerización apropiada:

TABLA 3

Polimerización Butadieno - MEB - Formula

	<u>Partes por 100 partes de Monómeros Totales</u>
Butadieno	70
Mezcla de metil-etnil-benceno	30
Dodecil mercaptano	0,5
Persulfato de potasio	0,23
Jabón (base anhidra)	4,3
Agua	<u>180</u>
	285,03

En general, se requerirá una proporción levemente mayor en peso para la mezcla de metil etnil benceno, en comparación con el estireno, a causa de su peso molecular más alto. No obstante, las condiciones de polimerización utilizadas para el estireno se podrán aplicar generalmente con la nueva mezcla monomérica.

Los copolímeros con estireno exhiben una mínima turbiedad y pérdida de transmitancia para todas las proporciones relativas de los comonómeros. Aunque la mayoría de las propiedades físicas son intermedias de aquellas del

poliestireno y el homopolímero, tiene lugar un mínimo en la temperatura de transición vítrea con aproximadamente 70% de estireno en el copolímero. También hay un mínimo en la toma de pentano (es decir, afinidad mínima para hidrocarburos) en aproximadamente 65% de estireno en el copolímero. La toma de pentano aumenta rápidamente desde 50 a 65% de estireno.

Los copolímeros con acrilonitrilo son una clase de copolímeros preferidos especialmente. Tienen una baja afinidad con los hidrocarburos, especialmente en comparación al homopolímero. Por lo tanto, la afinidad con los hidrocarburos puede controlarse copolimerizando la mezcla monomérica con cantidades variables de acrilonitrilo. En general, la cantidad de acrilonitrilo estará entre 15 y 35%, preferiblemente aproximadamente 30%, en peso, aunque cantidades inferiores, por ejemplo de aproximadamente 10% del comonomero, efectuarán cambios útiles en las propiedades del polímero, como se ilustra en el Ejemplo 8.

Otra clase favorecida de copolímeros son los de alto impacto. Estos son generalmente copolímeros por injerto producidos por el injerto de unidades derivadas de la mezcla-polimerizable sobre un polímero base el cual es generalmente de naturaleza gomosa. Son útiles las técnicas normales, por ejemplo injerto, comparables con las usadas para hacer poliestirenos de alto impacto; son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana No. 21694.692 y la patente británica 1.054.301. Los copolímeros de alto impacto derivados de elastómeros de etileno-propileno-dieno son particularmente ventajosos por su estabilidad a la alta temperatura y su

resistencia al clima.

Los polímeros de alto impacto se describen y en mayor detalle en la solicitud de patente española No. 476925 de la firma solicitante.

5 La mezcla también puede polimerizarse con monómeros como el óxido de etileno y el sulfuro de etileno para formar copolímeros polares. Los copolímeros en bloque con óxido y sulfuro de etileno que contienen de 1 a 50 por-
10 ciento en peso del segmento polar son altamente útiles como aceites lubricantes, espesadores, mejoradores de viscosidad y detergentes. La preparación de estos materiales se hará de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes norteamericanas Nos. 3.867.295 y 3.954.915, excep-
15 to en que los monómeros estirénicos de esas patentes serán reemplazados por la mezcla monomérica de la presente invención. De este modo, la mezcla monomérica será copolimeriza-
da con un dieno como el butadieno o el isopreno bajo condiciones aniónicas hasta llegar al peso molecular deseado para el segmento oleofílico, generalmente de desde 1000 a
20 250.000. Esta etapa de la polimerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un agente aleatorizante según lo descrito en las patentes norteamericanas 3.867.295 y 3.954.915

25 Entonces, el copolímero de dieno/metil-eténil benceno inicial es hidrogenado para eliminar los grupos vinilo residuales. La copolimerización inicial puede terminarse primero agregando una pequeña cantidad del compues-
to polar, como el óxido de etileno, seguido por una pequeña cantidad de un ácido mineral o ácido acético, y sometién-
30 dolo a hidrogenación, o por hidrogenación primero y luego

acidificación. La hidrogenación también puede llevarse a cabo a continuación de la adición completa del bloque polar, como la del óxido de etileno.

