

29 MAR 1961



29 MAR 1961

263907

263907

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 11 de Enero de 1961, con el Núm. 263.907

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED, entidad canadiense, establecida en Sarnia, Canadá, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR A PARTIR DE UN HIDROCARBURO DIOLEFINICO CONJUGADO CADENAS POLIMERAS".

Este invento se refiere a nuevos polímeros de hidrocarburos diolefínicos conjugados y al procedimiento para la producción de dichos polímeros. Se refiere, en particular, a la producción de polímeros de hidrocarburos diolefínicos conjugados que tengan 4-6 átomos de carbono cuyas moléculas contengan grupos hidroxilo terminales. Se refiere, además, a la producción de nuevos vulcanizados de dichos polímeros.

5

Durante mucho tiempo ha sido admitido que es conveniente producir vulcanizados que contengan un mínimo de extremos libres. Los vulcanizados de polímeros que contengan dobles enla

10

203907

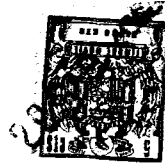


ces carbono-carbono se obtienen, normalmente, haciéndolos reaccionar con agentes que formen uniones transversales entre las cadenas, en puntos distribuidos al azar a lo largo de las mismas. Por ejemplo, la vulcanización de polímeros de diolefinas conjugadas con azufre en la forma usual da lugar a la formación de uniones transversales entre cadenas adyacentes mediante átomos de azufre. Dichas uniones transversales se encuentran distribuidas al azar a lo largo de las cadenas y su frecuencia depende de la receta de vulcanización particular empleada. Por ejemplo, el número total de uniones transversales aumenta al aumentar la cantidad de azufre en la receta. Como las uniones transversales se hallan distribuidas al azar entre un gran número de átomos de carbono, muy raras veces se encuentran en un átomo de carbono terminal. La consecuencia de ello es que dichos vulcanizados contienen un gran número de extremos de la cadena libres, prácticamente dos por molécula, si las moléculas del polímero no están ramificadas. Existe, asimismo, un extremo libre adicional por cada ramificación presente en la molécula. Se ha admitido frecuentemente que estos extremos libres o sin unir tienen tendencia a debilitar los vulcanizados y son, por tanto, perjudiciales para lograr las propiedades físicas óptimas.

El número de extremos libres en un vulcanizado puede reducirse aumentando el peso molecular del polímero. Sin embargo, la necesidad de lograr una dispersión íntima y uniforme de los ingredientes que se añaden normalmente a dichos polímeros, impone un límite al peso molecular que puede utilizarse con éxito, ya que la posibilidad de tratamiento varía inversamente con el peso molecular.

Anteriormente, se han realizado numerosos intentos para re

263907



ducir los extremos libres en los vulcanizados de dichos políme
ros mediante la producción de cadenas que tengan unidades ter-
minales reactivas, mediante las cuales, puedan formarse enla-
ces entre las cadenas. Aunque algunos de estos intentos han lo
5 grado algún éxito en determinados polímeros, ninguno ha tenido
éxito hasta ahora, en cuanto al desarrollo de un proceso comer-
cial satisfactorio para producir polímeros de hidrocarburos dio-
lefínicos conjugados con grupos extremos reactivos.

Debido a la facilidad de manejo, se ha tratado, asimismo,
10 de utilizar polímeros de peso molecular muy bajo, en particular,
polímeros líquidos que tengan un peso molecular de unos 10.000
ó menos. Estos pueden mezclarse fácilmente con los ingredientes
de la receta, mediante un simple proceso de agitación, y pueden
verse en moldes consiguiéndose así la importante ventaja de
15 evitar el empleo de complicadas y costosas operaciones para dar
le forma, como la extrusión o el moldeo a presión. Sin embargo,
los vulcanizados obtenidos a partir de los polímeros líquidos
usuales contienen una proporción tan grande de extremos de cade-
na libres que poseen deficientes propiedades físicas.

20 El objeto del presente invento es proporcionar un nuevo
procedimiento para la producción de cadenas polímeras de hidro-
carburos diolefínicos conjugados, que tengan unidades hidroxilo
terminales.

25 En uno de sus aspectos más limitados, uno de los objetos
es producir un polímero líquido en el que las cadenas polímeras
tengan una unidad hidroxílica en cada extremo de la misma, a tra-
vés de las cuales puedan unirse las cadenas, produciendo un com-
puesto que se halla, esencialmente, sin extremos libres.

30 Se ha descubierto ahora que pueden producirse polímeros
en los que, prácticamente, todas las cadenas posean unidades hi-

263907



droxilo terminales, haciendo reaccionar cadenas polímeras de
hidrocarburos diolefínicos conjugados que contengan unidades
de litio terminales con aldehidos, cetonas o hidrocarburos mo
noolefínicos epoxidados y tratando, a continuación, el produc
5 to con un agente que ceda protones, Se ha descubierto, además,
que dichas cadenas de polímero, que tienen una unidad hidroxi
lica en cada extremo de la misma, pueden unirse a través de las
unidades hidroxilo terminales, produciendo vulcanizados que se
hallan esencialmente libres de extremos de cadena sin unir y
10 poseen las propiedades físicas convenientes.

