



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND C^o.- domiciliada en WILMINGTON
(DELAWARE E.U.)

por:

"Procedimientos para la preparación de productos de polimerización de los derivados halogenados, por sustitución del butadieno".

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Esta invención se refiere a la producción de una nueva clase de compuestos orgánicos, a los productos así obtenidos y a determinados empleos de los mismos en la técnica. Se refiere especialmente a la producción de nuevos productos a partir de los derivados por sustitución halogeno-2-butadieno 1.3.

En la solicitud de patente de la misma Compañía presentada en 15 Julio 1931 se describen métodos para la preparación del cloro -2-butadieno-1.3 y del bromo-2-butadieno-1.3 El método consiste por lo general en combinar el monovinylacetileno con haluro de hidrógeno y separar el deseado halogeno-2-butadieno-



1.3. Sin embargo la presente invención no se limita por procedimiento alguno especial o determinado de preparar dichos materiales

Esta invención se basa en la observación de que el cloro-
15 2-butadieno-1.3 y el bromuro correspondiente se polimerizan bajo gran número de circunstancias para formar una gran variedad de productos que pueden ser empleados para diversas aplicaciones. Entre las sustancias que pueden prepararse de esta manera se encuentra un material análogo al caucho presentando las propiedades
20 características del caucho natural junto con ciertas ventajas que se detallarán luego gracias a las que se hace posible la obtención del caucho sintético en grandes cantidades y a un coste relativamente bajo.

Conforme con esta invención el método de preparar estos
25 nuevos productos comprende la plimerización del halogeno-2-butadieno-1.3. Regulando convenientemente las condiciones en las que se verifica la polimerización es posible obtener no solo polimeros análogos al caucho dotados de diferentes grados de solubilidad, plasticidad, elasticidad y resistencia sino tambien otras clases
30 de polimeros que constituyen líquidos facilmente volatiles, olorosos, líquidos viscosos, masas blandas pegajosas y masas duras y muy tenaces;

La rapidez de polimerización se aumenta notablemente en presencia de oxigeno (o aire) por la elevación de la temperatura
35 o de la presión y por la influencia de la luz.

La presencia de ciertos catalizadores especialmente sustancias conteniendo oxigeno tales como el peróxido de benzoilo, aceleran tambien la velocidad de polimerización.

Por otra parte la rapidez y proporción de polimerización
40 puede ser regulada por la adición de ciertas sustancias adecuadas para actuar como retrasadores de la polimerización de las que existe un número considerable y que se describirán mas adelante



con detalle. El uso de disolventes produce tambien un retraso en la polimerización y permite la formación de diversas sustancias
45 que dependen hasta cierto punto de la naturaleza del disolvente empleado.

Es tambien posible conforme esta invención emulsionar el halogeno-2-butadieno-1.3 y la emulsión puede ser polimerizada para obtener latex sintético.

50 Constituye finalmente una importante característica de esta invención la obtención de un polímero plástico, soluble en el benzol y que puede ser sometido a un tratamiento para obtener una sustancia parecida al caucho vulcanizado pero que no requiere la presencia de azufre y es practicamente insoluble en los disolventes
55 ordinarios del caucho. Este polímero plástico se obtiene regulando cuidadosamente la extensión de polimerización del halogeno-2-butadieno-1.3. como se describirá luego detalladamente.

De los halogeno butadienos sustituidos, convenientes para los fines de esta invención el derivado clorado es el mas conveniente tanto desde el punto de vista económico como de la naturaleza de los productos obtenidos. En consecuencia la descripción
60 detallada de esta invención se referirá en gran parte al tratamiento del cloro-2-butadieno-1.3 y de los productos asi obtenidos.

Como que la naturaleza de los productos obtenidos varia según el metodo de polimerización será conveniente detallar completamente la modificación propia de cada caso. En la descripción
65 siguiente se detallará en primer lugar la polimerización normal, luego el efecto de los retrasadores y disolventes, la obtención de la emulsión y polimerización de la misma y finalmente la preparación del polímero específico mas conveniente como sucedaneo
70 del caucho natural y su tratamiento para obtener caucho vulcanizado sintético.

Los metodos para efectuar la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 en ausencia de agentes retrasadores o de disolventes



75 se detallan en los ejemplos siguientes.

Ejemplo I.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se desti-
la y se encierra en un recipiente a un vacío elevado, dejándola
en reposo a la temperatura ordinaria y a cubierto de la luz direc-
ta. Transcurridos 3 1/2 meses se obtiene una gelatina perfectamente
80 incolora, transparente, resistente y elástica. Contiene todavía
una pequeña cantidad de cloro-2-butadieno-1.3 no alterado. Si se
deja evaporar el residuo de cloro-2-butadieno-1.3 el residuo ob-
tenido se parece al caucho vulcanizado.

Ejemplo II.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se colo-
85 ca en una botella tapada conteniendo una pequeña cantidad de aire,
(aproximadamente 5% del volumen de cloro-2-butadieno-1.3) y se deja
la botella en reposo a 25 grados centígrados y a cubierta de la
luz directa. Como ya es sabido el cloro-2-butadieno-1.3 es un lí-
quido móvil, volátil con una densidad de unos 0.952 a 25 grados
90 y una viscosidad de aproximadamente 0,4 centipoises. Al cabo de
24 horas la viscosidad de la muestra ha aumentado de 0,4 a apro-
ximadamente 0,6 centipoises. El análisis de la muestra, en este
momento, indica que contiene aproximadamente 4% en peso de poli-
mero no volátil y 96% de cloro-2-butadieno-1.3 no alterado. La
95 polimerización de la muestra continúa avanzando a medida que trans-
curre el tiempo pasando por diferentes estados como se indica más
adelante. Después de dos días la viscosidad ha aumentado a unos
550 centipoises y su densidad es notablemente mayor, unos 0,98.
El análisis en este estado demuestra la presencia de aproxima-
100 damente 14% de polímero y 86% de cloro-2-butadieno-1.3 no modificado.
Continuando la polimerización continúan aumentando la viscosidad
y la densidad. Después de 40 días la muestra se ha transformado
en una gelatina casi sólida con una densidad de aproximadamente
1,06 y contiene aproximadamente 45% de un polímero análogo al cau-
105 cho. Esta gelatina se encoge gradualmente endureciéndose y volvier-
dose más tenaz y densa. Durante el encojimiento se producen muy a



manudo burbujas en su interior. Transcurridos diez días todo el cloro-2-butadieno-1.3 se ha polimerizado.

El producto constituye una masa incolora o debilmente amarilla, transparente, elástica parecida al caucho completamente vulcanizado. Su densidad es de 1,23 aproximadamente, ofrece una resistencia a la tensión de aproximadamente 140 kg. por centímetro cuadrado y un alargamiento de aproximadamente 800%. En estado de tensión da una difracción muy precisa de los rayos X. No es plástica y no se disuelve sino que unicamente se hincha en los disolventes usuales del caucho. Se comprenderá que los tiempos indicados en el anterior ejemplo lo son unicamente a título de orientación. Debido al hecho de que la velocidad de reacción especialmente en los primeros momentos varia considerablemente por las mas pequeñas influencias, el tiempo requerido para conseguir una polimerización completa en las condiciones del ejemplo II oscila en diferentes experiencias practicadas entre los 6 y 14 días.

Ejemplo III.- Una muestra de cloro-2butadieno-1.3 se dejó en reposo en un frasco cerrado conteniendo una pequeña cantidad de aire y en las condiciones de temperatura y presión normales, durante unas 24 horas a cubierto de la luz directa. El producto obtenido fué un líquido algo viscoso conteniendo en gran proporción cloro-2-butadieno-1.3 no polimerizado.

Comprimiendo una película de este líquido entre las superficies de dos piezas de cristal y sometiénolas, luego a condiciones adecuadas para obtener la polimerización, las dos piezas de cristal se encontraron solidamente fijadas o pegadas una a la otra.

Ejemplo IV.- Muestras de cloro-2-butadieno-1.3 fueron colocadas en tubos de vidrio, una con un volumen igual de oxígeno, la segunda con un volumen igual de aire y la tercera con igual volumen de anhídrido carbónico. Después de dos días a la temperatura ordinaria, la primera muestra era bastante viscosa, la segun-



140 da lo era menos y la tercera todavia menos. Despues de 4 dias la primera muestra se habia gelatinizado mientras que la tercera constituia solamente un líquido viscoso.

El efecto de la temperatura en la polimerización se ilustra por los ejemplos siguientes:

145 Ejemplo V.- Una muestra de cloro-2butadieno-1.3 se mantiene a 10 grados centigrados con un volumen igual de aire. En 8 dias se obtiene polimerizada en forma de líquido viscoso.

Ejemplo VI.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se conserva a 10 grados centigrados con un volumen igual de aire. En 8 dias se polimeriza formando una gelatina solida.

150 Ejemplo VII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se conserva a 25 grados centigrados con un volumen igual de aire. En 8 dias se encuentra polimerizada por completo formando una masa tenaz análoga al caucho.

155 Ejemplo VIII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se deja a 80 grados centigrados junto con una pequeña cantidad de aire. Despues de 4 horas se ha polimerizado formando una gelatina solida, Despues de 20 horas practicamente todo el cloro-2-butadieno-1.3 está polimerizado pero el producto obtenido es de color mucho mas oscuro y mas blando que el obtenido en el ejemplo anterior.

160 Ejemplo IX.- Una muestra de cloro -2-butadieno-1.3 se mantiene en ausencia absoluta de aire (vacío elevado) a 62 grados centigrados. Despues de 6 dias se ha transformado en un sólido debilmente amarillo, semejante al caucho y análogo al producto obtenido en el ejemplo II pero que presenta un olor análogo al terpeno y un peso especifico menor (aproximadamente 1,18). El olor
165 es debido a la presencia de un polimero volatil, Por reposo está polimero volatil se evapora gradualmente.

Ejemplo X.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se deja a 100 grados en ausencia completa de aire. Se espesa rapidamente
170 y adquiere un color oscuro. Despues de 4 dias la polimerización



es completa. El producto está constituido por un líquido negro muy viscoso. Destilándolo en corriente de vapor puede separarse un material volátil y uno no volátil. Este último está formado por una masa plástica y oscura. El material volátil es un líquido de color análogo al terpeno. Lo constituye una mezcla de líquidos que hierven a 92-97 y a 114-118 grados a la presión de 27 mm.

El efecto de la luz en la polimerización se demuestra en los ejemplos siguientes:

Ejemplo XI.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se coloca en una matraz Pirex cerrado conteniendo un poco de aire y se ilumina directamente el matraz a la distancia de unos 30 cm. con una lámpara Mazda de 100 vatios. La temperatura se mantiene a unos 35 grados centígrados. Después de 17 horas la viscosidad de la muestra ha aumentado hasta unos 14 centipoises y su densidad es de unos 0,97. En este momento contiene aproximadamente 11% de polímero. Transcurridas 40 horas se ha formado una gelatina sólida conteniendo aproximadamente 50% de polímero. Después de 88 horas todo el cloro-2-butadieno-1.3 se ha polimerizado y el producto constituye una masa tenaz, transparente, análoga al caucho y parecida al producto final del ejemplo II.

Ejemplo XII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se coloca en un matraz cerrado de vidrio Pirex conteniendo un poco de aire y el matraz se ilumina directamente a la distancia de 45 cm. con un potente arco de mercurio (de cuarzo). La temperatura se mantiene a unos 40 grados centígrados. Al cabo de 16 horas la muestra se ha transformado en una gelatina casi sólida. Transcurridas 24 horas todo el cloro-2-butadieno-1.3 se ha polimerizado y el producto es una masa incolora, transparente análoga al caucho y semejante al producto obtenido en el ejemplo II.

Ejemplo XIII.- Es lo mismo que el ejemplo XII con la diferencia de que en lugar del matraz de vidrio Pirex se empleó co-



mo recipiente un matraz de cuarzo transparente. Al cabo de 16 horas todo el cloro-2-butadieno-1.3 está polimerizado. El producto está formado por una masa coherente blanca de gránulos brillantes, 205 duros, tenaces, elásticos análogos al caucho. Estos no solo son insolubles en los disolventes usuales del caucho sino que tampoco se hinchan por la acción de los mismos.

La polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 se acelera notablemente por elevación de la presión. El empleo de la presión 200 presenta también otras ventajas como se demuestra en los ejemplos siguientes:

Ejemplo XIV.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 previamente expuesta al aire durante corto tiempo, fué sometida a la temperatura ordinaria a una presión de 4.500 atmosferas durante 215 43 horas. La polimerización fue completa. El producto fué una masa transparente muy tenaz, elástica y mas bien dura parecida al caucho fuertemente vulcanizado. En otro ensayo análogo empleando una presión de 6.000 atmosferas se obtuvo un producto similar en 16 1/2 horas. En condiciones analogas y a la presión atmosferica 220 la polimerización completa de clorobutadieno requiere de 6 a 14 dias y el producto no es tan duro.

Ejemplo XV.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 destilada previamente en ausencia total de aire fué sometida sin exponerla al aire a una presión de 6270 atmosferas durante 23 horas a 225 la temperatura de 60 grados centigrados. La polimerización fué practicamente completa y el producto fué un cuerpo solido elástico y blando.

Ejemplo XVI.- En un recipiente esférico provisto de un cuello cilindrico se coloca un volumen suficiente de cloro-2-butadieno-1.3 para llenar algo mas de la porción esférica del mismo. 230 Se sometió luego durante 4 dias a la presión de 700 atmosferas. El producto fué un cuerpo blando análogo al caucho completamente vulcanizado de forma exactamente igual a la del recipiente.



235 Ejemplo XVII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 completamente exento de aire y conteniendo 1 $\frac{1}{2}$ % de peroxido de benzoilo se polimerizó por completo calentándola a 61 grados durante 24 horas. El producto fué de color ligero y muy resistente y tenaz. En condiciones similares y en ausencia de peroxido de benzoilo la completa polimerización requiere unos 6 dias.

240 Ejemplo XVIII.- En ausencia completa de aire una parte de peroxido de benzoilo se disolvió en 100 partes de cloro-2-butadieno-1.3 y sin exponer la mezcla al aire se sometió durante 4 horas a la presión de 5250 atmosferas y la temperatura de 43 grados centigrados. El producto fué un sólido, duro tenaz y elástico. En 245 condiciones análogas y en ausencia de peroxido de benzoilo la polimerización es todavia incompleta al cabo de 48 horas.

Ejemplo XIX.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 0,5 % en peso de peroxido de benzoilo se calentó a 62 grados en presencia de una pequeña cantidad de aire. Despues de 21 horas mas del 97% 250 del cloro-2-butadieno-1.3 se habia polimerizado. En condiciones análogas y en ausencia de peroxido de benzoilo en 21 horas se polimeriza unicamente 56% de cloro-2-butadieno-1.3.

Ejemplo XX.- Cloro-2-butadieno-1.3 fué mezclado con 5 % de su peso de trementina (ligeramente oxidada por haberla dejado 255 durante varios meses en contacto del aire) y se dejó en reposo en recipiente cerrado en las condiciones normales. La polimerización fué completa al cabo de 5 dias.

Ejemplo XXI.- Diez gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se dejó en las condiciones normales en un matraz conteniendo 0,1 gr. de 260 peroxido de sodio. Despues de 3 dias la polimerización era completa.

(Las densidades y viscosidades citadas en todos estos ejemplos fueron medidas a 25 grados centigrados).

Por la descripción o ejemplos anteriores se comprenderá 265 que la rapidez de la polimerización puede aumentar o disminuirse



y que las propiedades del polimero obtenido pueden modificarse regulando convenientemente las condiciones en que se obtiene.