5 La hidrogenación y adición del bloque polar es llevada a cabo como se describe en las patentes norteamericanas 3.867.295 y 3.954.915. Los agentes terminadores de cadena del tipo descrito en estas patentes también se utilizan ventajosamente en la misma manera que la descrita en las patentes, por ejemplo isocianatos tales como los diisocianatos de tolueno o fenileno y los alquil isocianatos.

10 La polimerización inicial puede llevarse a cabo apropiadamente a una temperatura que oscile entre -80°C y 100°C , pero normalmente la temperatura máxima deseada es la del ambiente. La reacción puede terminarse en un lapso de 15 minutos a más de aproximadamente 4 horas. La segunda reacción con óxido o sulfuro de alquileno puede llevarse a cabo a una temperatura de desde 0° hasta aproximadamente 175°C , y el tiempo de reacción puede variar desde aproximadamente media hora hasta aproximadamente 24 horas.

15 Los copolímeros en bloque producidos de este modo consistirán esencialmente de un bloque tipo de metiltenil benceno polimerizado con un peso molecular promedio de entre 1.000 a aproximadamente 300.000 y una porción polar, preferiblemente polipoxialquileno, con desde 2 hasta 3.500 unidades, preferiblemente 10 a 1.000 unidades. Los pesos moleculares preferidos del copolímero oscilarán entre 1.000 y aproximadamente 300.000, y preferiblemente desde 10.000 a aproximadamente 200.000.

20 Otros mejoradores de índice de viscosidad pueden

5 hacerse copolimerizando la mezcla de acuerdo con la invención con comonómeros como el butilestireno terciario, acrilatos, metacrilatos, y etacrilatos como el metilmetacrilato, etil metacrilato, etil acrilato y demás. Pueden obtenerse mejoras significativas en el índice de viscosidad sin deterioros serios en el punto de fluidez crítica.

10 Se dan los siguientes ejemplos para que la invención pueda comprenderse mejor. Las proporciones y porcentajes están dados en peso. La mezcla de metil etenil bencenos isomérica utilizada en todos los ejemplos fue la misma que la del siguiente ejemplo 1.

Ejemplo 1

Preparación del polímero a partir de una mezcla de isómeros de metil-etenil benceno.

15 La mezcla de isómeros de metil etenil benceno utilizada tenía la siguiente composición (porcentaje en peso):

Metil etenil bencenos	99,43
Etiltolueno	0,53
20 Xilenos, cumenos, mesitilenos	0,01
Materiales de ebullición superiores	0,03
Metil etenil bencenos:	
1-metil-2-etenil benceno	-(1)
1-metil-3-etenil benceno	97,0
25 1-metil-4-etenil benceno	3,0

Nota: (1) menos de 0,05%

30 La mezcla (120 g) fue disuelta en 46,75 g de tolueno y 0,168 g de azobis (isobutironitrilo) y se vertió en una botella seca la cual fue cerrada por un conjunto de acoplador/válvula de bolilla. Luego se introdujo nitró-

gás por burbujeo a través de la mezcla en la botella durante 10 minutos por medio de una aguja insertada a través del diafragma y de la válvula de bolilla abierta. El nitrógeno salió a través de una aguja corta que atravesaba el diafragma en la parte superior de la válvula de bolilla. Luego se retiraron las dos agujas, se cerró la válvula de bolilla y la botella se colocó en un baño de aceite a 50°C durante 96 horas y a 90°C durante 24 horas.