En sus aspectos más específicos, el invento está relacio
nado con el procedimiento de producir polímeros de hidrocarburo
ros diolefínicos conjugados, que tengan 4-6 átomos de carbono,
cuyas cadenas polímeras tengan grupos hidroxilo terminales, que
15 comprenden la polimerización de hidrocarburos diolefínicos con
jugados que tengan 4-6 átomos de carbono en presencia de un ini
ciador, elegido del grupo que consta del litio metálico y com
puestos organolíticos y terminando el polímero activo así forma
do por reacción con un compuesto elegido del grupo que consta
20 de aldehidos, cetonas e hidrocarburos monoolefínicos epoxidados
y poniendo en contacto el producto de la reacción de terminación
con un agente que ceda protones.

Es bien conocido que, determinados compuestos vinílicos,
pueden polimerizarse utilizando metales alcalinos y compuestos
25 organometálicos. Este tipo de polimerización se designa, gene
ralmente, por los especialistas en la materia como polimeriza
ción aniónica, y los iniciadores mejor conocidos de dichas poli
merizaciones son los compuestos organosódicos, como el sodio-bu
tilo, sodio-bencilo, la sodamida y los reactivos de Grignard.
30 Entre otros compuestos análogos que pueden utilizarse, se encuen

-A-

263907



tran diversos compuestos orgánicos de los demás metales alcali
nos, así como los propios metales alcalinos o sus soluciones
en amoníaco líquido. El mecanismo se caracteriza, en general,
por un proceso en el que el iniciador cede un electrón al mo-
número, produciendo, así, una unidad que contiene un carbanión.
El término "carbanión" se aplica a un átomo de carbono cargado
negativamente y la presencia de carbaniones en solución se mani-
fiesta, generalmente, por un color característico. La polimeri-
zación da lugar a cadenas polímeras que poseen carbaniones ter-
minales, a los que puede adicionarse más monómero, produciendo
cadenas más largas, que contienen asimismo carbaniones termina-
les. Una descripción del mecanismo mediante el cual tiene lu-
gar esta polimerización ha sido publicada por Flory, Principles
of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, 1953,
pág. 224-5. Los extremos de la cadena están unidos a un metal
alcalino. Este metal alcalino unido puede ser un catión que se
designa, asimismo, como "gegen ion" ó "counter ion". Actualmen-
te, se admite que, cuando se lleva a cabo la polimerización
aniónica en un sistema adecuado, el polímero puede mantenerse
en un estado activo o viviente. Por ejemplo, cuando se pone en
contacto butadieno con una solución etérea de sodio-butilo, el
butadieno se polimeriza dando un polímero que contiene átomos
de carbono terminales, cargados negativamente, que se ponen de
manifiesto, a menudo, por el color rojizo de los iones butadie-
nilo negativos. Se polimerizará, asimismo, más butadieno siem-
pre que los carbaniones terminales no se destruyan, como puede
ocurrir por contacto con el aire o el agua. Szwarc, Nature,
178, 1168 (1956) ha descrito, asimismo, este fenómeno para la
polimerización de estireno en tetrahidrofurano, utilizando un
complejo sodio-naftaleno.

263907



El presente invento se refiere al descubrimiento de que los polímeros de hidrocarburos diolefínicos conjugados, en los que los extremos de la cadena se hallen unidos al litio, y, en particular, los que se preparen utilizando como iniciador de
5 polimerización litio metálico o un compuesto organolítico, pueden hacerse reaccionar con determinados agentes de terminación, produciendo cadenas que tengan grupos hidroxilo terminales. Un aspecto sorprendente es que los objetos del invento no pueden lograrse cuando se utilicen metales alcalinos, o compuestos de
10 los mismos, distintos del litio. Los hidrocarburos diolefínicos conjugados que pueden utilizarse en la práctica del invento son los que tengan 4-8 átomos de carbono. Los hidrocarburos diolefínicos preferidos son los que tengan 4-6 átomos de carbono y comprenden el butadieno-1,3, metilbutadieno-1,3 (isopreno),
15 2,3-dimetilbutadieno-1,3 y piperileno.