Como puede observarse en estos ejemplos (véase especialmente el ejemplo II) existe un cambio continuo de propiedades en la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 hasta que la reacción es completa y ha desaparecido todo el cloro-2-butadieno-1.3. Las propiedades especiales de estas mezclas mas o menos polimerizadas de cloro-2-butadieno-1.3 y sus polimeros puede hacer conveniente el empleo de algunas de ellas como a tales. Para este objeto y como antes se indica, la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 puede ser retrasada por la adición de ciertos anticatalizadores tales como el catecol, pirogalol, difenilguanidina, m-toluidodiamina, trinitrobenceno etc. Por el uso de estos mismos materiales la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 puede ser interrumpida en cualquier grado deseado para obtener una mezcla de polimero y de cloro-2-butadieno-1.3 no polimerizado. Mas adelante se da una explicación detallada de esta modificación.

Comparando los ejemplos I y II se observa el gran efecto del oxigeno en la rapidez de la polimerización. Este se ilustra tambien en el ejemplo IV.

Haciendo que la proporción de aire con relación al cloro-butadieno sea mayor que la indicada en el ejemplo II puede aumentarse algo mas la velocidad. Asi con un volumen igual de aire la reacción puede ser completa a los 5 o 6 dias. En este sentido la relación entre superficie y volumen presenta como es natural un efecto considerable. Si el clorobutadieno se extiende en capa fina en presencia de un gran volumen de aire el producto es de color obscuro y mucho mas duro que el producto final descrito en el ejemplo II. Es tambien algo mas denso, aproximadamente 1,25.

Los ejemplos V y X ilustran el efecto del calor en la velocidad de polimerización. Se observa tambien en ellos que las



propiedades del producto son modificadas por la temperatura a la cual tiene lugar la polimerización. Los polimeros producidos a temperaturas alrededor de 60 grados son en general mas blandos y mas plásticos que los obtenidos a temperaturas inferiores. Sin embargo por encima de 60 grados especialmente en ausencia de aire se forman cantidades regulares de un polimero volatil. Esto se vé claramente en los ejemplos IX y X. Se cree que la formación de este polimero volatil es debida a una reacción de distinta naturaleza que la que da origen a los polimeros no volátiles antes descritos. La formación de un polimero volatil es grandemente acelerada por el oxígeno (o aire) y menos acelerada por la acción del calor, mientras que sucede lo contrario con los polimeros volátiles. En general sin embargo la formación del polimero volatil es una reacción mucho mas rápida que la formación del polimero volatil y por esta razón este último se forma en cantidades apreciables unicamente en ciertas condiciones y aun esta generalmente mezclado con cantidades considerables de polimero no volatil. El polimero volatil presenta un marcado olor a terpeno de modo que su presencia en los productos de polimerización se reconoce facilmente.

Es evidente de lo que antecede que la denominación polimero aplicada a los productos derivados del cloro-2-butadieno-1-3, no representa un solo compuesto químico constituido todo él por moléculas idénticas sino una serie de materiales cuyas moléculas se han formado por la combinación en diferentes maneras de números diferentes de moléculas de clorobutadieno, unas con otras. Pequeñas cantidades de otros materiales por ejemplo oxígeno exento de aire pueden participar en la formación de estas grandes moléculas y en las diferentes muestras pueden encontrarse moléculas de diferentes medidas. Como resultado de todo ello los polimeros del clorobutadieno constituyen una serie continua



de materiales de muy diversas propiedades, no pudiendose practicamente distinguir unos de otros los miembros sucesivos de la serie. Por esta razon no es posible distinguir fijamente todos los diferentes tipos de polimeros en cuanto a sus propiedades. Los dos grandes tipos volatiles y no volatiles se han distinguido ya sin embargo en la forma descrita. Con la denominación volatil tal como se emplea en el curso de esta descripción se habla de productos capaces de ser destilados sin descomponerse a temperaturas por debajo de 250 grados.

El efecto de la luz en la velocidad de polimerización se ilustra por medio de los ejemplos XI-XIII. Las longitudes de ondas mas eficaces son las largas ultra violeta y las cortas del espectro visible. Para la mayor parte de fines estas ultimas son suficientemente eficaces y puede emplearse un recipiente de vidrio y la luz solar asi como una lámpara ordinaria de incandescencia para la iluminación.

Los ejemplos IX a XV indican el gran efecto de la presión sobre la velocidad de polimerización, En general el empleo de la presión conduce a obtener productos análogos al caucho mas duras, mas tenaces y mas resistentes. El ejemplo XVI presenta otra ventaja del empleo de la presión. Como se vé en el ejemplo II a la presión ordinaria la gelatinización de la mezcla de clorobutadieno y de sus polimeros se produce mucho antes de que se haya polimerizado todo el cloro-2-butadieno -1.3 y la contracción que tiene lugar durante la reacción subsiguiente, produce un encojimiento mas o menos regular de la masa obtenida para separarse de las paredes del recipiente, produciendo al mismo tiempo muchas veces la formación de burbujas internas. Esto puede evitarse con el uso de la presión y es posible obtener directamente del clorobutadieno y en una sola operación un articulo de caucho terminado y completamente vulcanizado que presenta exactamente la forma del recipiente empleado.



360

Los efectos aceleradores del oxígeno, del calor, de la luz y de la presión han sido ya descritos. Para ciertos fines es conveniente aumentar todavía más la velocidad de la polimerización o bien emplear otros medios para acelerar la polimerización. Para ello, como se describe en los ejemplos XVII a XXI pueden emplearse ciertos catalizadores como los peróxidos. Entre los peróxidos que se ha observado ser convenientes para este objeto pueden citarse el peróxido de benzoylo o trementina oxidada, peróxidos inorgánicos como el de sodio, de plomo y de hidrógeno. En general puede emplearse cualquier cantidad de catalizador y la velocidad de polimerización aumentara en proporción a la cantidad de catalizador presente. Como que cada catalizador ejerce un efecto distinto sobre la velocidad de polimerización la cantidad de catalizador necesaria para obtener una rapidez de polimerización determinada variará según sea el catalizador empleado. Un sencillo experimento tal como se describen en los ejemplos bastará para determinar la cantidad de catalizador necesaria para obtener un efecto determinado.

365

270

275

280

285

290

Los ejemplos anteriores nos enseñan la formación de polímeros volátiles del cloro-2-butadieno-1.3 y polímeros no volátiles comprendiendo líquidos viscosos, masas plásticas completamente vulcanizadas y productos más o menos plásticos y elásticos análogos al caucho. El producto usual de la polimerización completa del cloro-2-butadieno-1.3 es un material homogéneo, tenaz parecido al caucho completamente vulcanizado como se especifica en el ejemplo II. En condiciones especiales se deduce evidentemente de los ejemplos que la polimerización puede ser regulada para obtener otros tipos de polímeros. Así en las condiciones del ejemplo XIII el producto final es un material que tiene la apariencia de ser cristalino. Forma una masa de globos o granulos brillantes, duros análogos al caucho. Estos granulos no solamente no se disuelven en los disolventes usuales del caucho sino que tampoco se hinchan por la acción de



los mismos. Este tipo de polimero no se forma nunca hasta que la polimerización es casi completa. No se obtiene a temperaturas elevadas y a las temperaturas ordinarias aparece mas frecuentemente en presencia de superficies metálicas.

395 El cloro-butadieno parcialmente polimerizado (es decir las mezclas de clorobutadieno y sus polimeros como se ha indicado en el ejemplo III) es apto para ser usado como material adhesivo o de revestimiento. Estos materiales mojan rapidamente los tejidos y el vidrio por ejemplo y cuando están extendidos en película
400 fina se endurecen formando un revestimiento análogo al caucho, tenaz elástico y muy adherente. Cuando la solución de clorobutadieno de que se habla en el ejemplo III se extiende sobre una superficie lisa y se deja que avance su polimerización la fina película resultante puede ser separada de la superficie por los medios convenientes, obteniendose un polimero en forma de una hoja tenaz y
405 elástica.

El polimero usual no volátil es una masa tenaz, elástica, extensible parecida al caucho. La densidad del producto final análogo al caucho varia ligeramente según las condiciones en que
410 se ha obtenido, pero oscila usualmente entre 1,16 y 1,25. La resistencia a la tensión oscila entre 35 y 140 kg. por centimetro cuadrado y el alargamiento oscila entre 500 y 1600%. Al igual que el caucho natural pero a diferencia de todos los cauchos sintéticos descritos hasta la fecha el caucho obtenido a partir del cloro
415 butadieno en estado de tensión da una difracción muy precisa de los rayos X. Su resistencia eléctrica es muy elevada y su resistencia a la acción de los disolventes y agentes quimicos es generalmente mayor que la del caucho natural. Asi no se hincha tan intensamente, por los disolventes constituidos por hidrocarburos
420 alifáticos, como el caucho natural. Resisten por completo la acción de la luz del sol. Puede por tanto ser objeto de idénticas



aplicaciones que el caucho natural vulcanizado y para muchos usos como podria esperarse de sus propiedades es mucho mejor que el caucho natural. Constituye un material conveniente para cubiertas, 425 gomas de borrar, neumaticos recipientes neumáticos, amortiguadores, articulos elásticos, tubos y mangueras, hojas y empaquetaduras, tapones y como aislante eléctrico, etc.

A continuación se detallará el efecto en la polimerización de la presencia de retrasadores.

430 Cuando la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 se practica en las condiciones citadas, especialmente cuando tiene lugar a temperaturas elevadas y en presencia del aire tiene lugar con tanta rapidez que no es facil regular la polimerización para obtener productos de las características deseadas y cuando la polimerización se deja avanzar hasta que todo el cloro-2-butadieno-1. 435 3 ha reaccionado, el producto análogo al caucho aun cuando es muy resistente y elástico no se disuelve sino que unicamente se hincha en los disolventes usuales del caucho y no es suficientemente plástico para ser trabajado en el molino para caucho. Además para 440 ciertos usos es conveniente que el cloro-2-butadieno-1.3 se encuentre como a tal y en forma no polimerizada y otras veces es necesario interrumpir la polimerización cuando ésta ha llegado a un cierto grado.

Por consiguiente otro objeto de esta invención consiste 445 en detener o retrasar la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 asi como regular la velocidad de polimerización a fin de que pueda obtenerse el máximo rendimiento del producto deseado. Otro objeto consiste tambien en obtener un producto mas permanentemente plástico, de blandura suficiente para que pueda ser trabajado 450 en el molino y uno que sea soluble en benzol.

Se ha observado que ciertos compuestos funcionan como retrasadores de la polimerización y que la polimerización del



cloro-2-butadieno-1.3 puede impedirse o regularse eficazmente a fin de que puedan obtenerse productos del tipo deseado al adicio-
455 narlos en pequeñas cantidades al cloro-2-butadieno-1.3 antes de proceder a su polimerización.

La investigación ha revelado que existen un gran número de compuestos convenientes para ejercer este efecto en diferentes grados. A estos compuestos les llamaremos "retrasadores" y para el
460 objeto de esta descripción se comprenden como a tales sustancias capaces de prevenir o retrasar la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3.

La cantidad de retrasador empleada variará por consiguiente según la eficacia del compuesto determinado y del resultado
465 perseguido. Para efectos máximos puede emplearse una cantidad suficiente para saturar al cloro-2-butadieno-1.3 mientras que en otros casos pueden obtenerse resultados apreciables usando cantidades inferiores a 0,1% del peso del cloro-2-butadieno-1.3.

En la práctica del procedimiento objeto de esta invención
470 el retrasador se mezcla íntimamente con el cloro-2-butadieno-1.3 que se guarda luego para ser usado mas tarde o bien se somete inmediatamente a las condiciones descritas en detalle para efectuar su polimerización. Regulando cuidadosamente las condiciones de la polimerización y la cantidad de retrasador empleada pueden obtener-
475 se productos de propiedades mejoradas. Por estos medios es posible obtener una masa plástica análoga al caucho capaz de ser trabajada en un molino de caucho para obtener una hoja coherente y capaz tambien de ser disuelta en benzol. Tambien es posible obtener un material tenaz, granular análogo al caucho completamente resis-
480 te a la acción de los disolventes orgánicos, o bien obtener un polimero líquido viscoso no volátil o bien un gran rendimiento de polimero líquido volátil. Estos productos expuestos al aire durante un tiempo considerable presentan una notable resistencia al



deterioro y tienden a conservar su aspecto inicial.

485

Para describir mejor esta invención desde este punto de vista sirven los ejemplos siguientes. Sin embargo se tendrá en cuenta que estos sirven puramente como ilustración y que las condiciones y reactivos en ellos empleados pueden variar considerablemente.

490

Ejemplo XXII.- Cloro-2butadieno-1.3 conteniendo 1%, de su peso, de iodo se deja en reposo en un recipiente cerrado conteniendo un poco de aire, en las condiciones normales. Después de dos meses todo el clorobutadieno estaba polimerizado. El producto consistía en un sólido blando, plástico, de consistencia de cera.

495

Calentado a 50 grados se funde en un líquido viscoso y pegajoso.

En iguales condiciones pero en ausencia de retrasador se obtiene un producto parecido al caucho completamente vulcanizado en unos 6 a 14 días.

500

Ejemplo XXIII.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 0,1% de iodo se calentó en un recipiente cerrado conteniendo un poco de aire a 62 grados. Después de 48 horas 72% del clorobutadieno estaba polimerizado y la mezcla de polímero restante después de la evaporación de la mayor parte del cloro-2-butadieno-1.3 existente en el producto viscoso fué una masa plástica soluble en el benceno.

505

En iguales condiciones pero en ausencia de retrasador la polimerización fué mas rápida y el producto mas elástico y menos plástico.

510

Ejemplo XXIV.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de iodo fué polimerizado como en el ejemplo XXIII. Después de 96 horas 86% del clorobutadieno esta polimerizado. La mezcla restante después de evaporar la mayor parte de clorobutadieno no polimerizado constituye un líquido muy viscoso soluble en el benceno.

515

En iguales condiciones pero en ausencia de retrasador la polimerización fué mas rápida y el producto mas elástico y menos plástico.



Ejemplo XXV.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se saturó de hidroquinona a la temperatura ordinaria. Se dejó en reposo durante varios días y se calentó luego a 65 grados durante algunas horas para separar la mayor parte del cloro-2-butadieno-1.3 no alterado. El líquido viscoso residual se dejó durante dos semanas en un frasco cerrado. El producto fué una masa análoga al caucho. Era plástica y soluble en benceno. Fué fácilmente transformada en una hoja coherente en un molino para caucho. Expuesta al aire libre durante un mes no se oscureció ni perdió su resistencia, sino que conservó el mismo grado de plasticidad mientras que su elasticidad aumentó notablemente.

En iguales condiciones pero sin retrasador la reacción fué completa a la temperatura ordinaria y el producto no pudo ser trabajado en el molino.

Ejemplo XXVI.- 200 gr. de cloro-2-butadieno-1.3 fueron saturados de catecol a la temperatura ordinaria, calentada luego con condensador o refrigerante de reflujo durante 30 horas. 41% del cloro-2-butadieno-1.3 se polimerizó. La mezcla obtenida separando parte del cloro-2-butadieno-1.3 no alterado, calentada en el vacío fue una masa plástica soluble en el benceno.

En las mismas condiciones pero en ausencia de retrasador la reacción tuvo lugar mucho más rápidamente. Después de 30 horas todo el cloro-2-butadieno-1.3 se polimerizó pero el producto fué muy elástico sin ser plástico.

Ejemplo XXVII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de pirogalol fué cerrada en un tubo en ausencia completa de aire y calentada a 62 grados. Después de 14 días se abrió el tubo y se sometió el residuo a la destilación en corriente de vapor. El destilado en proporción de 80% del total estaba constituido por un polímero volátil del cloro-2-butadieno-1.3. El residuo fué una masa fuertemente coloreada pegajosa y soluble en benceno.

En condiciones iguales pero sin retrasador la polimeriza-



ción fué completa a los 6 dias el producto fué una masa tenaz,
no plástica y elástica que no se disolvió completamente en ben-
550 ceno sinó que solamente se hinchó. Contenia una pequeña cantidad
de polimero volatil. Este se evaporó, gradualmente por reposo.

Ejemplo XXVIII.- Resultados análogos se obtuvieron con 1%
de trinitrobenceno procediendo a la polimerización en iguales
condiciones.