La mezcla polimerizada se extrajo de la botella disolviéndola en tolueno adicional a 90°C. El volumen de la solución final fue de aproximadamente 400 ml. El polímero fue luego precipitado vertiendo la solución en aproximadamente 1000-1500 ml de metanol en un mezclador de 4 litros (Waring Blendor), ajustando la velocidad de agitación para desmenuzar el polímero. El líquido se decantó y el polímero se lavó una vez con metanol en el mezclador. El polímero sólido se filtró y secó en un horno de vacío a 100°C bajo vacío durante 48 horas.

Las propiedades del polímero fueron las siguientes:

Peso molecular (M_v -viscos.promedio)	269 x 10 ³
(M_n -número promedio)	158 x 10 ³
T_g , °C	111
Vicat, °C	119
Temp. de deflexión, °C	98
Índice de fusión (Cond G)	2,1
Densidad g/cm ³	1,008
Resistencia a rotura, kg/cm ²	424,55
Alargamiento, %	3

Módulo de tracción:

	Rheovibron, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$	23,17
	Instron, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$	23,66
	Resistencia al impacto, kgm/cm	0,011
	Claridad óptica	4,4
5	Transmitancia, %	89,7
	Toma de pentano	41,0

Ejemplos 1A, 1B, 1C

Los polímeros preparados del mismo modo que en el Ejemplo 1 a partir de mezclas monoméricas similares que contenían diferentes proporciones del p-isómero (1-metil-4-etil benceno) tuvieron las siguientes propiedades:

TABLA 4

Ejemplo	1A	1B	1C	
15				
	Contenido de p-isómero, %	89,3	95,5	99,7
	Peso molecular ($M_v \times 10^3$)	271	278	269
	($M_n \times 10^3$)	-	168	177
	T_v , °C	106	110	113
	Vicat, °C	108	114	118
20	Temp. de deflexión, °C	93	108	104
	Índice de fusión, (Cond G)	3,0	2,4	2,3
	Densidad g/cm^3	1,014	1,011	1,008
	Resistencia a rotura, kg/cm^2	420,7	373	362
	Alargamiento, %	1,4	8	3
25	Módulo de tracción			
	Rheovibron, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$	25,4	22,7	24,8
	Instron, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$	21,6	21	23,2
	Resistencia al impacto, kgm/cm	0,014	0,007	0,01
	Claridad óptica	5,0	4,2	5,2
30	Transmitancia, %	88,3	88,7	88,7

TABLA 4 (continuación)

Ejemplo	1A	1B	1C
Toma de pentano	40,0	40,0	40,0

Ejemplo 2

5 Preparación de copolímeros con estireno.

Una mezcla de 6.00 g de la mezcla monomérica del Ejemplo 1, 18.00g de monómero de estireno, 10,30 g de tolueno; y 0,0336 g de iniciador de azoisobutironitrilo (marcas Dupont "Vazo 64") se calentó en una atmósfera de nitrógeno (nitrógeno introducido por burbujeo durante 10 minutos) a 60°C durante 119 horas, y luego a 90°C durante 24 horas. El polímero se extrajo del tubo con la ayuda de más tolueno, y se precipitó virtiendo la solución de tolueno en un exceso de metanol en un mezclador. El polímero se secó en un horno de vacío a 80-110°C y 76 cm(30 pulgadas).

15 La reacción se repitió con 12 g de la mezcla monomérica, 18 g de la mezcla, 6 g de estireno y también con 24 g de estireno y de la mezcla monomérica para producir una gama de muestras con relaciones variables de comonomeros.

20 Las muestras se moldearon por compresión y se sometieron a ensayo de módulo de tracción en una máquina Rheovibron. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA 5

No. de Polímero	2A	2B	2C	2D	2E
Monómero MEB, % en peso	0	25	50	75	100
Estireno, % en peso	100	75	50	25	0
Módulo, kg/cm ² x 10 ³	23	27	23	25	23
Toma de pentano, porciento	1,0	1,5	23	30,5	41

30 El copolímero con 75% de estireno tiene un módulo de trac-

ción notablemente alto.

Ejemplo 3

Preparación de un copolímero con acrilonitrilo.