Las cadenas polímeras que se utilizan en la práctica del invento pueden describirse, en general, como las que se producen utilizando litio metálico o compuestos organolíticos y que se mantienen en un estado activo hasta que reaccionan con los
20 agentes de terminación. La polimerización se lleva a cabo, convenientemente, en un diluyente, que, desde luego, no debe ser reactivo, aunque la presencia de dicho diluyente no es esencial para la práctica del invento. Los agentes iniciadores que pueden utilizarse comprenden el litio metálico, así como una amplia
25 variedad de compuestos organolíticos. Estos comprenden compuestos hidrocarbonados de litio que contengan, por ejemplo, de 1 a 40 átomos de carbono, en los que el litio ha sustituido al hidrógeno. Entre los litio-hidrocarburos apropiados se incluyen, por ejemplo, los compuestos de alcohol-litio, como el metil-litio, etil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etil-
30

- 6 -

263907



hexil-litio, n-dodecil-litio y análogos. Además de los com-
puestos de litio alifáticos saturados, pueden emplearse, asi-
mismo, compuestos no saturados, como el alil-litio, metalil-
litio y similares, así como compuestos de adición de litio
5 con hidrocarburos olefínicos, como el isopreno, estireno,
 α -metilestireno y análogos. Además de los derivados de hidro-
carburos alifáticos, saturados y no saturados, pueden utilizar-
se aril-, alcoil-aril- y aralcoil-litios, como el fenil-litio,
bifenil-litio, tolil y xilil-litio, litio-naftaleno, litio-fe-
10 nantreno, litio-antraceno y análogos. Son catalizadores par-
ticularmente convenientes para la práctica del presente inven-
to los que contengan 2 átomos de litio en cada molécula, aun-
que pueden utilizarse, asimismo, los que contengan 3 ó más áto-
mos de litio. Los compuestos dilíticos apropiados son diversos
15 compuestos alcohilen-dilíticos, como el metilen-dilitio, etilen-
dilitio, trimetilen-dilitio, pentametilen-dilitio, hexametilen-
dilitio, decametilen-dilitio y análogos, así como los aril-di-
litios, como el 1,4-dilitio-benceno, 1,5-dilitio-naftaleno ó
1,2-dilitio-1,3-(difetil)-propano. Algunos compuestos organo-
20 líticos producen cadenas polímeras que crecen solamente en una
dirección, mientras que otros inician cadenas que crecen por
ambos extremos. Por ejemplo, un alcohol-litio, como el butil-
litio, produce cadenas que son activas solamente por un extre-
mo, mientras que el litio metálico, los alcohilen-dilitios, co-
25 mo el pentametilen-dilitios y los compuestos de adición del li-
tío con hidrocarburos aromáticos policíclicos, como el litio-
naftaleno, producen cadenas que son activas por ambos extremos.
La práctica del presente invento da lugar, por tanto, a cade-
nas de polímeros que poseen 1 ó 2 grupos hidroxilo terminales,
30 si bien, los compuestos preferidos son aquellos que tienen 2

263907



grupos hidroxilo terminales.

5 Como diluyentes en los que se lleva a cabo la polimeri-
zación pueden utilizarse diversos compuestos, dependiendo la
elección del iniciador que se emplee en particular. Por ejem-
plo, se emplean éteres cuando el sistema iniciador está forma-
do por el compuesto de adición del litio con un hidrocarburo
policíclico, ya que este tipo de iniciador organometálico no
se forma en un diluyente hidrocarbonado. Son especialmente úti-
les los éteres que tengan puntos de solidificación bajos, como
10 el tetrahidrofurano, dioxano, eter dimetílico y dimetil-glicol-
eter y mezclas de los mismos. Por otra parte, cuando el siste-
ma iniciador está formado por litio metálico o un alcohol- ó
aril-litio, como el butil-litio, pentil-litio, pentameten-
dilitio, bencil-litio, fenil-litio y análogos, pueden utilizar-
se diferentes hidrocarburos, como el benceno, tolueno, butano,
15 pentano, hexano y similares, así como éteres. También puede
utilizarse amoníaco líquido como diluyente con el litio metáli-
co y tiene una ventaja especial por la fácil recuperación del
diluyente. Se admite por los especialistas en la materia que
20 la elección del diluyente utilizado en las polimerizaciones anió-
nicas afecta a la microestructura del polímero. Puede determi-
narse con facilidad el diluyente preferido para un sistema de-
terminado. Por ejemplo, el polibutadieno, polimerizado en un
éter, utilizando el complejo litio-naftaleno, contiene un por-
centaje elevado de unidades en la configuración 1,2. Por otra
25 parte, el polibutadieno, polimerizado en un diluyente hidrocar-
bonado, utilizando litio-butil, contiene un porcentaje relati-
vamente bajo de unidades con la configuración 1,2.

30 No existen límites críticos de temperatura para la poli-
merización aniónica, aunque no es conveniente operar a tempera-

- 8 -

263907



turas muy elevadas, debido a la presión del monómero a dichas temperaturas, y el funcionamiento de la instalación de polimerización se hace difícil a temperaturas muy bajas. Por estas razones, es conveniente, en general, llevar a cabo la polimerización a temperaturas por debajo de unos +60°C y pueden utilizarse temperaturas tan bajas como -120°C. Lo más conveniente es emplear una temperatura entre unos +30°C y -80°C.