5555 Ejemplo XXIX.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de
benzoquinona se calentó en presencia de una pequeña cantidad de
aire a 62 grados durante 24 horas. 20% del clorobutadieno se po-
limerizo. La mezcla residual despues de separar la mayor parte de
material volatil fué plástica y soluble en benceno.

560 En iguales condiciones pero en ausencia de retrasador la
polimerización pasó del 80% en 24 horas y el producto fué blando
y elástico pero no plástico ni completamente soluble en benceno.

Ejemplo XXX.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de
565 p-thiocresol se calentó durante 48 horas a 62 grados. La separa-
ción parcial del material volatil por evaporación, dió un rendi-
miento de 80% de un polimero plástico soluble en benceno.

En iguales condiciones pero sin retrasador la polimeriza-
ción es completa en 48 horas y el producto es un solido tenaz re-
sistente y elástico. No es plástico ni completamente soluble en
570 benceno.

Ejemplo XXXI.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de tri
butilamina se calentó durante 120 horas a 62 grados en presencia
de un poco de aire. De la masa resultante se obtuvo un rendimiento
de 33% de una mezcla de polimeros del cloro-2-butadieno-1.3. Esta
575 fué plástica y soluble en benceno.

En iguales condiciones pero sin retrasador la polimeriza-
ción es completa en 48 horas pero el producto es un solido tenaz,
resistente y elástico. No es plástico y no se disuelve completa-
mente en benceno.



580 Ejemplo XXXII.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de su peso de trietilamina se dejó en reposo en un recipiente cerrado conteniendo un poco de aire en las condiciones normales. En 13 días se transformó en una gelatina sólida y en un mes se polimerizó por completo en una masa dura, coherente, y tenaz, que no
585 era plástica y no se hinchaba por la acción de los disolventes del caucho.

En iguales condiciones pero en ausencia de retrasador todo el cloro-2-butadieno-1.3 se polimeriza en 10 días y el producto es una masa transparente elástica análoga al caucho comple-
590 tamente vulcanizado.

Ejemplo XXXIII.- En las mismas condiciones cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de su peso de dibutilamina, n-heptilamina o fenilalfanaftámina se polimerizó por completo obteniéndose en dos meses un producto análogo al descrito en el ejemplo XXXII.

595 Ejemplo XXXIV.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de su peso de trinitrobenceno se sometió durante 1 día a 47 grados y a la presión de 5000 atmosferas. Todo el cloro-2-butadieno -1.3 se polimerizó. El producto fué un líquido viscoso completamente soluble en benceno. Por destilación en corriente de vapor fué fácilmente separado en polimeros volatiles
600 y no volatiles. Los primeros constituyen el 75% del total. El último es una masa blanda pegajosa.

En condiciones análogas en ausencia de trinitrobenceno el producto es una masa tenaz y elástica que contiene unicamente una
605 muy pequeña cantidad de polimero volatil y que no se disuelve sino que solo se hincha en benceno.

De los ejemplos XXII a XXXIV resulta evidente que los agentes de esta invención pueden ser añadidos a un polimero para ser mantenido o polimerizado en presencia o ausencia de aire, a
610 temperatura y presión inferiores o superiores a las ordinarias



y en presencia o en ausencia de la luz directa. Además se comprenderá que los retrasadores pueden ser empleados independientemente de que el cloro-2-butadieno-1.3 se encuentre en forma prácticamente pura.

615 Además de los retrasadores específicamente mencionados en los ejemplos anteriores se ha ensayado un gran número de compuestos para determinar sus efectos en la polimerización. Entre los compuestos que se ha observado que ejercen un efecto retrasador pueden citarse los siguientes: los marcados con (a) son suficientemente enérgicos en concentraciones de 1% o menos para evitar un aumento sensible en la viscosidad en el cloro-2-butadieno-1.3 en un recipiente cerrado conteniendo un poco de aire y en las condiciones ordinarias durante un mes. Son prácticamente eficaces para evitar o detener la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3

620

625 Los marcados por (b) son menos eficaces pero son convenientes para regular las cualidades del polímero. Para este objeto pueden también emplearse los retrasadores más enérgicos.

630	Fenoles	(a) pirogalol catecol guayacol (b) hidroquinona p-hidroxidifenilo. fenoñ
635	Quinonas	(a) benzoquinona (b) alfanaftoquinona
640	Aminas	(a) tetrafenilhidrazina toluñlenodiamina tiodifenilamina fenilbetanaftilamina (b) difenilguanidina fenilalfanaftilamina difenilamina dibenzilamina anilina piperidina piridina dimetilanilina quinolina etilendiamina dibutilamina trietilamina heptilamina bencidina
645		
650		



- 655 Compuestos nitro arilicos (a) trinitrobenceno
nitrobenceno
- 660 Compuestos orgánicos sulfurados conteniendo menos de tres atomos
de azufre. (a) meroaptan butilico
mercaptan bencilico
acido thioacetico
thiobencilanilida
thiodifenilamina
thiofenol
thiocresol
- 665 (b) sulfuro metilico
sulfuro etilico
sulfuro n-propilico
sulfuro alilico
sulfuro n-butilico
670 sulfuro n-heptilico
sulfuro bencilico
sulfuro difenilico
disulfuro metilico
disulfuro n-propilico
675 disulfuro n-butilico
thioacetato etilico
dithiooxalato dietilico
xantato etil-etilico
thioacetamina
680 thiobetanaftol
- Compuestos de selenio seleniuro etilico
- Halogenas (a) iodo
bromo

De la descripción y ejemplos que anteceden se comprenderá
685 que los retrasadores pueden emplearse para conseguir una variedad
de efectos.

1) Pueden emplearse para impedir la polimerización del
cloro-2-butadieno-1.3. Este efecto es ventajoso cuando se desea
conservar sin alteración el cloro-2-butadieno-1.3 para usarlo
690 como a tal por ejemplo como reactivo, o intervenir en una reacción

2) Pueden usarse para interrumpir la polimerización del
cloro-2-butadieno-1.3 despues que ésta ha llegado al estado de
líquido viscoso o de gelatina solida. Este efecto es conveniente
cuando se desea emplear una mezcla parcialmente polimerizada por
ejemplo como adhesivo o material de revestimiento o impregnación
695 o cuando se desea aislar un polimero de una mezcla parcialmente
polimerizada.



Para ambos objetos citados se prefieren los retrasadores enérgicos, señalados con (a) en la lista anterior.

700

3) Pueden usarse para disminuir la velocidad de polimerización. En este caso se emplean los retrasadores mas débiles o bien pequeñas cantidades de los mas enérgicos.

705

La disminución de la rapidez puede compensarse modificando las condiciones es decir elevando la temperatura o la presión o exponiendo la muestra a la acción de la luz directa pero en todo caso la presencia del retrasador produce su efecto sobre las propiedades del polimero.

710

4) Si el retrasador es un compuesto aminico como en los ejemplos XXXII y XXXIII y se deja avanzar la polimerización hasta que sea completa a temperaturas inferiores a 45 grados, es decir hasta que todo el cloro-2-butadieno-1.3 haya reaccionado, el producto final es un polimero granular muy tenaz, completamente resistente a la acción de los disolventes orgánicos.

715

5) Por medio de los retrasadores la polimerización puede dirigirse tambien a la formación como producto principal de polimeros volátiles. Como ya se ha dicho la formación de polimeros no volátiles constituye probablemente una reacción distinta a la que produce los volátiles. En las condiciones ordinarias la formación del polimero volatil es una reacción tan lenta en comparación con la formación del polimero no volatil que del primero se encuentran unicamente trazas en el producto polimerizado final. Parece sin embargo que el calor presenta un efecto acelerador mucho mayor en la formación del polimero volatil que en la del no volatil mientras que el oxígeno y la luz actúan al revés. Además los retrasadores enérgicos ejercen un gran efecto retrasador en la formación de polimero no volatil pero un efecto ligeramente pequeño en la formación del polimero volatil. Por tanto como se vé en el ejemplo XXXII practicando la polimerización en presencia de retrasadores energicos a temperaturas elevadas se producen grandes cantidades

720

725



730 de polimero volatil y los rendimientos en este último asi obteni-
dos son mucho mayores que los obtenidos sin la presencia de re-
trasador.

En general los polimeros sólidos producidos en presencia
de retrasadores son mas blandos, mas plásticos y mas solubles que
735 los obtenidos en las mismas condiciones y en ausencia de retrasa-
dor y esto es invariablemente cierto si el polimero se aisla dejan-
do evaporar el clorobutadieno no alterado o destilándolo de prefe-
rencia en el vacio o en corriente de vapor, o por cualquier otro
medio antes de que la polimerización sea completa, es decir prac-
740 ticamente antes de que todo el cloro-2-butadieno-1,3 se haya po-
limerizado.

Sin embargo como ya se ha dicho, cuando como retrasador
se emplea una amina o un compuesto nitrogenado reducido y si la
polimerización se deja progresar a la temperatura ordinaria hasta
745 que todo el cloro-2-butadieno-1.3 ha reaccionado y sin interrup-
ción para separar el cloro-2-butadieno-1.3 no alterado, el produc-
to de la reacción es en general un polimero granular del tipo no
plástico. Este tipo de polimero no aparece generalmente hasta que
todo el cloro-2-butadieno-1.3 ha reaccionado y separando el poli-
750 mero antes de este momento puede obtenerse un polimero plástico
aun en presencia de compuestos nitrogenados.

Los polimeros plásticos pueden obtenerse tambien por po-
limerización completa en presencia de retrasadores como el iodo
como se demuestra en el ejemplo XXII. Empleando menores o mayores
755 cantidades de iodo puede disminuirse o aumentarse la plasticidad
del producto. Resultados análogos pueden conseguirse por el empleo
de otros retrasadores.

Los productos de un proceso "retrasado" presentan gene-
ral mente un elevado grado de elasticidad aun cuando son muy blan-
760 dos. Son capaces de ser moldeados o convertidos en hojas en un mo-



lino para caucho, pero cuando se han vulcanizado unicamente por la acción del calor los productos finales presentan propiedades de elasticidad y plasticidad intermedios entre las de la balata y del caucho. Presentan tambien tendencia a "helarse" es decir
765 frecuentemente sufren una pérdida temporal de extensibilidad por el reposo. En este sentido se parecen al caucho poco vulcanizado. Calentados durante 30 minutos a temperaturas entre 130 y 140 grados centigrados no se presenta cambio aparente alguno en su plasticidad.

770 Puede observarse que muchos de los compuestos retrasadores citados anteriormente para la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 son antioxidantes. No obstante, su efecto retrasador se manifiesta incluso en ausencia de aire es decir, muestra de cloro-2-butadieno-1.3, cerradas en un vacio elevado (es decir en ausencia
775 completa de aire u oxigeno tal como puede realizarse experimentalmente) se polimeriza mas rapidamente que las muestras conteniendo un retrasador como el catecol o el trinitrobenceno.

De lo que antecede resulta evidente que la adición de compuestos del tipo indicado al cloro-2-butadieno-1.3 no polimeriza-
780 do no solo tiende a regular la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 y variar las propiedades de su producto sino que se obtienen productos que contienen el retrasador. En estas mezclas el retrasador actua conservando el producto y comunicándole una mayor estabilidad y permanencia.

785 Resultados análogos se obtienen empleando el bromo-2-butadieno-1.3.

A continuación se describirá el efecto de la presencia de disolventes durante la polimerización.

Se ha observado que polimerizando el cloro-2-butadieno-1.3
790 en presencia de disolventes la polimerización puede regularse facilmente para obtener soluciones de polimeros análogos al caucho



del cloro-2-butadieno-1.3, (la palabra disolvente se emplea aqui en su sentido mas lato para designar toda sustancia no precisamente líquida, capaz de disolver al cloro-2-butadieno-1.3 o de disolverse en él). Además empleando un disolvente volatil y dejándolo evaporar o destilándolo de la solución en el grado debido de polimerización, es posible aislar el polimero análogo al caucho en una forma plástica capaz de ser elaborado o disuelto. La presencia de un disolvente en la polimerización del cloro -2- butadieno-1.3 puede producir tambien otros efectos ventajosos como se describirá mas adelante. La investigación ha revelado que para este fin pueden emplearse gran número de disolventes.

La cantidad de disolvente que debe emplearse variará por consiguiente, dentro de amplios limites según el resultado que se debe obtener en cada caso y tambien según sea la naturaleza del disolvente empleado. En general cantidades de disolvente menores a 5% del total no producen efecto apreciable alguno y por otra parte raramente se obtendrá ventaja adicional alguna empleando cantidades de disolvente superiores al 95% del peso total.

Los disolventes que pueden emplearse para este fin pueden dividirse en varias clases según el efecto producido como se indica mas adelante.

Asi si el punto de ebullición de un disolvente inerte no es superior a 200 grados y el disolvente es apto de disolver no solo el cloro-2-butadieno-1.3 sino tambien el polimero obtenido es posible obtener soluciones homogenas de los polimeros de las cuales el disolvente puede ser separado por evaporación o por destilación.

En general cuando se emplean disolventes de tipo volatil las soluciones conteniendo mas de 50% de polimero son gelatinas solidas, las soluciones conteniendo cantidades incluso de 10% son viscosas. El disolvente volatil actua de medio para la polimerización y tiende a suprimir la formación de polimero insoluble no



plástico. A menos que la concentración del polimero en la solución resultante sea mayor que practicamente 50% el polimero que se obtiene separando el disolvente de estas soluciones, es plástico y capaz de disolverse de nuevo. La solución resultante puede usarse como material adhesivo o aglutinante o como compuesto para revestimiento o impregnación ya que al evaporarse el disolvente queda sin alterar el polimero del cloro-2-butadieno-1.3. Las soluciones de esta clase pueden además mezolarse facilmente con colores, rellenos, antioxidantes etc. Entre los disolventes de esta clase pueden citarse el benceno, tolueno, xileno, cimeno, eter, etilico, tetracloruro de carbono, trementina, cloruro de etileno, piridina y sulfura de carbono.

Otra clase de disolvente está formada por liquidos que disuelven tanto al polimero como el cloro-2-butadieno-1.3, como en el primer caso, pero que no son volatiles es decir su punto de ebullición es superior a 200 grados. La diferencia práctica entre los disolventes de la primera clase y los de la segunda consiste en que los primeros puede separarse fácil y completamente por evaporación y los de la segunda no pueden ser separados de esta manera. Los disolventes de la segunda clase permanecen por tanto de ordinario junto con el polimero cuyas propiedades modifican permanentemente. Cuando se encuentran en cantidad suficiente funcionan ablandando el producto y como pastificantes y lubricantes modificando asi las propiedades del mismo haciendolo apto para ser elaborado o mezolado con otros ingredientes. Entre estos disolventes pueden citarse el aceite para husos, el aceite para máquinas, aceite mineral, refinado, vaselina, eter difenilico, benzoato de etilo, alcanfor, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de granos, aceite de coco, aceite de soya, aceite de higado de bañalao y fosfato tricresilico. En general estos disolventes no ejercen un notable efecto ablandante o plastificante cuando no se encuentran en una proporción mayor del 20% del total. En este caso



actuan principalmente como relleno inerte. Cuando se encuentran presentes en grandes cantidades ablandan y plastifican al producto.

Otra clase de disolventes aptos para ser usados conforme esta invención se compone de líquidos que son disolventes del cloro-2-butadieno-1.3 y que por su parte pueden tambien polimerizarse. Las soluciones obtenidas con estos disolventes ofrecen la posibilidad de producir mezclas compuestas de polimeros del cloro-2-butadieno-1.3 con los polimeros del disolvente. Además en los casos en que las moléculas del disolvente reaccionan con las moléculas del cloro-2-butadieno-1.3 es posible obtener un compuesto polimerizado diferente químicamente del obtenido por una mezcla de los polimeros formados separadamente. Este tipo de polimerización será explicado mas adelante como una polimerización cruzada.