Una mezcla de 22,50 g de la mezcla monomérica del
Ejemplo 1, 2,50 g de monómero de acrilonitrilo, 10,90 g de
tolueno (calidad reactiva) y 0,0350 g de iniciador de azo-
isobutironitrilo (DuPont "Vazo 64") se calentó en una atmós-
fera de nitrógeno (nitrógeno introducido por burbujeo du-
rante 10 minutos) a 60°C durante 96 horas, luego a 90°C du-
rante 24 horas. El polímero se extrajo del tubo con la ayu-
da de más tolueno, y se precipitó vertiendo la solución de
tolueno en un exceso de metanol en un mezclador. El polí-
mero se secó en un horno de vacío primero a 80°C durante
20 horas, luego a 110°C y 76 cm (30 pulgadas) de vacío du-
rante 50,0 horas. La temperatura de transición vítrea fue
107°C.

Se prensó un disco del polímero y se colocó un
especimen en pentano a 23°C. Después de 24 horas se reti-
ró el especimen del pentano y se pesó. En base a un diagra-
ma de su peso vs. tiempo, se calculó la toma de pentano en
4,18 ± 0,09%, en comparación a la toma de pentano de 40 a
41% de tres homopolímeros de la mezcla preparados del mis-
mo modo.

Ejemplo 4

Preparación de un copolímero con butilestireno terciario.

Una mezcla de 10,0 g de la mezcla del ejemplo 1,
13,6 g de monómero de butilestireno terciario, 7,8 g de
tolueno y 0,0330 g de iniciador de azoisobutironitrilo
(DuPont "Vazo 64") se liberó de aire por burbujeo de gas
de nitrógeno durante 10 minutos, y luego se calentó suce-

sivamente a 60°C durante 96 horas y 90°C durante 24 horas. El polímero se extrajo del tubo con tolueno adicional (110 ml), y se precipitó vertiéndolo en metanol (600 ml). Se secó a 80°C/76 cm (30 pulgadas) de vacío durante 23 horas, y a 100°C/76 cm de Hg de vacío durante 22 horas. El número de peso molecular promedio medido por osmometría fue 226.000.

Una solución de 2,15% en peso del polímero en un aceite lubricante tuvo un índice de viscosidad de aproximadamente 147 y un punto de descongelación de -35°C. El requisito estimado para el aceite fue de aproximadamente 4% en peso. (Las viscosidades reales de la solución al 2,15% fueron 53,54 cs a 40°C y 8,93 cs a 100°C).

El polímero también puede agregarse directamente al aceite a partir de la solución de tolueno, eliminándose el tolueno, o hacerse en un aceite purificado del tipo deseado.

Ejemplo 5

Preparación de un copolímero con acrilonitrilo por polimerización por suspensión.

Una solución de los siguientes ingredientes se precalentó a 60°C mientras se agitó hasta que estuviera clara:

	<u>Peso, g</u>
Estearato de sodio	22,5
Bicarbonato de sodio	1,5
Hidróxido de sodio	1,1
Cloruro de potasio	1,5
Persulfato de potasio	3,8
Agua	1455,0

La solución se cargó en un frasco de tres litros de cuatro cucllos de fondo redondo, seco y limpio, purgado con nitrógeno y se mantuvo en un baño de temperatura constante a 60°C. El frasco se equipó luego con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo de adición de 1000 ml. Se agregó una solución de 544,5 g de la mezcla isomérica del ejemplo 1, 205,5 g de acrilonitrilo y 4,5 g de ter-dodecil mercaptano (equivalente a 45,7% molar de acrilonitrilo en la carga) a una velocidad de 0,5% por minuto. Después de agregado el monómero, la polimerización se continuó durante una hora adicional.

La resina se recuperó vertiendo el latex filtrado, caliente en cuatro volúmenes de una solución acuosa al 1,5% de CaCl_2 y se agitó rápidamente a 100°C. El producto resultante se filtró, se lavó con agua caliente y se secó en un horno de vacío durante 40 horas con un barrido lento de nitrógeno a través del horno.