En la práctica del presente invento, las cadenas de polímero unidas al litio se hacen reaccionar con un compuesto elegido del grupo que consta de aldehidos, cetonas e hidrocarburos monoolefínicos epoxidados. Estos compuestos se designan aquí en la descripción y reivindicaciones como agentes de terminación y su reacción con el polímero activo, como reacción de terminación. Estos agentes deben ponerse en contacto con el polímero mientras éste se mantiene en estado activo en ausencia de oxígeno, agua o aire. Para obtener los mejores resultados, es esencial que el agente de terminación esté lo más libre posible de impurezas que reaccionen con los carbaniones terminales.

Los aldehidos y cetonas que pueden utilizarse como agentes de terminación se representan, convenientemente, por la fórmula $R^1R^2C=O$, en la que R^1 y R^2 se eligen independientemente del grupo que consta de H, un radical fenilo y radicales hidrocarbonados alifáticos. Los radicales hidrocarbonados alifáticos preferidos son aquellos que tienen 1-2 átomos de carbono. Ejemplos típicos de los aldehidos que pueden utilizarse son el formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, valeralehido (pentanal), caproaldehido (hexanal), aldehido heptílico, benzaldehido y análogos. Son ejemplos de cetonas que pueden utilizarse la dimetil-cetona, etilmetil-cetona, dietil-cetona, metil-propil-cetona, isopropil-metil-cetona, dipropil-cetona

263907



y benzofenona, así como las cetonas que contengan otros radicales alcoholo. Los aldehidos preferidos son el formaldehido, acetaldelido y benzaldelido y las cetonas preferidas son la acetona y la benzafenona.

5 Los hidrocarburos monoolefínicos epoxidados que pueden utilizarse como agentes de terminación, comprenden el óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de ciclopenteno, óxido de estireno y análogos. Son, particularmente, útiles los óxidos de alcoholeno que contengan 10 2-4 átomos de carbono y, entre ellos, se prefiere el óxido de etileno.

Es preferible que el agente de terminación se añada al polímero activo lo más pronto posible después de su producción, aunque esto no es esencial, siempre que el polímero se mantenga en su estado activo hasta que se efectúe dicha adición. La 15 reacción de terminación puede realizarse a cualquier temperatura conveniente, aunque es preferible utilizar una temperatura a la que el agente de terminación no tenga tendencia a la homopolimerización. Por ejemplo, el óxido de etileno se polimeriza rápidamente a temperaturas de unos 70°C y superiores y, es 20 preferible, llevar a cabo la reacción de terminación por debajo de dicha temperatura, con objeto de asegurar que hay óxido de etileno disponible para terminar todos los extremos reactivos de la cadena de polibutadieno y evitar la formación del copolímero en bloque. Teóricamente, la cantidad de agente de terminación necesaria es, simplemente, una molécula por cada extremo de cadena activo. Sin embargo, en la práctica, es conveniente para obtener los mejores resultados utilizar un exceso, por 25 ejemplo, el doble de la proporción molar. El progreso de la 30

- 10 -

263907



reacción está indicado por un desvanecimiento del color carac
terístico del polímero activo.

5 Una vez que es completa la reacción de terminación, el
producto se trata con un agente que ceda protones, como alcohol
o agua, que convierten, finalmente, las unidades terminales ac
tivas en grupos hidroxilo. Esta última reacción debe llevarse
a cabo antes de que el producto de la reacción de terminación
se ponga en contacto con el aire u oxígeno.

10 Una vez que los grupos terminales se han convertido en
unidades hidroxilo, el polímero puede recuperarse por los méto
dos usuales. Por ejemplo, el disolvente puede evaporarse de
la solución, o bien el polímero puede precipitarse con un exce
so de un producto no disolvente, como el metanol, y recuperar
se y secarse de la manera usual.

15 Los polímeros hidroxilados pueden utilizarse de diversos
modos. Aquellos en los que las cadenas de polímero contienen
un grupo hidroxilo en cada extremo, esto es, el polímero dihi
droxilado, pueden utilizarse de cualquiera de las formas dife
rentes que se han desarrollado para emplear con poliéteres y
20 poliésteres. Los productos son tipo caucho y no son suscepti
bles de degradación cuando se ponen en contacto con agua o va
por de agua. Por ejemplo, pueden unirse o extenderse en cade
na con di-isocianatos orgánicos. Estos compuestos extendidos
en cadena que contienen hidrógeno activo pueden producir unio
25 nes transversales por medio de una cantidad adicional de di-iso
cianato, produciendo elastómeros vulcanizados que, esencialmen
te, no contienen extremos de cadena sin conectar.

30 Los polímeros di-hidroxilados, que se hallan en estado lí
quido, pueden utilizarse de modo particularmente conveniente
para la producción de productos esponjosos que precisan moldes

263907



de forma compleja. La fluidez del polímero líquido permite que pueda verterse fácilmente y llene completamente los contornos de los moldes complejos sin aplicar una presión elevada. En este proceso, el polímero se hace reaccionar con un poli-isocianato. Pueden utilizarse poli-isocianatos alifáticos o aromáticos y son ejemplos de dichos compuestos el di-isocianato de propileno 1,3-sustituído, di-isocianato de pentileno-1 1,5-sustituído, di-isocianato de ciclohexileno-1 1,4-sustituído, 2,4,di-isocianato de tolueno, 2,4,6-tri-isocianato de etilbenceno y análogos.

La reacción puede efectuarse en presencia de compuestos catalíticos básicos que aceleran la reacción. Los compuestos catalíticos preferidos con este objeto son las aminas terciarias alifáticas y aromáticas solubles en aceite, como la trietilendiamina, dimetilnilina, morfolina, N-metil-morfolina, piridina y análogas. Después de la reacción inicial del polímero hidroxilado con el poli-isocianato, puede añadirse agua para que reaccione con el poli-isocianato en exceso, produciendo dióxido de carbono que sirve como agente de insuflación para la esponja y para producir, simultáneamente, una poliamina que forma uniones transversales entre la parte de isocianato de las cadenas. El proceso que acaba de describirse se designa como proceso en dos fases. La esponja puede también producirse mediante un procedimiento en una fase, en el que todos los reaccionantes, incluyendo el agua, se mezclan y las diversas reacciones tienen lugar simultáneamente.

Los ejemplos que siguen permitirán una comprensión mejor del invento y servirán para ilustrar los métodos mejores de llevarlo a la práctica. Las reacciones de polimerización se realizaron en condiciones anhidras y en ausencia de aire, utilizando disolventes anhidros y monómeros recién destilados. Los diver-

- 12 -



Los componentes se introdujeron en el recipiente de reacción teniendo una precaución extraordinaria para evitar la introducción simultánea de trazas de aire.

Ejemplo 1

5 Se preparó una solución de catalizador, disolviendo naftaleno en tetrahidrofurano en un matraz de 100 cc, evacuando el matraz en un vacío de, aproximadamente, 10^{-4} mm Hg., congelando la solución por inmersión del matraz en nitrógeno líquido, eliminando gases a la bomba y transvasando la solución, manteniendo el vacío, a un recipiente de acero inoxidable que
10 contenía litio con una superficie limpia, brillante. El transvasado se realizó en ausencia de aire o agua. La solución de catalizador resultante contenía $3,18 \times 10^{-4}$ moles de complejo litio-naftaleno por cc de solución y era de color verde oscuro.

15 50 cc de tetrahidrofurano se secaron sobre sodio metálico y se destilaron en un matraz de reacción de 500 cc. A continuación, se destilaron en el matraz 20 g de butadieno, secados previamente sobre hidruro cálcico. La solución se congeló, a continuación, por inmersión en nitrógeno líquido y se eliminaron los gases a la bomba y, a continuación, el matraz se sumergió en un baño de hielo seco, elevando su temperatura hasta,
20 aproximadamente, -80°C .

 La solución de catalizador se añadió gota a gota al matraz de reacción hasta que apareció un color amarillo débil, en cuyo momento, se añadieron, lo más rápidamente posible, 41,5 cc
25 de la solución, agitando constantemente el contenido del matraz de reacción. La solución adquirió el color rojizo característico del carbanión butadienilo y, al cabo de 30 minutos, se añadieron 2 cc de óxido de etileno de una ampolla cerrada. El color
30 oscuro empezó a desvanecerse y muy rápidamente se hizo sólido

263907



do el contenido del reactor. La temperatura del matraz de reacción y su contenido se dejó que se elevara manteniéndolo a temperatura ambiente durante un período de unos 30 minutos, al cabo de cuyo tiempo, la decoloración fué completa.

5 A continuación, se añadieron algunos centímetros cúbicos de metanol acidulado con ácido clorhídrico, manteniendo todavía el sistema en vacío. La masa de reacción se hizo de nuevo fluida muy rápidamente. El matraz de reacción se abrió, a continuación, a la atmósfera y el polímero se precipitó de la solución mediante la adición de metanol y se secó en vacío a 40°C.

10 Para este sistema de polimerización, se ha demostrado que el peso molecular del producto es muy próximo al peso molecular teórico o grado de polimerización calculado utilizando la relación $D.P. = \frac{M}{C/2}$, en la que M y C representan, respectivamente, las concentraciones del monómero y catalizador y D.P. es una abreviatura del grado de polimerización. El peso molecular calculado para el polímero preparado en este ejemplo es 3.000. La estructura del polímero se determinó por análisis infrarrojo y se encontró que el 91% de las unidades se encontraban en la configuración 1,2. En el polímero se analizaron los átomos de hidrógeno activo, mediante el ensayo normal de Zerewitinoff, según se describe por Kohler en el J. Am. Chem. Soc., 49, 318, 1927, y se demostró la presencia de 2,1 unidades hidroxilo por cada molécula de polímero, referido a un peso molecular de 3.000.

25 Ejemplo 2

Se polimerizó butadieno como en el ejemplo 1, excepto que la cantidad de catalizador utilizada fué de 27 cc de una solución que contenía $7,9 \times 10^{-4}$ moles de complejo litio-naf-

30 - 14 -

263907



taleno por cc de solución. El polímero activo se trató seguidamente con óxido de etileno y metanol y el producto se recuperó y ensayó como en el ejemplo 1. El peso molecular calculado del polímero fué de 1900, y el análisis según Zerewitinoff indicó 2,0 unidades hidroxilo por molécula.

Ejemplo 3

Se preparó polibutadieno, que contenía grupos hidroxilo terminales, como en el ejemplo 1, excepto que se utilizó como iniciador 16,6 cc de una solución de catalizador que contenía 8,02 x 10⁻⁴ moles de complejo litio-naftaleno por cc y 3 cc de acetaldehído como agente de terminación, en lugar del óxido de etileno. Se determinó la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del producto en tolueno a 30°C y se encontró que era 0,105. Utilizando la relación entre $[\eta]$ y peso molecular M, que se estableció durante el curso de este trabajo para estos polímeros, $[\eta] = 2,71 \times 10^{-4} M^{0,73}$, se encontró que el peso molecular del producto era 3.500. El análisis, según Zerewitinoff, indicó 1,9 unidades hidroxilo por molécula de polímero, referido a este peso molecular.

Ejemplo 4

Se obtuvo polibutadieno, que contenía grupos hidroxilo terminales, de una manera análoga a la utilizada en el ejemplo 1, pero operando en una escala mayor y realizando las operaciones en atmósfera de nitrógeno, en lugar de hacerlo en vacío. 600 cc de tetrahidrofurano seco se introdujeron en una caldera de 3 litros sumergida en un baño y provista de un agitador mecánico, entrada y salida de nitrógeno, una bureta de 100 cc, una entrada para el butadieno y una entrada cerrada herméticamente con una cápsula de caucho. Por medio de la bureta, se añadieron, en atmósfera de nitrógeno, 178 cc de una solución

263907



centración de $23,5 \times 10^{-4}$ moles de litio-butilo por cm^3 de solución. El frasco se dejó estar a temperatura ambiente. El contenido permaneció incoloro durante algunos minutos y, después, se volvió rápidamente de color rojizo. Al cabo de unas 16 horas, se añadieron, mediante una jeringa, 3 cc de óxido de etileno y el contenido del frasco se decoloró rápidamente. No se volvió sólido, como en el caso de los ejemplos precedentes, sino que siguió líquido. Se inyectaron, a continuación, en los frascos 3 cc de metanol y el producto se recuperó y ensayó como en el ejemplo 1.

La polimerización tiene lugar solamente por un extremo de las cadenas de polímero utilizando este sistema iniciador, y el peso molecular teórico del producto se calcula utilizando la ecuación $D.P. = M/C$, en la que M y C representan las concentraciones de monómero y catalizador, respectivamente. El peso molecular teórico se calculó, encontrándose que era 2.000. El análisis, según Zerewitinoff, del producto indicó 1,0 unidades hidroxilo por molécula, refiriéndose a este peso molecular.

Ejemplo 6

50 cc de tetrahidrofurano puro, anhidro, se añadieron a un frasco de 200 g que se había secado completamente, lavado con nitrógeno y provisto de una cápsula que tenía un cierre hermético. Se introdujeron, mediante una jeringa, 20 g de isopreno puro. El frasco se enfrió en un baño de hielo seco, aproximadamente, a -60°C y se añadieron, mediante una jeringa, 20,5 cc de una solución de litio-naftaleno en tetrahidrofurano. La solución de catalizador se preparó, según se describió en el ejemplo 1, y contenía $9,75 \times 10^{-4}$ moles de catalizador por cc de solución. Después de unos 15 minutos, durante los cuales el contenido adquirió el color rojizo del ion isoprenilo, el

263907



frasco se apartó del baño de hielo seco. Se dejó que se calentara lentamente a temperatura ambiente, durante una hora aproximadamente, y se añadieron entonces, mediante una jeringa, 2 cc de óxido de etileno. Al cabo de algunos minutos, la decoloración fué completa. Se añadieron, entonces, mediante una jeringa, 3 cc de metanol, el frasco se abrió y la solución se vertió en metanol. El polímero líquido precipitado se secó en vacío a 40°C.

Se determinó la viscosidad intrínseca del polímero en tolueno a 30°C y se encontró que era 0,065. Utilizando la relación entre $[\eta]$ y peso molecular M , que se había establecido para el poli-isopreno preparado en este sistema, $[\eta] = 1,5 \times 10^{-4} M^{0,74}$, se calculó que el peso molecular era 3.700. Se llevó a cabo un análisis, según Zerewitinoff, que indicó 2,0 unidades hidroxilo por molécula, referidas a este peso molecular.

Ejemplo 7

Se prepararon cadenas de poli-isopreno, que tenían unidades hidroxilo terminales, como en el ejemplo 6, excepto que se añadió 1 g de paraformaldehído en suspensión en 10 cc de tetrahidrofurano, mediante una jeringa, en lugar del óxido de etileno. El frasco se calentó entonces a unos 50°C durante 10 minutos, durante cuyo tiempo, el contenido se volvió incoloro. A continuación, se añadió metanol y el polímero se recuperó y ensayó como en el ejemplo 6.

Se encontró que la viscosidad intrínseca era 0,068, lo que corresponde a un peso molecular de 3.900. El análisis, según Zerewitinoff, indicó 2,1 unidades hidroxilo por molécula, referidas a este peso molecular.

- 18 -

263907



Ejemplo 8

5 Se prepararon cadenas de poli-isopreno, que tenían unidades hidroxilo terminales, se recuperaron y ensayaron como en el ejemplo 7, excepto que se añadieron 1,5 g de acetaldehido en lugar del óxido de etileno.

Se encontró que la viscosidad intrínseca del producto era 0,068, que corresponde a un peso molecular de 3.900. El análisis, según Zerewitinoff, indicó la presencia de 1,5 unidades hidroxilo por molécula, referidas a este peso molecular.

10 Ejemplo 9

Se polimerizó isopreno, como en el ejemplo 7, excepto que se utilizó como catalizador o iniciador 22,05 cc de una solución de litio-naftaleno en tetrahidrofurano, que contenía $9,07 \times 10^{-4}$ moles de litio-naftaleno por cc. La temperatura del frasco y contenido se dejó que se elevara lentamente hasta la temperatura ambiente durante un período de unas 2 horas mientras tenía lugar la polimerización, y la solución adquirió un color rojizo. A continuación, se añadieron, mediante una jeringa, 4 g de benzofenona en 10 cc de tetrahidrofurano. La solución se decoloró rápidamente y, al cabo de algunos minutos, se añadieron 3 cc de metanol y el polímero se recuperó y ensayó como en el ejemplo 7.

25 La viscosidad intrínseca del polímero se encontró que era 0,065, que corresponde a un peso molecular de 3.700, y el análisis, según Zerewitinoff, indicó 2,1 unidades hidroxilo por molécula.

Ejemplo 10

30 100 cc de tetrahidrofurano puro, anhidro, se añadieron en un frasco de 200 g que se lavó, a continuación, con nitrógeno y se tapó con una cápsula mientras se disolvió la benzofe

263907



nona. A continuación, se quitó la cápsula y, mientras se ha-
cía pasar continuamente una corriente de nitrógeno a través
de la solución, se introdujeron en el frasco 0,16 moles de li-
tio metálico en pequeños trozos. El frasco se tapó nuevamen-
te y se agitó durante la noche. El producto de adición que
se formó comunicó color púrpura a la solución y se encontró
que la concentración de metal alcalino, determinada por valo-
ración con HCl, era de $13,65 \times 10^{-4}$ moles/cc.

50 cc de benceno puro, que se habían guardado sobre so-
dio metálico, se añadieron en un frasco de 200 g que se había
lavado con nitrógeno y cerrado con un tapón que tenía un cie-
rre hermético. A continuación, se introdujeron 20 g de buta-
dieno mediante una jeringa. El frasco se colocó en un baño a
0°C y se añadieron, mediante una jeringa, 29,5 cc de la solu-
ción catalizadora anterior que contenía el producto de adición
litio-benzofenona. La solución adquirió rápidamente un color
rojizo y, al cabo de dos horas, se añadieron 5 cc de óxido de
etileno. La solución se decoloró rápidamente y, al cabo de unos
minutos, se añadieron 3 cc de metanol. El frasco se abrió, a
continuación, y el polímero se recuperó y ensayó como en los
ejemplos precedentes.

Se encontró que la viscosidad intrínseca era 0,093, que
corresponde a un peso molecular de 3.000. El análisis según
Zerewitinoff, indicó 1,8 unidades hidroxilo por molécula para
este peso molecular.

Ejemplo 11

Una parte del polímero hidroxilado, preparado como en el
ejemplo 1, se utilizó para preparar un producto esponjoso del
siguiente modo: 10 g de polímero se mezclaron completamente en
un vaso con 0,01 g de N-metilmorfolina y 0,91 g de tolueno-2,4-

- 20 -

263907



di-isocianato. La mezcla se mantuvo a 50°C durante 30 minutos, después de lo cual, se añadieron otros 2,45 g de tolueno-2,4-di-isocianato y la mezcla se mantuvo a 50°C durante otros 30 minutos. Al cabo de este período, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se le añadieron 0,05 g de un aceite de silicona líquido y 0,43 g de una mezcla formada por 1,0 g de N-metilmorfolina y 1,15 g de agua. El objeto del aceite de silicona es simplemente regular el tamaño celular de la esponja. Los últimos ingredientes se añadieron rápidamente y la mezcla se agitó brevemente y se dejó que alcanzara su altura máxima. Después de dejarlo en reposo a temperatura ambiente durante 15 minutos, el vaso que contenía la esponja se colocó en una estufa a 60°C durante unas 16 horas. Un ensayo de la esponja indicó que poseía una buena elasticidad y características de resistencia.

Ejemplo 12

Se preparó una esponja o espuma a partir de polibutadieno hidroxilado, producido como en el ejemplo 1, utilizando 50 g de polímero en la receta siguiente, en la que los ingredientes se expresan en partes en peso:

Polímero	100
Trietilendiamina	0,4
Agua	2,3
Aceite de silicona	0,5
Di-isocianato de tolueno	28

La trietilendiamina se disolvió primeramente en agua en un vaso y se añadió a la solución el aceite de silicona. La mezcla se mezcló completamente con el polímero y, a continuación, se añadió el di-isocianato y se mezcló a fondo durante, aproximadamente, 1 minuto. Empezó a ascender una espuma y al

263907



canzó su altura máxima al cabo de unos minutos. El vaso se colocó entonces en una estufa a 95°C durante 1 hora, aproximadamente. Se obtuvo una esponja gomosa que tenía excelentes propiedades de elasticidad y resistencia a los esfuerzos y una densidad de 0,048 g/cm³.

Ejemplo 13

Se preparó una esponja a partir de poli-isopreno hidroxilado, producido como en el ejemplo 6. Se utilizó el procedimiento y la receta descritos en el ejemplo 12 y se obtuvo una esponja que poseía buena resistencia a la tracción y era algo más rígida que la obtenida en el ejemplo 12.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá, el 28 de Enero de 1960, bajo el Núm. 791.304 y el 14 de Julio de 1960, bajo el Núm. 803.206, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1º.- Un procedimiento de producir, a partir de un hidrocarburo diolefínico conjugado, cadenas polímeras que contengan unidades hidroxilo terminales, que comprende la polimerización de un hidrocarburo diolefínico conjugado, que contenga 4-8 átomos de carbono, en presencia de un iniciador elegido del grupo que consta de litio metálico y compuestos organolíticos, la terminación del polímero activo así formado mediante la reacción con un agente de terminación, elegido del grupo que consta de hidrocarburos mono-olefínicos epoxidados y compuestos

- 22 -

263907



que tengan la fórmula $R^1R^2C = O$, en la que R^1 y R^2 se eligen del grupo que consta de H, un radical fenilo y radicales alcohólicos hidrocarbonados y el contacto del producto de dicha reacción de terminación con un agente que ceda protones.

5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho hidrocarburo diolefínico conjugado contiene 4-6 átomos de carbono.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el agente de terminación se elige del grupo que consta de los hidrocarburos mono-olefínicos epoxidados que tengan 2-4 átomos de carbono y compuestos representados por la fórmula $R^1R^2C = O$, en la que R^1 y R^2 se eligen, independientemente, del grupo que consta de H, un radical fenilo, y radicales alcohólicos hidrocarbonados que tengan 1-2 átomos de carbono.

15 4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el agente de terminación es el óxido de etileno.

20 5º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el agente de terminación es acetona o benzofenona.

 6º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el agente de terminación es formaldehído, acetaldehído ó benzaldehído.

25 7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el iniciador es un litio-hidrocarburo.

30 8º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el litio-hidrocarburo es el producto de adición del litio con un hidrocarburo aromático policíclico.

263907



29M

9^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el litio-hidrocarburo es el litio-naftaleno.

10^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el litio-hidrocarburo es un compuesto de alcohol-litio.

11^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrocarburo diolefínico conjugado se pone en contacto con el iniciador a una temperatura entre -120^oC y +60^oC, mientras se halla disperso en un líquido inerte.

12^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la temperatura se halla entre -80^oC y +30^oC.

13^o.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 ó 12, en el que dicho líquido inerte es un hidrocarburo.

14^o.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 ó 12, en el que dicho líquido inerte es un eter.

15^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho eter es tetrahidrofurano.

16^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrocarburo diolefínico conjugado es butadieno-1,3.

17^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el hidrocarburo diolefínico conjugado es isopreno.

18^o.- Un procedimiento de producir a partir de un hidrocarburo diolefínico conjugado cadenas polímeras.

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

- 24 -

263907



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

Madrid, 29 MAR. 1961

P.A.

Alberto de Elizalde
Por el autor