Un cuarto tipo de disolventes comprende líquidos que disuelven al cloro-2-butadieno-1.3 pero que no disuelven al polimero. Así el cloro-2-butadieno-1.3 es soluble en alcohol etílico pero su polimero es insoluble. Este último tiende por tanto a separarse del alcohol tan pronto como se forma. Los polimeros obtenidos de esta manera son de color mas claro y están mas exentos de las materias colorosas generalmente presentes cuando el polimero se ha formado en ausencia de un tal disolvente.

Al proceder a la polimerización según la modificación de que se trata el cloro-2-butadieno-1.3 se disuelve en el disolvente escogido y la solución se somete luego a las condiciones convenientes para obtener el producto deseado. Así la solución puede dejarse en reposo a la temperatura ordinaria en presencia del aire y a cubierto de la luz directa o bien si se desea acelerar la polimerización la solución puede calentarse o exponerse directamente a la luz o a presión superior a la atmosférica. La reacción puede acelerarse además como se ha dicho antes por la presencia de un peróxido.



Para describir mejor esta invención pueden citarse los siguientes ejemplos:

890 Estos ejemplos ilustran el empleo de uno de los disolventes del primer tipo, citado es decir aquellos disolventes inertes cuyo punto de ebullición es inferior a 200 grados.

895 Ejemplo XXXV.- Partes iguales de benceno y de cloro-2-butadieno-1.3 se mezclan y se dejan en reposo en un recipiente cerrado en presencia de una pequeña cantidad de aire y en las condiciones ordinarias (temperatura estival). Al cabo de 16 días aproximadamente el 36% del clorobutadieno se ha polimerizado y la mezcla se ha convertido en una gelatina clara, blanda y transparente. Extendiendo esta gelatina sobre una superficie plana y se deja li-
900 bremente expuesta al aire el benceno y el cloro-2-butadieno 1. 3 se evaporan y dejan una película coherente de un producto análogo al caucho. Cuando es reciente esta película se disuelve completamente en el benceno pero al cabo de un día no es ya soluble en él, sino que solamente se hincha por la acción del mismo.

905 Estas gelatinas pueden disolverse en el benceno para obtener soluciones viscosas o bien pueden concentrarse por evaporación parcial para obtener gelatinas más sólidas y antes o después de la disolución o de la evaporación parcial pueden mezclarse con antioxidantes u otros materiales aptos para estabilizar el producto y
910 protegerlo de la acción del aire.

Las soluciones pueden emplearse directamente como colas o como materiales de revestimientos o de impregnación.

915 Ejemplo XXXVI.- Estas soluciones pueden emplearse también para obtener un polímero análogo al caucho que es elástico plástico, soluble y capaz de ser elaborado o de ser dispersado de nuevo en disolventes orgánicos para dar soluciones de un polímero análogo al caucho y exento de cloro-2-butadieno- 1.3 no alterado.

Así una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con un volumen doble de benceno y la solución se deja en un recipiente ce-



920 rrado durante unas cinco semanas hasta que se ha polimerizado apro-
ximadamente el 25% del clorobutadieno. La gelatina resultante blan-
da y transparente se mezcla con 0,5% de su peso de fenilalfanftá-
lamina y el benceno y el cloro-2-butadieno-1.3 no alterado se sepa-
ran por destilación. El residuo es un producto análogo al caucho,
925 plástico, bastante elástico y completamente soluble en benceno.
Puede laminarse para obtener una hoja y dejada luego en reposo pre-
senta solamente una tendencia muy ligera a contraerse. Después de
3 días la plasticidad ha desaparecido y no es ya soluble en ben-
ceno, endureciéndose lentamente y formando una masa tenaz y elás-
930 tica.

Ejemplo XXXVII. En general puede deducirse del ejemplo an-
terior los polimeros recientemente obtenidos por evaporación del
disolvente son plásticos, elásticos y solubles en benceno u otros
disolventes del caucho pero esto no es cierto para las muestras po-
935 limerizadas en solución bencenica y a presiones muy elevadas.

Por ejemplo, una mezcla de 35 partes de cloro-2-butadieno-
1.3 y 67 partes de benceno se dejan en reposo durante 20 días en
un frasco tapado y el líquido viscoso, incoloro resultante que con-
tiene todavía una cantidad considerable de cloro-2-butadieno-1.3
940 no alterado se calienta a 61 grados durante 18 1/2 horas sometien-
dolo al mismo tiempo a una presión de 2000 atmosferas. El producto
conteniendo benceno es resistente, elástico y plástico. Por el re-
poso el benceno se evapora. El residuo es muy plástico y todavía
algo plástico pero en el benceno unicamente se hincha sin disol-
945 verse.

Ejemplo XXXVIII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 se di-
suelve en cuatro veces su volumen de benceno y se coloca en un ma-
traz o recipiente de vidrio Pirex, conteniendo un poco de aire.
La mezcla se enfria a -10 grados y a esta temperatura se ilumina
950 intensamente con un arco de mercurio (en cuarzo). Después de 22
horas la solución se ha vuelto considerablemente mas viscosa y



contiene entonces aproximadamente 13% de un polimero parecido al caucho no vulcanizado.

Si se usa un recipiente de cuarzo para la solución en 22 955 horas se forma una cantidad de polimero algo mayor.

Ejemplo XXXIX.- La polimerización se acelera calentando la solución, de cloro-2-butadieno-1.3. Se mezcló cloro-2-butadieno-1.3 con un volumen igual de xileno y la solución se calentó durante 4 horas a 100 grados. Se obtuvo así la transformación de casi 18% 960 de cloro-2-butadieno-1.3 en un polimero que permaneció en solución.

Ejemplo XL.- Se acelera también por la acción de catalizadores. Cloro-2-butadieno-1.3. conteniendo 1% de su peso de peróxido de benzoilo se mezcla con un volumen igual de xileno y se calienta a 100 grados durante 36 minutos. Se obtiene la transformación de 965 unos 70% del cloro-2-butadieno-1.3 en un polimero que permanece en solución.

Ejemplo XLI.- Las soluciones concentradas se polimerizan más rápida y completamente que las diluidas. El cloro-2-butadieno-1.3 en presencia de peróxido de benzoilo como en el caso anterior 970 pero diluido con tres veces su volumen de xileno se polimeriza en la proporción de 72% en tres horas.

De una manera análoga a la indicada en los anteriores ejemplos el cloro-2-butadieno-1.3, puede disolverse en tetracloruro de carbono, tolueno, cimen, cloruro de etileno, eter, piridina u 975 otros disolventes y se deja polimerizar. En las soluciones etereas o piridinicas se polimeriza más lentamente que en el benceno.

En los ejemplos siguientes se especifica el uso de disolventes del segundo tipo, es decir disolventes inertes y aptos para disolver no solo al cloro-2-butadieno-1.3 sino también al polimero 980 resultante y que además presentan un punto de ebullición superior a 200 grados. Cuando están presentes en cantidad suficiente estos disolventes actúan como plastificantes y lubricantes.



Ejemplos XLII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 con-
teniendo 20% de su peso de vaselina se deja en reposo en las con-
985 diciones ordinarias en presencia de un poco de aire. Despues de un
mes 94% del clorobutadieno está polimerizado. El producto es una
masa muy resistente, tenaz y elástica parecida al caucho vulcaniza-
do, no es plástica ni se disuelve en el benceno. En este sentido
el producto se parece al polimero obtenido en las mismas condicio-
990 nes y en ausencia de vaselina.

Ejemplo XLIII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 con-
teniendo 20% de su peso de aceite de semillas de algodón se deja
en reposo en las condiciones ordinarias en presencia de una pequeña
cantidad de aire. Despues de tres semanas 96% del clorobutadieno
995 está polimerizado. El producto se parece al del ejemplo anterior.

Ejemplo XLIV.- 50 partes de cloro-2-butadieno-1.3 con 50
partes de aceite de semillas de algodón se coloca en un frasco
tapado. Al cabo de 9 días la mezcla se ha transformado en una masa
plástica, incolora y transparente. Contiene muy poco polimero vo-
1000 latil pero es completamente soluble en el benceno, (despues de algu-
nos días de reposo parte del aceite se separa y se pierde la plas-
ticidad).

Un material análogo se obtiene en 6 días calentando la mez-
cla antes citada de cloro-2-butadieno y aceite de semillas de algo-
1005 don a 62 grados centigrados.

Ejemplo XLV.- Un material semejante se obtiene en 46 horas
calentando el cloro-2-butadieno-1.3 y el aceite de semillas de al-
godón a 45 grados a la presión de 2000 atmosferas.

Ejemplo XLVI.- 50 partes de cloro-2-butadieno-1.3 y 50 par-
1010 tes de aceite de linaza se colocan en un frasco tapado y se dejan
en reposo durante 3 semanas. El producto es una masa plástica, tran-
parente y elástica. Contiene muy poca cantidad de material volátil
pero es completamente soluble en benceno.



1015 Ejemplo XLVII.- Una parte de cloro-butadieno-1.3 y dos partes de aceite de coco da en 11 días y en las condiciones anteriores una masa plástica y elástica completamente soluble en benceno.

Ejemplo XLVIII.- Una parte de cloro-2-butadieno-1.3 y una parte de aceite de granos en 6 días y en las condiciones anteriores da una masa plástica completamente soluble en benceno.

1020

Ejemplo XLIX.- Cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con aproximadamente $1/3$ de su peso de goma laca en polvo. La goma laca se empapa de clorobutadieno y se hincha dando una mezcla aparentemente homogénea. Después de un mes todo el clorobutadieno se ha polimerizado. El producto es una masa resistente, elástica mucho más dura que el polímero ordinario semejante al caucho. Es insoluble en benceno y en alcohol.

1025

Ejemplos L.- Una solución de 30 partes de ácido estearico en 70 partes de cloro-2-butadieno-1.3 se deja en las condiciones ordinarias en presencia de un poco de aire. Durante el curso de la polimerización, el ácido estearico cristaliza gradualmente. Después de un mes el 50% del cloro-2-butadieno-1.3 se ha polimerizado. El producto obtenido dejando evaporar el clorobutadieno no alterado es una masa plástica muy blanda. Es también completamente soluble en el benceno.

1030

Las mezclas obtenidas con disolventes no volátiles como las de los ejemplos anteriores pueden contener al disolvente en cantidades variables. Cuando el disolvente está presente en pequeñas cantidades por ejemplo hasta 20%, el disolvente no ejerce por regla general influencia apreciable en las propiedades del polímero y en tales casos funciona meramente de diluyente. Sin embargo cuando se emplean grandes cantidades de tales materiales estos no solo actúan de diluyentes sino que también afectan prácticamente las propiedades del polímero como se ha visto en los ejemplos anteriores. Como se dice en el ejemplo XLIV las gelatinas resisten-

1035

1040



1045 tes, plásticas formadas por mezclas del polímero del cloro-butadieno y disolventes no volátiles sufren algunas veces una sinéresis por el reposo.

La polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 en presencia de disolventes que a su vez son capaces de ser polimerizados se
1050 ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo LI.- Un volumen de cloro-2-butadieno-1.3 y un volumen de isopreno se mezclan y encierran en un recipiente conteniendo dos volúmenes de aire. La mezcla se deja estar durante 3 meses y se abre luego el frasco. El producto es una masa elástica,
1055 incolora, transparente, resistente y muy extensible, contiene todavía parte de isopreno no alterado que se evapora gradualmente al estar la muestra en contacto del aire.

Ejemplo LII.- Un volumen de cloro-2-butadieno-1.3 y un volumen de estireno se mezclan y tratan como antes. El producto es una
1060 masa elástica, incolora, transparente, resistente, muy extensible. Contiene todavía parte de estireno no alterado que se evapora gradualmente al estar la muestra en contacto del aire.

Ejemplo LIII.- Una muestra de cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 20% de su peso de aceite de China se deja en reposo en
1065 las condiciones ordinarias en presencia de un poco de aire. Después de tres semanas 60% del clorobutadieno está polimerizado. El producto es una masa blanda más bien plástica pero no se disuelve por completo en benceno.

Además de los ejemplos anteriores el cloro-2-butadieno-1.3
1070 ha sido también polimerizado en presencia de sustancias polimerizables como indeno, vinilacetileno acetato vinílico y divinilacetileno para obtener productos dotados de propiedades algo semejantes a las descritas en los ejemplos. La estructura química exacta de los productos resultantes es incierta.

1075 La polimerización del cloro-2-butadieno-1,3 en presencia



de disolventes del cuarto tipo en los cuales los polimeros resultantes son insolubles y de los cuales se precipitan, se detalla en los ejemplos siguientes:

1080 Ejemplo LIV.- Un volumen de cloro-2-butadieno-1.3 se disuelve en dos volúmenes de eter de petroleo y la solución resultante se deja estar en las condiciones ordinarias en presencia de un poco de aire. Gradualmente se acumula en las paredes y fondo del recipiente un precipitado del polimero de cloro-2-butadieno-1.3. Este polimero es plástico y soluble en benceno.

1085 Ejemplo LV.- Un volumen de cloro-2-butadieno-1.3 y cuatro volúmenes de alcohol etílico 80% se colocan en un recipiente de vidrio y se exponen a la temperatura de 20 grados a la acción de la luz de un arco de mercurio. Gradualmente se acumula en las paredes y fondo del recipiente un precipitado de polimero del cloro-2-butadieno-1.3. Al cabo de 72 horas practicamente todo el cloro-2-butadieno se ha polimerizado. El producto es opaco, muy solido, muy resistente y elástico. Está casi desprovisto de olor.

1095 Puede decirse que en general la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 en disolventes de los varios tipos citados anteriormente procede mas lentamente que en ausencia de disolventes y es evidente que cada disolvente ejerce una influencia especifica en la velocidad de la polimerización. Asi la polimerización es mucho mas lenta en la piridina y eter etilico que en el benceno o en el cloruro de etileno.

1100 La velocidad de polimerización es por consiguiente muy afectada como ya se ha dicho por la temperatura, luz, presión y catalizadores. El grado de calor puede variar entre grandes limites y es interesante observar que pueden emplearse temperaturas mucho mas elevadas para la polimerización cuando ésta se practica en presencia de un disolvente o diluyente que al contrario sin que exista el peligro de obtener un producto decolorado o un producto faltante de transparencia.



Esta invención comprende el uso de disolventes en combinación con cualquier de las demás condiciones antes especificadas.

1110 Así la solución de cloro-2-butadieno-1.3 puede ser mantenida o polimerizada en presencia o en ausencia de aire, a temperatura y presión superior o inferior a la normal, y expuesta o al abrigo de la luz directa y estas condiciones ejercen en general el mismo efecto sobre la rapidez de polimerización del cloro-2-butadieno-

1115 1.3 y en las propiedades del producto obtenido que el ejercido cuando se trabaja sin adición de disolvente. A menos que se diga lo contrario la polimerización en los ejemplos anteriores se ha practicado al abrigo de la luz directa. En todos los ejemplos se trabajó en presencia de aire.

1120 Además los catalizadores de la polimerización, como peróxidos pueden a voluntad ser o no empleados. También pueden emplearse o no los retrasadores o antioxidantes durante la polimerización de la solución como se deduce de los ejemplos (vease el ejemplo XXXVI). Entre los retrasadores y antioxidantes preferidos pueden

1125 mencionarse el catecol, pirogalol trinitrobenceno, m-toluilendiamina, fenilalfanaftilamina y tiódifenilamina. Aun cuando la presencia de estos retrasadores aumenta mucho el tiempo necesario para la polimerización, su empleo es muchas veces conveniente para facilitar la regulación de la polimerización y obtener productos

1130 dotados de ciertas características bien definidas. Estos retrasadores pueden añadirse por consiguiente en cualquier momento determinado de la polimerización o después del mismo con objeto de conservar el producto.

Los componentes usuales y los rellenos inertes comunmente
1135 empleados en la fabricación del caucho pueden analogamente ser incorporados antes, durante o después de la polimerización.

Las soluciones de cloro-2-butadieno-1.3 preparadas según estas modificaciones pueden ser empleadas para diversos usos. Los productos plásticos obtenidos por evaporación de los disolventes



1140 como antea se ha dicho, pueden ser trabajados en un molino para caucho y dejar que vulcanicen en la forma deseada para obtener articulos tenaces y elásticos análogos al caucho.

Las soluciones diluidas con un disolvente volatil o que forme pelicula, mojan facilmente los tejidos y el vidrio por ejemplo, y por tanto pueden ser empleadas como materiales de impregnación o adhesivos. Como que al ser extendidas en capa fina se endurecen formando un revestimiento tenaz intensamente adherente y elástico, estas soluciones están admirablemente indicadas para ser usadas como materiales de revestimiento. Los siguientes ejemplos 1150 ilustran la preparación de estos materiales.

Ejemplo LVI.- 120 gramos de una solución de un polimero del cloro-2-butadieno-1.3 análoga a la obtenida en el ejemplo XXXV pero conteniendo tolueno en vez de benceno se disuelve en 317 gramos de tolueno, se mezcla con 67,5 gramos de oxido de titanio y 1155 0,6 gr. de fenilbetanaftilamina y se muele durante 24 horas en un molino de bolas con bolas de cuarzo. La base blanca resultante se diluye con tolueno para obtener la viscosidad conveniente para su aplicación por pulverización, pincel o por inmersión etc. Una pelicula de esta pintura se seca en 1 1/2 horas dando una capa elástica y tenaz. 1160

Ejemplo LVII.- 220 gramos de una solución al 27% de polimero de cloro-2-butadieno-1.3 en tolueno análoga a la del ejemplo anterior se muele durante 24 horas en un molino de bolas con bolas de acero junto con 9,4 gramos de negro carbon y 0,8 gramos de fenilbetanaftilamina. La pasta resultante se diluye con xileno hasta 1165 obtener la viscosidad conveniente para su aplicación. Una pelicula de esta composición se seca en 16 horas dando un revestimiento negro tenaz y elástico.

El empleo de soluciones de polimeros del cloro-2-butadieno-1.3 como materiales de revestimiento no queda limitado a los ejemplos 1170



1175 plos citados. Puede emplearse cualquier pigmento usual como lito-
pon, oxido de zinc, blanco de plomo, anaranjado de cromo, oxido de
hierro, azul de Prusia o lacas rojas o rellenos como creta, asbes-
tina, silice y otros analogos y sus proporciones con relación al
polimero del cloro-2-butadieno-1.3 pueden variar dentro de grandes
limites según sea el tipo de producto deseado. Además del tolueno
y del xileno mencionados en estos ejemplos, pueden usarse como di-
solvente o diluyente cualquiera de los disolventes volatiles del
polimero de cloro-2-butadieno-1.3 antes citados. La fenilbetanaf-
1180 tilamina se añade para impedir la oxidación atmosferica de los po-
limeros del cloro-2-butadieno-1.3 y puede ser sustituida por cual-
quiera de los antioxidantes no volatiles usualmente empleados para
el caucho. En algunos casos es conveniente añadir productos que se
combinen con los ácidos como oxido de zinc u oleato sodico para
1185 combinarse con el ácido clorhidrico que queda en libertad en pe-
queñas cantidades durante el envejecimiento de los polimeros del
cloro-2-butadieno-1.3. En lugar de las soluciones del polimero de
cloro-2-butadieno-1.3 usadas en los ejemplos anteriores pueden
usarse soluciones en disolventes volatiles de alguno de los produc-
1190 tos del cloro-2-butadieno-1.3 tales como cloro-butadieno-1.3 po-
limerizado en presencia de disolventes distintos del tolueno, clo-
ro-2-butadieno-1,3 polimerizado en presencia de disolventes no
volatiles para los polimeros del cloro-2-butadieno-1.3 o cloro-2-
butadieno-1.3 polimerizado en presencia de otros materiales que
1195 pueden polimerizarse. Además con los polimeros del cloro-2-buta-
dieno pueden mezclarse despues de su formación otros materiales
polimerizables o que forman pelicula como el aceite de China.

Efectos y productos análogos se obtienen con soluciones
de bromo -2-butadieno-1.3.

1195 Estos materiales despues de endurecerse forman revesti-
mientos tenaces, impermeables, resistentes al roce, a la acción



de ciertos disolventes como la gasolina, y en general a toda acción química. Pueden aplicarse con el pincel, por pulverización o inmersión al papel, tejidos madera, metal, cuero, caucho, linoleum, ladrillos, piedras, etc.

De la descripción anterior resulta evidente que la naturaleza del producto depende en primer lugar de las condiciones en que la polimerización se ha efectuado y de la duración de la operación.

Como sucede con el caucho natural es, sin embargo, conveniente en algunos casos emplearlos o tratarlos en forma de latex mas bien que en forma de caucho coagulado. Asi el latex puede usarse ventajosamente para la impregnación de tejidos u otros materiales porosos o para la obtención de finas películas de caucho sintético u objetos de paredes finas. Además al latex y al caucho compuesto obtenido por evaporación o coagulación pueden añadirse diversos componentes. En todos estos casos el uso del látex presenta ciertas ventajas técnicas sobre el uso del caucho en forma plástica.

Constituye otra característica de esta invención, emulsionar el cloro-2-butadieno-1.3 o el bromuro correspondiente, especialmente con el objeto de obtener de la emulsión un latex sintético, polimerizando la emulsión. El latex así obtenido puede ser tratado después para la obtención de caucho sintético.

En vista de estos fines se ha observado que el cloro-2-butadieno-1.3 se emulsiona facilmente agitándolo o mezclándolo con agua conteniendo un agente emulsionador como el oleato de sosa. En esta forma se polimeriza muy rapidamente. La polimerización va acompañada de un gran desprendimiento de calor que cuando se tratan grandes cantidades puede llegar a ser suficiente para hacer hervir al cloro-2-butadieno-1.3. El polimero permanece en suspensión emulsionado constituyendo un latex artificial del cual puede obtenerse caucho sintético con los metodos empleados con el latex natural por ejemplo por adición de una pequeña cantidad de ácido acético.



co o dejando evaporar el agua.

1230 Los efectos aceleradores de la luz, temperatura elevada, y presión durante la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 han sido ya descritos con todo detalle. En general se observan los mismos efectos cuando el cloro-2-butadieno-1.3 emulsionado es sometido a las mismas condiciones. Se comprenderá sin embargo que estas condiciones no son indispensables y que la polimerización de la emulsión puede efectuarse a temperatura normal o a temperatura inferior a la normal, en la ausencia de luz y a la presión atmosférica.

1240 Para que se comprenda mejor esta forma de la invención servirán los siguientes ejemplos. Se comprenderá sin embargo que estos deben servir únicamente de ilustración del procedimiento y que tanto las condiciones como los reactivos pueden variar convenientemente.

1245 El método descrito en los siguientes ejemplos se considerará como el método tipo así como el latex obtenido se considerará como latex normal.

1250 Ejemplo LVIII.- 400 gramos de agua conteniendo 8 gramos de oleato sódico, colocados en un recipiente, se agitan rápidamente por medio de un agitador mecánico y se añaden lentamente 400 gramos de cloro-2-butadieno-1.3. Se obtiene una emulsión homogénea. Después de un cierto tiempo (aproximadamente 1/2 hora) la temperatura de la mezcla principia a elevarse, a consecuencia de la polimerización. Para evitar pérdidas por evaporación la mezcla puede enfriarse sumergiendo el recipiente en un baño de agua con hielo para mantener la temperatura prácticamente por debajo de 30 grados centígrados. La agitación puede suspenderse poco después de que la temperatura ha comenzado a elevarse o tan pronto como se ha obtenido una emulsión homogénea y permanente. La emulsión uniforme se deja estar durante 2 a 3 horas. La emulsión resultante de cloro



- 1260 -2-butadieno-1.3 completamente polimerizado es un líquido blanco lechoso en el cual las partículas presentan un perceptible movimiento browniano al ser observadas con el ultra microscopio. Este latex dejado evaporar en capas finas preferiblemente sobre una placa porosa u otra abandona una película translúcida, transparente, ligeramente coloreada y sin olor, muy elástica, no plástica, insoluble en el benceno y muy parecida al caucho vulcanizado. La coagulación del latex con ácido acético da una masa blanca parecida a una pasta, algo plástica y que contiene gran cantidad de agua. Al separarse el agua por presión o por evaporación el producto
- 1265
- 1270 pierde su plasticidad y resulta elástico como el caucho vulcanizado. Como se dirá luego la estabilidad del latex contra la coagulación puede aumentarse por adición de un alcali y la resistencia del caucho, de él obtenido, a la oxidación atmosférica puede aumentarse por adición de un antioxidante.
- 1275 Como ya se ha dicho la velocidad de polimerización puede aumentarse elevando la temperatura o puede ser disminuida bajando la temperatura. Las propiedades del caucho obtenido pueden ser algo modificadas regulando la temperatura de la polimerización. Por ejemplo practicando la polimerización a bajas temperaturas
- 1280 como en el ejemplo siguiente se obtiene un latex que da un caucho de mucha mayor resistencia al desgaste que el obtenido por el método anterior.
- Ejemplo LIX.- Cloro-2-butadieno-1.3 se emulsiona y polimeriza como se ha dicho en el ejemplo LVIII pero a temperatura mantenida por bajo de 100 grados enfriando convenientemente durante la
- 1285 polimerización. En estas condiciones la polimerización es completa despues de 24 a 36 horas mientras que a la temperatura del ejemplo anterior se obtiene este resultado al cabo de 2 a 8 horas. Las películas obtenidas por evaporación de este latex son mas
- 1290 resistentes al desgaste que las obtenidas cuando el latex ha sido polimerizado a temperatura mas elevada como en el ejemplo LVIII.



El efecto acelerador de la presión en la polimerización se ilustra en el ejemplo siguiente:

1295 Ejemplo LX.- Cloro-2-butadieno-1.3 emulsionado por el método del ejemplo LVIII se alcaliniza ligeramente con amoníaco y se somete a la presión de 6400 atmosferas durante 1 hora. La temperatura se mantiene unos 25 grados centígrados. Al cabo de este tiempo la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 es completa formando un latex homogéneo de propiedades iguales al obtenido en el ejemplo 1300 LVIII.

El latex normal de cloro-2-butadieno-1.3 preparado según el ejemplo LVIII puede ser ligeramente ácido por trazas de ácido clorhídrico puesto en libertad durante la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3. Se ha observado que la acidez o la alcalinidad de la 1305 emulsión inicial ejerce una gran influencia sobre las propiedades del mismo latex o del caucho obtenido de él y que por lo general es conveniente que el latex sea más o menos alcalino. El álcali puede ser añadido en varias formas por ejemplo hidrato sódico amoníaco, carbonato sódico etc. antes durante o después de la polimerización.

1310 El efecto de la adición de álcali al látex acabado se ilustra en los ejemplos siguientes:

Ejemplos LXI.- 60 gramos de solución concentrada de hidrato amoníaco se añaden a 800 cc de látex normal preparado según el ejemplo LVIII. El latex resultante puede conservarse indefinidamente 1315 sin coagulación a la temperatura ordinaria. Por otra parte el latex normal se coagula espontáneamente a la temperatura ordinaria en el transcurso de pocas semanas. Además el latex alcalino moja mucho mejor que el latex normal y se emplea por tanto con mayor facilidad para la impresión de tejidos etc. dando al evaporarse películas mu- 1320 cho más suaves y limpias.

El efecto de la adición de álcali antes de la polimerización se describe en los ejemplos siguientes.



Ejemplo LXII.- 90 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se emulsionan como en el ejemplo LVIII en 135 gramos de agua conteniendo
1325 3 gramos de carbonato sodico y 2,7 gramos de oleato sodico. La emulsión se conserva a 10 grados centigrados. Despues de dos dias la polimerización es completa. Las peliculas obtenidas por evaporación de este latex permanecen blandas y mas bien plasticas durante varios dias. En este estado el material puede ser facilmente
1330 moldeado y hecho despues elástico y no plástico calentándolo a 80 grados o dejándolo en reposo a la temperatura ordinaria. El producto final es igual en propiedades mecánicas al del ejemplo LVIII presentando una mayor resistencia al deterioro por envejecimiento.

1335 Como ya se ha dicho la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 puede ser retrasada o regulada por la presencia de ciertos retrasadores de la polimerización como el catecol, iodo, pirogalol hidroquinona y fenilbetanaftilemina. Los retrasadores de esta clase pueden emplearse tambien cuando la polimerización del cloro-2buta
1340 dieno-1.3 tiene lugar con este en forma de emulsión. El uso de estos retrasadores no solo aumenta considerablemente el tiempo necesario para obtener la polimerización completa sino que ejerce un efecto considerable sobre las propiedades del producto completamente polimerizado. Este efecto se ilustra en los ejemplos siguientes.
1345 tes.

Ejemplo LXIII.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de su peso de catecol se emulsiona como se ha descrito en el ejemplo LVIII por el metodo tipo. La emulsión se deja estar en las condiciones ordinarias. Despues de 15 dias 43% del cloro-2-butadieno-
1345 1.3 está polimerizado. Las peliculas obtenidas al secarse el latex resultante presenta una resistencia mucho mejor al desgaste que las obtenidas con el latex normal. Además estas peliculas se deterioran con menor rapidez al estar expuestas al aire.



Ejemplo LXIV.- Cloro-2-butadieno-1.3 conteniendo 1% de
1350 su peso, se emulsiona según el procedimiento tipo y se trata luego
con suficiente amoniaco para alcalinizar netamente la solución.
Despues de un mes, a la temperatura ordinaria se ha polimerizado
aproximadamente 30% del cloro-2-butadieno-1.3. La coagulación del
latex en este estado o la separación del agua por evaporación da
1355 un caucho sintético que es plástico y soluble en el benceno. Si
la emulsión inicial en este ejemplo, se deja estar a 40 grados
la conversión es completa en dos dias y el caucho obtenido es tam-
bien plástico y soluble en benceno. Este producto plástico puede
ser elaborado en el molino al igual que el caucho natural no vul-
1360 canizado haciendolo finalmente no plastico e insoluble por el calor

Los materiales capaces de prolongar la duración del caucho
sintético expuesto al aire, pueden añadirse antes durante o despues
de la polimerización. Estas sustancias comprenden los antioxidan-
tes usuales para el caucho: aminas aromáticas como anilina, fenil-
1365 betanaftilamina, y difeniletilenamina, fenoles como el p-hidroxi-
fenol e hidroquinona y los antioxidantes del caucho natural que
pueden extraerse de diversos cauchos naturales por medio de la
acetona, por ejemplo. Estos impiden la oxidación del polimero del
cloro-2-butadieno-1.3. Además de estos existe un número de sus-
1370 tancias que se combinan con los ácidos, sustancias básicas y otras
que al combinarse con los ácidos actuan de conservadoras eliminando
las trazas de ácido clorhídrico que se forman en el caucho en deter-
minadas condiciones y que al quedar en libertad producirían la
deterioración del mismo. Entre estas sustancias se encuentran
1375 los álcalis como el hidrato y carbonato sódicos, oxidos básicos co-
mo el oxido de zinc y jabones como el oletado sodico. Se observará
que varios de estos productos conservadores para el caucho sintéti-
co pertenecen tambien a otras clases de sustancias empleadas en
la preparación del latex sintéticos y pueden por esta razon servir
1380 para un doble fin. Asi algunos antioxidantes son tambien retrasa-



dores de la polimerización mientras que varias de las sustancias que se combinan con los ácidos funcionan también como estabilizadores de la emulsión impidiendo su coagulación espontánea (carbonato sódico) o actúan de pigmento (óxido de zinc) o como emulsificantes (oleato sódico). El agente conservador del caucho si es soluble puede disolverse directamente en el agua de la emulsión y permanece en el caucho al evaporarse. Si es insoluble pueden emplearse dispersiones del producto en agua como se verá en los ejemplos siguientes:

- 1385
- 1390 Ejemplo LXV.- Una emulsión normal de cloro-2-butadieno-1,3 preparada y polimerizada a 10 grados se trata con amoníaco suficiente para alcalinizarla ligeramente y se mezcla luego con una suspensión de fenilbetanaftilamina finamente dividida (preparada moliéndola en un molino de bolas con una solución acuosa de oleato
- 1395 sodico) en una cantidad igual a 1% de la cantidad de cloro-2-butadieno-1.3 empleada. Las películas obtenidas con la mezcla resultante no presentan signo de deterioración después de expuestas al aire a la temperatura de 80 grados durante tres semanas mientras que en iguales condiciones una película obtenida con el mismo latex
- 1400 antes de la adición de fenilbetanaftilamina se deteriora apreciablemente en dos semanas y una película preparada con un latex natural vulcanizado se descompone en menos de una semana.

El uso del óxido de zinc como pigmento y agente conservador se ilustra en el ejemplo LXVIII.

- 1405 La proporción de cloro-2-butadieno-1.3 con relación al agua puede variar en grandes límites, la viscosidad de la dispersión aumenta con la proporción del compuesto clorado. Los ejemplos siguientes enseñan la preparación de un latex muy concentrado.

- 1410 Ejemplo LXVI.- 150 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se añaden lentamente y agitando continuamente con un agitador mecánico a 49 gramos de agua a la que se han añadido previamente 1 gramo de amoníaco y 6 gramos de oleato sódico. La dispersión uniforme del



compuesto clorado no polimerizado así formada, se conserva durante 1 día a la temperatura de 0 a 10 grados. Se obtiene la polimerización completa y un producto en forma de pasta espesa, homogénea, constituida por una dispersión concentrada en agua de un polímero. La evaporación del agua, de un producto sólido elástico análogo al del ejemplo LVIII. Por adición de más agua a la pasta pueden obtenerse dispersiones de cualquier consistencia deseada entre una pasta espesa y un líquido claro. Inversamente las dispersiones diluidas pueden concentrarse por evaporación de agua en el vacío o por otros medios después de estabilizarlas debidamente con un alcali.

Además de los componentes antes citados los diferentes ingredientes generalmente incorporados al caucho y al latex natural pueden combinarse también con el cloro-2-butadieno-1.3 emulsionado.

Como ejemplo de estos pigmentos y rellenos pueden citarse: el negro carbon, óxido de zinc, creta, arcilla etc.

El empleo de pigmentos puede verse en los ejemplos siguientes:

Ejemplo LXVII.- Cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con 10% de su peso de negro carbon en presencia de un agente humedecedor como la sal sódica de un ácido alquilnaftalensulfónico y un poco de amoníaco. La pasta resultante se dispersa agitándola con el doble de su volumen de agua conteniendo 1% de su peso de oleato sódico. Después de dejar la mezcla en reposo durante 1 día a 10 grados centígrados la polimerización es prácticamente completa. El latex resultante extendido y dejado secar de una película uniformemente negra de muy buena resistencia al desgaste.

Ejemplo LXVIII.- 10 gramos de óxido de zinc se dispersan en 150 gramos de agua con ayuda de un poco de ácido isopropilnaftalensulfónico y la dispersión se añade a un latex normal polimerizado preparado con 200 gramos de cloro-2-butadieno-1.3. Este da películas en las cuales el óxido de zinc se encuentra finamente



1445 disperso. Estas películas son muy fuertes y más resistentes a la
deterioración que en ausencia de óxido de zinc. La resistencia puede
aumentarse todavía por la incorporación de antioxidantes.

Se ha descubierto también que la adición de coloides protectores, proteínas, resinas, a la emulsión antes o después de efectuada la polimerización influyen favorablemente en el caucho obtenido. Entre estos materiales podemos mencionar como ejemplo proteínas tales como la cola, caseína, gelatina albumina de huevo, suero de sangre, suero de leche, pectina, como extracto de líquen carraghen, y resinas como la resina extraída del caucho guayula por medio de la acetona, goma arábiga y goma tragacanto. Otros productos que se ha observado eran convenientes para este objeto son el suero de latex y el jugo de naranja Osage.

La incorporación de estos materiales se ilustra en los siguientes ejemplos:

1460 Una solución de cola en agua, se alcaliniza débilmente con amoníaco y se añade a un latex normal polimerizado una cantidad de esta solución suficiente para que la mezcla contenga una parte de cola por cada cuatro partes de cloro-2-butadieno-1.3. A la emulsión homogénea resultante se añade una pequeña cantidad de una solución coloidal de fenilbetanafilamina. El latex así obtenido da una película rígida muy resistente al desgaste.

Ejemplo LXX.- Cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con 5% de su peso de resinas aisladas del caucho guayula por extracción con acetona y la mezcla se emulsiona y polimeriza por el procedimiento tipo. Se trata luego por un pequeño exceso de amoníaco. El latex resultante da al evaporarse una película flexible de muy buena resistencia al envejecimiento.

Se ha descubierto además que la incorporación al cloro-2-butadieno-1.3 antes o después de la polimerización, de ciertos diluyentes o disolventes tiende a comunicar al producto final una mayor blandura, elasticidad y flexibilidad. Entre estos disol-



ventes cuyo uso se ha ya descrito podemos citar los citados disolventes orgánicos, aceites, plastificantes y ablandantes. La incorporación de estos productos se ilustra en los siguientes

1480 ejemplos:

Ejemplo LXXI.- Cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con la mitad de su volumen de xileno y se emulsiona en un volumen igual de una solución al 2% de oleato sodico polimerizandola luego por el procedimiento tipo. El latex resultante dejado secar, deja una
1485 pelicula elástica, flexible, de buena resistencia al desgaste.

Ejemplo LXXII.- A un latex preparado y polimerizado por el procedimiento tipo se añade agitando una cantidad de xileno igual al 20% del clorobutadieno empleado y la emulsión homogénea resultante se trata primeramente con amoníaco suficiente para al-
1490 calinizarla distintamente y luego con una suspensión acuosa sólida de fenilbetanaftilamina en cantidad igual a 1% del cloro-2-butadieno-1.3 empleado. El latex resultante dejado secar da una película blanda y flexible.

Ejemplo LXXIII.- Cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con 10%
1495 de su peso ftalato dibutilico y se emulsiona y polimeriza como en el procedimiento tipo. El latex resultante se trata primeramente con un ligero exceso de amoníaco y luego con una emulsión acuosa de fenilbetanaftilamina de modo que exista una parte de esta última por cada 100 partes de cloro-2-butadieno-1.3. Las películas
1500 obtenidas con este latex son tenaces y flexibles.

De la misma manera pueden emplearse el aceite de semillas de algodón, aceite mineral refinado de parafina o aceite para usos para obtener un caucho blando y flexible.

El caucho natural en forma de latex puede también ser
1505 incorporado conforme el siguiente ejemplo.

Ejemplo LXXIV.- Un latex normal despues de polimerizado se mezcla con una vez y media su volumen de latex natural Hevea y la mezcla se trata con un ligero exceso de amoníaco y una pequeña

10 cantidad de una emulsión acuosa de fenilbetanaftilamina. El latex resultante es estable y al ser tratado por ácidos o al dejarle secar de un caucho que presenta en parte la plasticidad característica del caucho natural no vulcanizado.

1515 En lugar de los agentes emulsionantes descritos en los ejemplos LVIII a LXXIV pueden emplearse agentes de las más diversas clases conocidas. Se obtienen buenos resultados no solo con el oleato sódico sino también con el oleato potásico, oleato de trietanolamina, aceite de ricino sulfonado, sal sódica del petróleo sulfonado, jabón ordinario, linoleato magnésico. El linoleato de magnesio se disuelve en cloro-2-butadieno-1.3 y no es soluble en el agua pero a pesar de ello actúa satisfactoriamente. Es 1520 decir el agente emulsionante puede ser disuelto al principio en cualquiera de las fases. Es posible también disponer las condiciones de manera que el agente emulsionante se forma al ponerse en contacto ambas fases. Así puede disolverse ácido oleico en 1525 cloro -2- butadieno-1.3 e hidrato sódico en el agua. Cuando ambas soluciones se mezclan resulta una emulsión uniforme.

Tanto el cloro-2-butadieno-1.3 como el agua pueden constituir la fase externa de la emulsión. Así por lo general, si el cloro-2-butadieno-1.3 se mezcla con agua conteniendo el agente 1530 emulsionante el agua formará la fase externa. Por otra parte si el agua conteniendo el agente emulsionante se añade y agita con el cloro-2-butadieno-1.3 este último formará la fase externa. Tanto en un caso como en el otro la polimerización tiene lugar rápidamente pero las emulsiones en las cuales el agua es la fase externa con mas fáciles de manejar y los latex resultantes son mas 1535 adecuados para la mayor parte de aplicaciones.

La emulsión del cloro-2-butadieno-1.3 se consigue fácilmente por la agitación mecánica a gran rapidez. Otros métodos para obtener la emulsión consisten en el paso por uno de los llamados molinos coloidales o bien la agitación vigorosa en un recipiente 1540



cerrado. En la preparación de la emulsión puede ser conveniente reducir todas las partículas a un mismo tamaño. Esto puede conseguirse pasando la emulsión antes o después de la polimerización por uno de los homogeneizadores generalmente empleados por ejemplo
1545 filtros convenientes.

Como ya se ha dicho la polimerización de la emulsión puede practicarse en un gran número de condiciones variables de temperatura, presión, calor y luz. Como ya se ha dicho la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 puede acelerarse si se desea por
1550 el uso de catalizadores como el peróxido de benzoilo y el peróxido de hidrógeno. Esto se aplica también a la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 emulsionado.

De los ejemplos anteriores LVIII y siguientes y de la descripción que antecede se comprenderá que el cloro-2-butadieno-1.3
1555 puede ser polimerizado en forma de emulsión acuosa para obtener latex sintéticos de muy diferentes propiedades y que estos latex en los cuales el cloro-2-butadieno-1.3 está completamente polimerizado dan directamente productos tenaces, elásticos que son muy semejantes al caucho natural vulcanizado, mientras que otros en los
1560 cuales el cloro-2-butadieno-1.3 no ha sido completamente polimerizado dan productos plásticos solubles en el benceno que se parecen al caucho natural no vulcanizado y que pueden ser convertidos a la forma completamente polimerizada por la acción del calor. Además las propiedades de estos dos tipos generales de caucho sintético
1565 pueden ser alteradas por cambios introducidos en el método de polimerización y por la adición de una gran variedad de agentes modificadores. Por consiguiente estos productos son susceptibles de muy variados empleos.

Así los latex de cloro-2-butadieno-1.3 completamente polimerizados como los que se forman en la mayor parte de los ejemplos
1570 LVIII y siguientes al ser extendidos en capa fina en condiciones que permitan la separación del agua contenida, dan películas u ho-



jas, coherentes, fuertes, elásticas y sin olor. Estos latex están por tanto indicados para ser usados como composiciones de revestimiento y para la obtención de hojas de artículos de paredes delgadas como guantes de caucho y recipientes pneumáticos. Además un material absorbente como tejido o papel puede ser impregnado de latex y dejado secar dando tejidos u objetos impermeables. Puesto que el caucho sintético formado de latex de este tipo se encuentra en un estado completamente polimerizado, de este latex se obtiene directamente un caucho sintético, elastico, no plástico sin necesidad de la vulcanización que es usualmente precisa con el latex natural.

Aun cuando la dispersión del polímero elástico completamente polimerizado del cloro-2-butadieno-1.3 se forma en la mayor parte de las condiciones citadas, en los ejemplos anteriores, por el uso de ciertos retrasadores de la polimerización como el iodo, pueden obtenerse dispersiones de polímeros plásticos solubles en benceno como se indica en el ejemplo LXIV. El caucho sintético plástico obtenido de estos latex por ejemplo por coagulación con ácido es practicamente idéntico con los polímeros plásticos descritos al principio y por consiguiente pueden emplearse de la misma manera. Así pueden ser completamente polimerizados luego, por la acción del calor formándose un polímero tenaz, no plástico elastico parecido al caucho natural vulcanizado. En el estado plástico pueden usarse igual que el caucho natural no vulcanizado y pueden ser elaborados en el molino, incorporados a otros ingredientes moldeados en la forma deseada y convertidos finalmente por el calor a la forma elástica. Los productos así obtenidos pueden ser usados para muchos de los fines para los que se emplea el caucho natural vulcanizado. Por ejemplo, para cubiertas, gomas de borrar, neumáticos, hojas, guarniciones, tapones y aisladores eléctricos. También pueden obtenerse hojas de caucho sintético plástico de los latex apropiados evaporando el agua contenida y ser convertidas luego por el calor a la forma elástica, o bien los políme



1605 ros plásticos solubles obtenidos por coagulación pueden disolverse en benceno, tolueno, tetracloruro de carbono u otros disolventes convenientes y usados como materiales de revestimiento o adhesivos.

Además, en ciertas condiciones, por ejemplo, en las indicadas en el Ejemplo LXII, se obtiene un producto temporalmente plástico evaporando la mayor parte del agua de ciertas dispersiones del cloro-2-butadieno-1.3 completamente polimerizado y no plástico. Estos productos plásticos deben probablemente su plasticidad a la presencia del agua mas bien que a la naturaleza del polimero en si y pueden convertirse por eliminación completa del agua en caucho sintético elástico no plástico. Estas masas de plasticidad temporal pueden servir por consiguiente para la obtención de artículos moldeados de caucho sintético.

Independientemente del metodo por el cual se obtiene el caucho sintético de cloro-2-butadieno-1.3 completamente polimerizado este caucho es en general ligeramente coloreado, sin olor, muy elástico fuerte y tenaz, es un buen aislante electrico y unicamente se hincha ligeramente por la acción de sustancias tales como la gasolina que hinca fuertemente al caucho natural, es resistente a la acción de la luz solar y a la de los reactivos quimicos incluso el oxigeno y el ozono.

El compuesto bromado correspondiente al cloro-2-butadieno-1.3 y los derivados halogenados correspondientes pueden ser emulsionados por los metodos indicados como aplicables al clorobutadieno y pueden ser polimerizados en practicamente iguales condiciones características para la polimerización de la emulsión de cloro-2-butadieno-1.3. Emulsionados y polimerizados en esta forma resulta un latex sintético que presenta en general las mismas propiedades que el latex preparado con cloro-2-butadieno-1.3.

La emulsión y polimerización del bromobutadieno se especifica en el ejemplo siguiente.



Ejemplo LXXV.- Un volumen de bromo-2-butadieno-1.3 se emulsiona agitandolo con un volumen igual de agua conteniendo 2% de oleato sodico y 1% de catecol. Despues de tres dias a la temperatura ordinaria la emulsion esta completamente polimerizada. Extendido el latex resultante en capa delgada sobre una placa de porcelana porosa el agua se evapora y queda una pelicula opaca, de color ligeramente amarillo, fuerte, tenaz, flexible y algo elastica con una superficie suave y lisa. Expuesta al aire durante un mes experimenta un cambio en sus propiedades. La polimerización de la emulsion descrita en este ejemplo en ausencia de catecol es mucho mas rapida y el producto es mucho mas duro.

La adición de varios tipos de materiales que alteran la rapidez de polimerización o de aquellos que varían la naturaleza del producto puede practicarse con las emulsiones de bromo-2-butadieno -1.3 tanto antes como despues de la polimerización. Los materiales modificantes descritos al hablar de la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 actúan generalmente en la misma forma con las emulsiones de bromo-2-butadieno-1.3.

Las proporciones indicadas en el ejemplo LXXV pueden por tanto variar como se desprende de la completa discusión de la polimerización de las emulsiones de cloro-2-butadieno-1.3.

Otro objeto de esta invención consiste en obtener un producto plástico parecido por sus propiedades físicas al caucho Hevea no vulcanizado y adecuado para ser moldeado y vulcanizado para obtener una masa tenaz y elástica parecida al caucho vulcanizado.

Algunos de estos solidos tenaces elasticos e insolubles que son análogos al caucho y se han descrito anteriormente no son adecuados para ser elaborados en el molino para caucho o moldeados para obtener objetos de forma determinada. Los productos plasticos producidos por los metodos normales de polimerización antes descritos presentan la tendencia a recobrar lentamente su forma despues de estirados y no se adaptan a ser facilmente trabajados en



1670 el molino para caucho o bien son análogos a la balata y no pueden ser vulcanizados para obtener productos tenaces y elásticos.

La modificación de esta invención que se describirá a continuación se basa en la observación de que si la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 se interrumpe en el momento debido y del producto se separa el material no polimerizado y mas volátil, puede obtenerse un producto dotado de las deseadas propiedades. Estos polimeros se caracterizan por su insolubilidad en el alcohol, glicerina, acetona y disolventes análogos y por su solubilidad en los disolventes usuales del caucho tales como benceno, cloroformo, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono. Este producto plástico no solo se elabora facilmente y puede mezclarse con otros ingredientes en el molino para caucho, sino que no presenta practicamente tendencia alguna a recobrar su forma primitiva al ser moldeado. Al mismo tiempo puede ser polimerizado de nuevo para obtener un producto extremadamente tenaz y elástico análogo al caucho vulcanizado.

1685 En la preparación de este polimero plástico a partir del cloro-2-butadieno-1.3 se permite generalmente que la polimerización avance hasta que el cloro-2-butadieno se ha vuelto decididamente mas viscoso y que la masa es precisamente lo suficientemente solida para ser vaciada. En general la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3 puede practicarse como ya se ha dicho bajo una gran variedad de condiciones. Asi la polimerización puede practicarse en las condiciones de temperatura y presión normales, en presencia o en ausencia de catalizadores o anticatalizadores de la polimerización, en presencia o al abrigo de la luz directa, a temperaturas y presiones elevadas o a temperatura y presiones reducidas. Las condiciones en las cuales tiene lugar la polimerización influirán sin embargo en gran manera como ya se ha dicho sobre la rapidez de la polimerización. Como ya se ha dicho, entre los ma-



1700 teriales que retrasan la polimerización se encuentran disolventes inertes, cuerpos fenolicos, tales como hidroquinona, catecol, pirogalol, los naftoles y minas alifáticas y aromáticas. Entre los aceleradores de la polimerización se encuentran el oxígeno, trementina, peroxido de benzoilo y la luz.

1705 Por razón de los efectos aceleradores del calor, presión, catalizadores etc. la intensidad o cantidad de polimerización mas conveniente para el objeto de esta invención no puede ser medida en términos del tiempo sino que debe determinarse como ya se ha dicho por el estado fisico del producto. El grado de polimeri-

1700 zación mas conveniente para los fines de esta invención está gobernado tambien hasta cierto punto por las condiciones que deben ser empleadas en la separación del cloro-2-butadieno-1.3 no polimerizado como se describirá luego detalladamente.

1715 Hablando en términos generales, probablemente el mejor criterio sobre el fin de la polimerización deseada para conseguir esta modificación, consiste en detener el proceso antes de que los polimeros resulten insolubles en el benceno. Esto puede determinarse por algunos ensayos simples.

1720 Además de afectar al grado de polimerización obtenido en un tiempo determinado, las condiciones en las que se efectua la polimerización y la separación del residuo volatil afectan tambien a las propiedades del producto plástico. Asi aunque, los polimeros plásticos pueden obtenerse a temperaturas mayor de 50 grados, los polimeros asi obtenidos son menos plásticos que los obtenidos

1725 a bajas temperaturas. Además las temperaturas elevadas son desfavorables para la obtención de rendimientos de mas de 20% de polimero plástico del cloro-2-butadieno-1.3. Por consiguiente para los fines perseguidos se prefiere el empleo de temperaturas inferiores a 50 grados y especialmente las comprendidas entre 5 y 30 grados

1730 para la polimerización y las inferiores a 30 grados para la separación. En las condiciones preferidas de polimerización el cloro-



1735 -2-butadieno-1.3 es expuesto a la acción de una lámpara de Cooper Hewit durante la polimerización y mantenido a una temperatura entre 5 y 30 grados centigrados hasta que se ha obtenido el grado deseado de polimerización y se ha separado el cloro-2-butadieno-1.3.

1740 La separación del polimero plástico del cloro-2-butadieno-1.3 puede conseguirse por precipitación o por destilación. Estos polimeros una vez separados de esta manera y expuestos al aire a la temperatura ordinaria o a temperatura elevada o cuando se han sometido al calor y a presión reducida pierden el clorobutadieno no polimerizado y el líquido precipitante y forman un producto muy semejante al caucho vulcanizado por lo que se refiere a sus propiedades físicas.

1745 La separación por el metodo de precipitación será descrito en primer lugar. Esta forma de ejecución de la invención se basa en la observación de que cuando el clorobutadieno viscoso y parcialmente polimerizado se añade a un disolvente en el cual el polimero plástico es insoluble el clorobutadieno no alterado se disuelve y el polimero plástico se precipita.

1750 Los líquidos adecuados por regla general para la precipitación de polimeros de alto peso molecular son aquellos líquidos en los cuales el cloro-2-butadieno-1.3 es soluble y que no disuelven al caucho natural no vulcanizado.

1755 Los ejemplos siguientes muestran la preparación del polimero plástico y su separación por precipitación. Se comprenderá que estos ejemplos son puramente ilustrativos y que la invención no se limita a las condiciones específicas citadas.

1760 Ejemplos LXXVI.- 200 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 recientemente destilado y 1 gramo de trementina se dejan en reposo a la temperatura ordinaria durante 1 dia. Durante este tiempo la viscosidad aumenta hasta la consistencia de glicerina. Este producto se mezcla con 500 gramos de alcohol metilico una vez se ha



formado una masa plástica. Esta se amasó con alcohol nuevo y finalmente se elaboró en un molino frío para caucho hasta haber separado la mayor parte del alcohol. La temperatura del molino para caucho se elevó luego y se separó el resto de material volátil. Se obtuvo un rendimiento de 40 gramos de un material plástico ligeramente amarillo parecido al caucho crepe claro cilindrado. Este producto disuelto en benceno produce una solución parecida a una cola de caucho. Al ser calentado se vulcaniza formando un producto tenaz, elástico análogo al caucho.

1770
Ejemplo LXXVII.- 200 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 recientemente destilado y 1 gramo de peróxido de benzoilo se dejaron estar a la temperatura ordinaria durante 48 horas. Al cabo de este tiempo la mezcla fué demasiado viscosa para ser vaciada. Se Amasó durante 5 minutos con 500 gramos de alcohol etílico y después se amasó con otros 500 gramos de alcohol nuevo. La pasta resultante sólida se elaboró primeramente en un molino de caucho en frío y después en caliente durante cuya operación se añadieron 2 gramos de fenilbetanaftilamina como antioxidante. Se obtuvieron 80 gramos de un material plástico verde obscuro, parecido al caucho cilindrado y soluble en benceno. El material plástico fué capaz de ser polimerizado de nuevo para formar un producto parecido al caucho vulcanizado.

1785
Ejemplo LXXVIII.- 100 cc. de cloro-2-butadieno-1.3 se mezclaron con 100cc. de benceno. Después de estar en reposo durante 2 semanas a la temperatura ordinaria la mezcla viscosa se lavó repetidamente con acetona. La masa plástica resultante se elaboró sobre una placa porosa hasta que se separó la mayor parte de acetona. El producto resultante fué muy parecido al de los ejemplos LXXVI y LXXVII.

1790
Ejemplo LXXIX.- 500 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se introdujeron en un frasco de 750 cc de capacidad y se expusieron a la luz de una lámpara de 100 vatios a la distancia de 37,5cm.



Después de 20 horas el material resulta demasiado viscoso para ser vaciado. Se le trabajó con 1000 cc. de alcohol etílico conteniendo 5 gramos de hidroquinona. Después de trabajado a fondo, la masa plástica resultante fué finalmente secada en un molino para caacho caliente. Se obtuvieron aproximadamente 200 gramos de un polimero plástico polimerizable.

En lugar de alcohol o acetona, empleados como precipitantes en los anteriores ejemplos, puede emplearse cualquier otro disolvente inerte del cloro-2-butadieno-1.3 en el cual el polimero es insoluble. Entre otros líquidos que se han usado con éxito se encuentran el alcohol metílico, propílico, isopropílico y butílico, cetona metilica y etilica y cetona dietilica.

Como se vé en el ejemplo LXXVIII en ciertos casos puede ser conveniente diluir el cloro-2-butadieno-1.3 antes de su polimerización o durante ella a fin de regular más fácilmente la reacción. Como antes se ha dicho los líquidos que pueden ser empleados como diluyentes son aquellos en que tanto el cloro-2-butadieno-1.3 como sus polimeros son solubles. Entre los líquidos que han sido usados se encuentran el benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, cloroformo y sulfuro de carbono. Después de la polimerización el polimero de elevado peso molecular se obtiene de la solución resultante por la adición de alcohol, acetona u otro de los líquidos precipitantes antes citados para disolver el cloro-2-butadieno-1.3 no polimerizado.

A continuación describiremos el método de separación por destilación del polimero plástico del cloro-2-butadieno-1.3 no polimerizado.

La polimerización parcial antes de la separación puede efectuarse bajo cualquiera de las condiciones citadas anteriormente. Sin embargo la extensión en la cual se verifica la polimerización queda algo determinada por el método que debe emplearse para la destilación del clorodieno no polimerizado. Si la separa-



ción debe efectuarse sin agitación es mejor por lo general emplear cloro butadieno en los primeros estados de polimerización y de menor viscosidad. Si la masa polimerizada debe ser trabajada por algún medio mecánico durante la separación puede emplearse una masa mas polimerizada. La polimerización no debe alcanzar el grado en el cual el producto no es ya soluble en benceno. Para facilitar la regulación del grado de polimerización, pueden emplearse aceleradores durante la primera parte del proceso, empleando retardadores de la polimerización como hidroquinona, catecol, anilina o fenilbetanaftilamina una vez se ha conseguido el grado de polimerización deseado.

Aun cuando pueden producirse polimeros plásticos sin el empleo de una presión reducida y sin agitación mecánica durante la destilación el metodo preferible consiste en emplear presiones inferiores a la atmosferica y disponer de agitación durante la destilación para evitar asi el empleo de temperaturas elevadas. Durante la destilación se suministra calor en cantidad suficiente para producir la evaporación del cloro-2-butadieno-1.3 y finalmente se eleva la temperatura del polimero plástico ligeramente por encima del punto de ebullición del clorobutadieno a la presión empleada.

Los ejemplos siguientes nos enseñan el metodo de destilación para preparar el polimero plástico.

Ejemplo LXXX.- 120 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se polimerizan hasta la consistencia de glicerina y contenidos en un frasco de 300 cc. de cabida se destilan sin agitación a la presión de 6 mm de mercurio. La temperatura del clorodieno descendió a 20 grados centigrados hasta que la mayor parte del clorodieno no polimerizado fué destilado. Se calentó luego por medio de un baño de agua a 30 grados hasta que la temperatura del polimero plástico alcanzó 20 grados centigrados. Se obtuvieron 108 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 y 18 gramos de polimero plástico polimeri-



1860 zable, soluble en benceno pero insoluble en alcohol.

Ejemplo LXXXI.- 200 gramos de cloro-2-butadieno-1.3 se polimeriza-rón bajo la acción de una lámpara Mazda de 1000 vatios durante 20 horas. Al cabo de este tiempo se añadió un gramo de fenilbetanaftilamina y el material se sometió a la destilación con agitación a la presión de 16 de mercurio. La temperatura se aumentó finalmente hasta 30 grados. La cantidad de cloro-2-butadieno-1.3 recuperada fué de 157 gramos y se obtuvieron 41 gramos de polimero plástico polimerizable.

1865
1870
1875
Ejemplo LXXXII.- 100 gramos de cloro-2-butadieno-1.3, 50 gramos de bencano, 5 gramos de resina y 0,5 gramos de peroxido de benzoilo se dejaron en reposo por diez dias. Al cabo de este tiempo el producto parece una densa cola de caucho. Se destiló luego a la presión de 20 mm. de mercurio y al final se elevó la temperatura a 30 grados centigrados. El residuo del frasco está constituido por un polimero plástico polimerizable conteniendo la resina y muy parecido por sus propiedades al caucho no vulcanizado. Al calentarlo se vulcanizó dando una masa tenaz y elástica.

1880
1885
Ejemplo LXXXIII.- 9 Kr. de cloro-2-butadieno-1.3 se polimerizaron bajo la influencia de una lámpara de Cooper Hewitt a la temperatura de 20 grados hasta que la mayor parte fué demasiado espesa para vaciarla. El producto junto con 50 gramos de fenilbetanaftilamina se colocó luego en un mezclador interno y se destiló el exceso de cloro-2-butadieno-1.3 a la presión 175 mm. de mercurio. La destilación se continuo agitando la masa hasta que no se desprendió mas cloro-2-butadieno-1.3 y la temperatura del mezclador se elevó a unos 25 grados centigrados. Se obtuvieron 375 gramos de polimero plástico polimerizable, soluble en benceno e insoluble en alcohol.

1890
El cloro-2-butadieno-1.3 en todos los ejemplos anteriores fué polimerizado en presencia de pequeñas cantidades de aire. No se ensayó de suministrar una mayor cantidad de aire ni de reducir la



cantidad necesaria de aire para llenar el recipiente en el que se efectuó la polimerización del cloro-2-butadieno-1.3. Todas las polimerizaciones fueron practicadas a la presión normal y a menos que se especifique lo contrario se practicó en recipientes de vidrio y con la luz difusa ordinaria del laboratorio.

Estas condiciones como ya se ha dicho, pueden como es natural variar en grandes límites así como las condiciones en que se efectúa la separación. Así la destilación puede practicarse a la presión atmosférica y la temperatura final aun cuando de preferencia no debe exceder de 50 grados puede elevarse hasta los 70 grados centígrados.

Se comprenderá que tanto si se emplea el método por precipitación como el método por destilación para la separación del polímero puede practicarse en presencia de materiales líquidos o sólidos o rellenos que no impidan la polimerización. Los rellenos e ingredientes usualmente empleados en la fabricación del caucho pueden ser incorporados durante la destilación y mezcla pudiendo también incluirse disolventes como el tolueno que permiten que el polímero plástico quede en el recipiente de destilación en forma de una cola.

Por el procedimiento de esta invención, tal como se ha dicho anteriormente es posible obtener un nuevo y valioso producto distinto de cualquier otro polímero que se haya obtenido del cloro-2-butadieno-1.3. Estos productos no solo son solubles en benceno y plásticos hasta un punto no conseguido hasta ahora, lo que permite su elaboración con la maquinaria usualmente empleada en la industria del caucho sino que pueden ser vulcanizados en la forma deseada para obtener artículos análogos al caucho tenaces, y elásticos. Esta operación se describirá luego.

El polímero plástico vulcanizable preparado tal como se ha descrito es apto para ser sometido a un tratamiento en una forma similar a los métodos hasta ahora empleados para el caucho no vul-



canizado. Por las operaciones usuales en el molino y de mezcla
1925 el polimero plástico adquiere una consistencia tal que puede darsele la forma deseada. Durante este tratamiento, si no se ha hecho previamente pueden incorporarse diferentes rellenos y agentes modificadores. Entre los varios rellenos y productos modificadores que se han empleado se encuentran los materiales diluyentes,
1930 reforzadores, disminuidoras del precio, retardadores, aceleradores o antioxidantes usualmente empleados con el caucho natural. Estos materiales son: oxido de zinc, polvo de zinc, litopon blanco, fijo, arcilla, oxido de hierro, creta, cal, carbonato de magnesia carbón, pizarra en polvo, alquitran de pino, aceite mineral, parafina
1935 caucho mineral, aceites vulcanizados, resina, difenilguanidina, azufre fenilbetanaftilamina, ácidos grasos, polvo de corcho, cuero triturado, algodón, serrin y asbesto. La cantidad y naturaleza del material añadido al polimero plástico depende por tanto de las propiedades que se desea que presente el producto final. En general
1940 aquellos antioxidantes que son antioxidantes para el caucho natural actúan también de antioxidantes para este polimero. Además aquellos antioxidantes que retrasan la vulcanización del caucho natural, por ejemplo la hidroquinona pueden ser usados con buenos resultados. Pueden incorporarse aquellos materiales que se emplean
1945 como aceleradores de la vulcanización del caucho natural. El polvo de zinc y el oxido de zinc actúan sin embargo como auxiliares de la vulcanización y la creta, cal, magnesia y carbonato magnésico retrasan la vulcanización. El azufre, el selenio y otros ingredientes empleados en la vulcanización que se emplean con el
1950 caucho natural no son necesarios para la vulcanización de estos polimeros plásticos.

Los polimeros plásticos después de haberseles comunicado una buena consistencia son moldeados por los métodos usuales para el caucho natural por ejemplo el cilindrado y el calandrado para
1955 obtener hojas, su extensión sobre tejidos, obtención de tubos y



moldeado.

Una vez se ha terminado el trabajo en el molino el producto está en disposición de ser polimerizado por completo o de ser vulcanizado en forma de artículos moldeados.

1960

Los ejemplos siguientes, servirán para ilustrar los métodos que pueden emplearse para la obtención de artículos moldeados. Por estos ejemplos se comprenderá que este producto puede emplearse de una manera general en sustitución del caucho. Teniendo en cuenta el campo ilimitado que ello representa, se comprenderá que únicamente es posible dar ejemplo de un número limitado de aplicaciones.

1965

Ejemplo LXXXIV.- El polímero plástico obtenido precipitando con alcohol el cloro-2-butadieno-1.3 parcialmente polimerizado se mezcló con 2% de ácido oleico y 3% de fenilbetanaftilamina. Este material fue calandrado en hoja delgada sobre la superficie de un paño blanco y ancho de manera que la hoja de polímero quedara adherida al mismo. Se suspendió luego el paño en una estufa de aire y se calentó a 130 grados centígrados, durante 30 minutos; al cabo de este tiempo la hoja de material parecía completamente vulcanizada siendo resistente y elástica.

1970

1975

Ejemplo LXXXV.- Un compuesto formado de 100 partes del polímero plástico -1,5 partes de fenilbetanaftilamina y 30 partes de óxido de zinc se colocó en un molde y se prensó para formar una hoja de 1,60 mm de espesor. El molde junto con la hoja se calentó a 140 grados durante 20 minutos. El producto resultante se parecía al caucho vulcanizado dando una resistencia a la tensión de 239 kg por cm^2 con un alargamiento de rotura de 860%. Después de vulcanizado durante 80 minutos a 140 grados la resistencia a la tensión fue de 235 Kg por cm^2 . y el alargamiento de rotura de 840%.

1980

1985

Ejemplo LXXXVI.- 100 gramos de polímero plástico, 20 gramos de óxido de zinc, 1 gramo de ácido esteárico y 1,5 gramos de catecol se mezclaron formando una cola fluida con 600 cc. de benceno. Su-



mergiendo una forma conveniente diez veces en la cola y dejando secar cada vez a temperatura inferior a 50 grados para obtener una capa del producto plástico se formó un globo, del espesor deseado el cual junto con la forma o molde se introdujo en la estufa de aire a 130 grados durante 35 minutos. El producto resultante se pareció al caucho vulcanizado, natural.

Ejemplo LXXXVII.- Un compuesto formado por:

	cloro-2-butadieno-1.3 polimerizado	5 kg.
1995	oxido de zinc	3,5 "
	arcilla	7
	aceite mineral	250 gra.
	parafina	100 "
	alquitran de pino	150 "
2000	fenilbetanaftilamina	75 "

se preparó en la manera usual en el molino.

Este compuesto se hizo pasar por la máquina de obtener tubos para formar un aislamiento para alambre de cobre calibre Nº 16. El alambre aislado se arrolló en vasijas circulares y se recubrió de talco como se acostumbra para los cables aislados con caucho natural. La vasija conteniendo el cable aislado y el talco se calentó a vapor abierto a 135 grados. El producto resultante se parece al alambre o cable aislado con caucho natural.

Ejemplo LXXXVIII.- Un compuesto de

2010	cloro-2-butadieno-1.3	100 partes
	oxido de zinc	30 "
	arcilla	60 "
	acido esteárico	1 "
	oxido rojo	5 "
2015	hidroquinona	1 "

se mezcló con benceno suficiente para formar una pasta fluida.

Esta pasta se extendió sobre la superficie de un paño blanco y ancho y se secó. Desp-ues de seco el paño y el caucho



se calentaron al aire a 135 grados durante 35 minutos. El producto
2020 resultante se parece a un paño impermeable preparado con caucho natural.

Ejemplo LXXXIX.- Una guarnición para juntas de tubos se preparó con el compuesto siguiente:

	Polimero plástico	100 partes
2025	carbon termatomico	70 partes
	oxido de zinc	25 partes
	litopon	5 partes
	acido estearico	1 "
	fenilbetanaftilamina	1,5 "

2030 Este compuesto se colocó en un molde caliente y se prensó en forma de anillo. El molde junto con el compuesto se calentaron luego a 135 grados durante 45 minutos. Transcurrido este tiempo la guarnición se retiró del molde y se observó que estaba perfectamente vulcanizada.

2035 Ejemplo XC.- Un compuesto de:

	polimero plástico	100 partes
	ácido oleico	2 "
	fenilbetanaftilamina	3 "
	polvo de zinc	5 "

2040 fué calandrado sobre la superficie de un paño de algodón blanco, y se vulcanizó al aire a 70 grados durante 18 horas. Después de este tiempo el caucho fué muy elástico y estaba bien vulcanizado.

Ejemplo XCI.- Se construyó una manguera con los siguientes materiales, demostrando el empleo combinado del caucho natural
2045 y el polimero plástico.

Tubo para la manguera.

	Polimero plástico	100 partes
	oxido de zinc	25 "
	negro termatomico de carbon	75 "
2050	acido esteárico	1 "



genilbetanaftilamina 1,5 partes

Material de fricción y revestimiento.

Hojas ahumadas 100 Partes

oxido de zinc 30 "

2055 azufre 3 "

acido estearico 3 "

mercaptan benzothiazolico 0,5 "

color azul 2 "

2060 Un mandril de 2,5 cm. se revistió de material para el tubo calandrado previamente en forma de hoja. Se aplicaron luego capas de tejido recubierto de material de fricción y revestimiento. A continuación se aplicó una capa de material de fricción y revestimiento calandrado en forma de hoja. Se envolvió luego, la manguera con un paño humedo y se vulcanizó a vapor directo a 2'81 atmosferas de presión durante 40 minutos. Despues de este tiempo se retiro la manguera del mandril y se observó que estaba perfectamente vulcanizada.

2070 De los ejemplos que anteceden LXXXIV y siguientes se deduce que el material plástico puede ser vulcanizado bajo gran variedad de condiciones. La temperatura puede variar en gran manera y hablando en terminos generales cuanto mas elevada es la temperatura tanto mas rápida resulta la vulcanización. Lo mismo puede decirse de la presión. Sin embargo el empleo de temperaturas inferiores a 50 grados reduce en gran manera la rapidez de la vulcanización mientras que las temperaturas superiores a 180 grados, especialmente en presencia del aire a menos que solo sean momentaneas ejercen un efecto perjudicial sobre el producto. La temperatura preferida oscila entre 50 y 180 grados teniendo en cuenta la duración del tratamiento. Pueden tambien emplearse una serie de temperaturas variables si se desea, tambien el compuesto puede ser calentado durante corto tiempo en el molde para reducir la plasticidad y continuar luego el calentamiento despues de haberlo retirado del molde



Pueden emplearse varias combinaciones de rellenos. Es evidente que mientras la producción de artículos moldeados de caucho natural y de sus compuestos es perfectamente conocida, el método según la presente invención difiere de los empleados para el caucho natural y otros cauchos sintéticos en la ausencia de azufre. Este hecho además de la eliminación de una operación esencial en la vulcanización, proporciona en algunos casos una manifiesta e importante ventaja al producto ya que el artículo vulcanizado se encuentra libre del efecto producto de manchas sobre el cobre, plata y otros metales fácilmente atacados por el azufre. Otra ventaja consiste en la ausencia de eflorescencias de azufre que se presentan muy a menudo en artículos compuestos a base de caucho natural.

2085

2090

2095

Se comprenderá por la plasticidad del caucho sintético no polimerizado obtenido por este procedimiento y por su aptitud para ser elaborado u moldeado antes de la vulcanización que el mismo puede emplearse en la fabricación de artículos de cualquier forma. Es inmenso el número de aplicaciones del caucho natural y no es posible intentar su enumeración. Pero por lo que puede deducirse de la gran analogía de propiedades este nuevo material puede emplearse en general para sustituir al caucho natural. Vulcanizado es tenaz y muy elástico. Su resistencia a la acción de los disolventes y de los agentes químicos es en general superior a la del caucho natural. Así no se hincha fuertemente por los hidrocarburos alifáticos como sucede con el caucho natural. Su resistencia eléctrica es sumamente elevada así como su resistencia a la acción de la luz solar. Por consiguiente no solo puede emplearse para cualquiera de los usos a que se destina el caucho natural sino que para muchas aplicaciones es incluso superior a aquel. Constituye

2100

2105

2110



2115 un material conveniente para compuestos para revestimiento y cubiertas (incluso para tejados) gomas para borrar, llantas, recipientes neumático y para líquidos, para choques, pelotas de juego, artículos de goma endurecida, elásticos, manguetas hojas y guarniciones, tapones así como para aislamientos eléctricos etc. Puede aplicarse también como revestimiento o impregnación a tejidos de varias clases, papel, cuero etc.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la obtención de nuevas sustancias que consiste en polimerizar completa o parcialmente un derivado por sustitución halógeno -2-butadieno-1.3.

2) Procedimiento según la reivindicación 1 que consiste en efectuar la polimerización con ayuda de uno o más de los agentes siguientes:

- 2130
- a) aire u oxígeno
 - b) calor
 - c) luz
 - d) presión
 - e) catalizadores.

2135 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 que comprende la formación de una emulsión del derivado sustituido halógeno butadieno antes de proceder a la polimerización del mismo.

3140 4) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3 que consiste en efectuar la polimerización a temperaturas comprendidas entre 10 y 100 grados centígrados.

5) Procedimiento según la reivindicación 4 que comprende la regulación de la velocidad de polimerización y de la magnitud de esta por la incorporación de una o más sustancias aptas para retrasar o impedir la polimerización.

2145 6) Procedimiento según la reivindicación 5 que comprende la regulación o modificación de la polimerización incorporando un



anticatalizador para la polimerización.

7) Procedimiento según la reivindicación 5 o la 6 que comprende la regulación o modificación de la polimerización incorporando un disolvente antes o durante la polimerización,

8) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se emplea un peroxido como catalizador.

9) Procedimiento según la reivindicación 8 en el cual el peroxido empleado es uno de los siguientes:

2155 peroxido de benzoilo,

trementina oxidada

peroxido de sodio

peroxido de plomo

peroxido de hidrogeno.

2160 10) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 en el cual se incorpora un retrasador o anticatalizador del tipo general descrito en cantidades variables desde 0,1% en peso hasta la saturación del halogeno -2-butadieno-1.3.

2165 11) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el cual el disolvente tiene un punto de ebullición no superior a 200 grados y no interviene en la reacción.

12) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el cual el disolvente presenta un punto de ebullición superior a 200 grados.

2170 13) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el cual el disolvente empleado es capaz de ser polimerizado a su vez.

2175 14) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el cual el disolvente empleado no disuelve al polimero formado en la reacción.

15) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 en el cual la cantidad de disolvente presenta, varia entre 5 y 95% en peso de la solución.



16) Procedimiento según cualquiera de las anteriores
2180 reivindicaciones en el cual se efectua una polimerización parcial del halogeno-2-butadieno-1.3 y el halogeno butadieno no alterado es separado ulteriormente.

17) Procedimiento según la reivindicación 16 en el cual
2185 comprende la interrupción de la polimerización antes de la formación de polimeros insolubles en benceno con lo cual se obtiene un polimero parecido al caucho.

18) Procedimiento según la reivindicación 17 en el cual
la polimerización se efectua a temperaturas inferiores a 50 grados centigrados.

19) Procedimiento según la reivindicación 18 en el cual
2190 la polimerización se efectua a temperaturas comprendidas entre 5 y 50 grados centigrados.

20) Procedimiento según las reivindicaciones 16 a 19 en
el cual la separación del butadieno sustituido no alterado se efectua ya por precipitación del polimero deseado, ya por destilación
2195 del butadieno sustituido no alterado.

21) Procedimiento según la reivindicación 20 que comprende
de la precipitación del polimero deseado añadiendo la mezcla parcialmente polimerizada conteniendo dicho polimero y el butadieno sustituido no alterado a un disolvente para el butadieno sustituido
2200 y en el cual es insoluble el polimero citado.

22) Procedimiento según la reivindicación 20 en el cual
el butadieno sustituido no alterado se separa por destilación a presión reducida y preferiblemente bajo agitación de la mezcla.

23) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
2205 nes 16 a 22 que comprende la subsiguiente vulcanización del polimero plástico para obtener un producto final de cualquier forma deseada comparable al caucho natural vulcanizado.

24) Procedimiento según la reivindicación 23 que comprende
de el someter a dicho polimero plástico a una temperatura compren-



2210 dida entre 50 y 180 grados centigrados para vulcanizar a dicho polimero sin intervenci3n de azufre.

2215 25) Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 que comprende la formaci3n de una emulsi3n acuosa del butadieno sustituido con ayuda de un agente emulsionante.

26) Procedimiento segun la reivindicaci3n 25 que comprende la incorporaci3n de una sustancia b3sica u otra capaz de combinarse con los 3cidos antes durante o despues de la polimerizaci3n.

2220 27) Procedimiento segun la reivindicaci3n 26 que comprende la incorporaci3n de una cantidad suficiente de alcali para alcalinizar la masa.

2225 28) Procedimiento segun las reivindicaciones 26 o 27 que comprende la adici3n de zinc como producto que se combina con los 3cidos.

29) Procedimientos segun cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28 que comprende la incorporaci3n al halogeno butadieno sustituido de un disolvente o plastificante antes o despues de obtener la emulsi3n.

2230 30) Procedimiento segun las reivindicaciones 25 a 29 en el cual se incorpora latex de caucho natural a la emulsi3n.

31) Procedimiento segun una de las reivindicaciones 25 a 30 que comprende la subsiguiente vulcanizaci3n por el calor del latex sintetico asi obtenido.

2235 32) Procedimiento segun cualquiera de las anteriores reivindicaciones que comprende la incorporaci3n en cualquier momento del proceso de los rellenos y agentes usualmente empleados en la industria del caucho.

2240 33) Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual el halogeno-2-butadieno-1.3 sustituido empleado como materia prima es el cloro-2-butadieno-1.3

34) En el procedimiento objeto de las reivindicaciones



anteriores las modificaciones descritas en cualquiera de los ejemplos II a XXI.

2245 35) En el procedimiento objeto de las anteriores reivindicaciones las modificaciones descritas en los ejemplos XXII a XXXIV.

2250 36) En el procedimiento objeto de las anteriores reivindicaciones las modificaciones descritas en los ejemplos XXXV a LVII.

37) En el procedimiento objeto de las anteriores reivindicaciones las modificaciones descritas en los ejemplos LVIII a LXXV.

2255 38) En el procedimiento objeto de las anteriores reivindicaciones las modificaciones descritas en los ejemplos LXXVI a XCI.

39) El procedimiento para la preparación de nuevas sustancias practicamente tal como se ha descrito.

2260 40) Procedimientos para la preparacion de productos de polimerización de los derivados halogenados, por sustitución, del butadieno.

Barcelona, 31 de Julio de 1931

P. A.