Conversión: 99%

Las propiedades del copolímero (en comparación al copolímero de estireno/acrilonitrilo producido del mismo modo utilizando una mezcla con 45,7 por ciento molar de acrilonitrilo) se ilustran a continuación:

TABLA 6

	<u>Resina</u> <u>MBE/AN</u>	<u>Resina</u> <u>Estireno/An</u>
Porcentaje molar AN -de % N	43	43
-por NMR	49	42
Pérdida de calor, %	0,3	0,8
(1 g muestra 24 horas a 100°C, vacío) M_w/M_n (por GPC)	2,5	2,3

TABLA 6 (continuación)

	Resina MEB/AN	Resina Estireno/AN
Indice de fusión g/10 minutos	7,4	6,0
5 T_v (CBD)°C	110	105
TVA, °C (pérdida 5% en peso)		
- en aire	380	375
- en N ₂	410	410

10 Ejemplo 6

Por medio del método del ejemplo 1 se polimerizaron muestras de estireno, metil etenil benceno y vinil tolueno. El vinil tolueno fue un material comercial con una relación de isómeros meta:para de aproximadamente 15 65:35 (m:p). El metil etenil benceno fue una mezcla isomérica con 97% en peso del para-isómero, menos de 0,05% en peso del orto-isómero, estando el resto constituido esencialmente por el meta isómero. Se sometieron luego a ensayo 20 muestras moldeadas a compresión de los productos poliméricos para determinar sus propiedades físicas. Estas se muestran en la Tabla 7 que continúa, junto con las propiedades correspondientes de un poliestireno comercial (Foster Grant 50D) a los efectos de comparación.

25

TABLA 7

	<u>Poliestireno</u>	<u>Poli-AMB</u>	<u>Poli-VI</u>	<u>Mezcla</u>
Módulo de tracción, kg/cm ²	30.240	23.450	19.740	24.990
Resistencia a rotura, kg/cm ²	441	364	360	430
5 Alargamiento a rotura, %	1,7	0	0	2,3
Módulo de flexión, kg/cm ²	-	28.560	29.190	-
Indice de fusión	4,2	4,2	4,0	4,3
Ablandamiento Vicat, °C	105,5	114	96	106
Temp. de distorsión térmica, °C	91,5	97	83	91
10 (18,50 kg/cm ²)				
Impacto Izoá, kgm/cm	0,10	0,10	0,08	0,12
Densidad	1,045	1,025*	1,022	1,05
Temp. de transición vítrea, °C	-	111,8	86	-

15 Nota: * Este valor es dudoso, otros experimentos dieron valores consistentes de aproximadamente 1,01 para la densidad.

20

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes.

10 1ª.- Un procedimiento para preparar un polímero en el que se somete a una reacción de polimerización una mezcla polimerizable de isómeros de metil etenil benceno, en el que la mezcla consiste esencialmente de 1-metil-3-etenil benceno, al menos 90 por ciento en peso de la mezcla de 1-metil-4-etenil benceno, y 0 a 0,1 por ciento de 1-metil-2-etenil benceno.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque los isómeros están presentes en la mezcla en las siguientes proporciones en peso: 1-metil-2-etenil benceno 0 a 0,05%; 1-metil-3-etenil benceno 1 a 5%; y 1-metil-4-etenil benceno al menos 95%.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque los isómeros están presentes en la mezcla en las siguientes proporciones en peso: 1-metil-2-etenil benceno 0 a 0,05%; 1-metil-3-etenil benceno 1 a 3%; y 1-metil-4-etenil benceno al menos 97%.

25 4ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO.

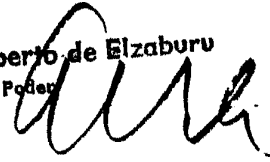
Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 31.ENE.1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



PSO: