



280276

PATENTE DE INVENCIÓN

Case nº. 28-N.

*Memoria Descriptiva* 280276  
*sobre:*

"Método de producción de polibutadienos".

==.==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, Ohio, EE. UU. de A.

==.==.==.==.==.==.==.==

Esta invención se relaciona con polibutadienos estereoespecíficos elásticos, sólidos y modificados, con métodos de producción de tales polibutadienos y con neumáticos, cuyas porciones elásticas sean fabricadas parcial o totalmente con ellos.

5.

280276

- 2 -



- Las bandas de rodamiento de los neumáticos que comprenden, los butadienos elásticos estereoespecíficos, anteriormente citados, muestran una mayor resistencia al calor y dureza y son de una resistencia al desgaste notablemente mayor que las bandas de rodamiento análogas fabricadas con SBR o caucho natural. Es actualmente práctica convencional el fabricar neumáticos con tales polibutadienos, ya sean solos o en forma de mezclas con caucho natural, caucho SBR o poliisopreno estereoespecífico. Se considera generalmente que por cada 1% por peso de polibutadieno estereoespecífico, según anteriores procedimientos, mezclado con caucho natural o caucho SBR, la resultante banda de rodamiento del neumático se caracterizará por una resistencia al desgaste superior en un 1%. A pesar de la ventaja de los polibutadienos citados para la fabricación de bandas de rodamiento, es evidente que unos polibutadienos estereoespecíficos de propiedades sustancialmente perfeccionadas contribuirían notablemente a la mejora de los productos fabricados. Además, los polibutadienos estereoespecíficos citados anteriormente, a temperaturas normales de manipulación, se caracterizan por una inestabilidad dimensional manifestada por un notable "flujo en frío".
- Es un objeto principal de esta invención proporcionar nuevos y perfeccionados polibutadienos estereoespecíficos.
- Otro objeto principal de la invención es el de proporcionar polibutadienos estereoespecíficos elásticos modificados que, en comparación con análogos po-

280276

- 3 -



límeros de procedimientos anteriores, comuniquen una resistencia al desgaste sustancialmente mayor a las ban - das de rodamiento de neumáticos fabricadas parcial o to - talmente con ellos.

5. Otro objeto de la invención es el de propor - cionar materiales para neumáticos y bandas de rodamien to que comprendan tales polibutadienos estereoespecí - ficos modificados.

- Otro objeto consiste en proporcionar bandas  
10. de rodamiento de neumáticos, así como materiales para las mismas, que comprendan mezclas de tales polibuta - dienos estereoespecíficos modificados, con plásticos, resinas u otros polímeros elásticos, incluyendo el cau - cho natural, SBR, polibutadienos, poliisoprenos este -  
15. reoespecíficos, copolímeros de butadieno y de etileno - propileno.

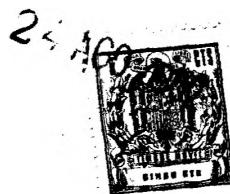
- Otro importante objeto adicional de la invenci ón consiste en proporcionar un polibutadieno estere -  
oesepecífico elástico modificado que sea resistente al  
20. flujo en frío.

- Un objeto específico de la invención es el  
de proporcionar un polibutadieno estereoespecífico e -  
lástico modificado que muestre una sustancial estabi -  
lidad dimensional durante períodos de manipulación y  
25. almacenamiento a temperaturas normalmente existentes  
en tales ocasiones.

- Las composiciones con que se relaciona la  
invención comprenden polímeros estereoespecíficos e -  
lásticos que no contienen más del 15% aproximadamen -  
30. te de gel, seleccionados del grupo consistente en (A)

280276

- 4 -



- polímeros de butadieno y un vestigio de comonómero modificador que tenga por lo menos dos grupos terminales  $=CH_2$ , y (B) polímeros de (1) butadieno, (2) un compuesto que contenga un grupo terminal  $=CH_2$ , y (3) un vestigio de un comonómero modificador que tenga por lo menos dos grupos terminales  $=CH_2$ .

- Las porciones de polibutadieno estereoespecífico de los polímeros de la invención contienen del 30% aproximadamente, por lo menos, al 100% de estructura cis 1,4, una total estructura 1,4 de por lo menos el 85% aproximadamente, y no más del 12% de estructura 1,2, determinado por análisis infrarrojo. En los polímeros preferidos la porción de polibutadieno de la molécula de polímero contiene no más del 10% aproximadamente de estructura 1,2 y un total de por lo menos un 90% aproximadamente de estructura 1,4. Un subgrupo de polímeros con que se relaciona la invención se caracteriza por una porción de polibutadieno que posee por lo menos un 85% aproximadamente de contenido cis 1,4 y no más del 10% aproximadamente, preferiblemente el 5%, de contenido 1,2, en tanto que otra subclase de tales polímeros contiene del 30 al 60% aproximadamente de estructura cis 1,4, por lo menos un 85% aproximadamente de estructura 1,4 total y no más del 10% aproximadamente de estructura 1,2, determinado por análisis infrarrojo.

- Los polibutadienos elásticos modificados de esta invención se producen mediante técnicas bien conocidas y utilizadas en la síntesis de los polibutadienos elásticos estereoespecíficos sin modificar los anteriores procedimientos. Tales técnicas bien conocidas com -

24 AGO 1960



- 5 -

280276

- prenden la polimerización en presencia de catalizadores iónicos en sistemas sustancialmente no acuosos, de polimerización volumétrica o de solución y se modifican para producir los nuevos polibutadienos de la invención sólo en
5. el sentido de incluir una apropiada cantidad mínima del comonomero modificador en el sistema de reacción de polimerización. Los procedimientos comerciales para la producción de tales polibutadienos del arte anterior utilizan normalmente catalizadores del tipo Ziegler o basados en
  10. litrio. El uso de catalizadores de tipo Ziegler para producir polibutadienos estereoespecíficos elásticos se describe, entre otras partes, en las Patentes belgas núms. 543.292; 575.671 y 551.851. La producción de polibutadienos similares en presencia de catalizadores de base lítica se
  15. describe, entre otros sitios, en las Patentes estadounidenses de Foster con núms. de serie 554.351; 544.352 y 605.440.

- Esta invención abarca los polibutadienos estereoespecíficos modificados referidos, genéricamente y sin relación con el método o catalizador utilizados en la
20. producción de los mismos. Sin embargo, como es sabido, por lo menos un 90% por peso aproximadamente de los polibutadienos estereoespecíficos típicamente producidos en presencia de catalizadores Ziegler se caracterizan por una viscosidad inherente que oscila entre 3 y 4 unidades de viscosidad inherente, aproximadamente, en tanto que los catalizadores de base lítica tienen por resultado unos polibutadienos estereoespecíficos en los
  25. que el 90% del polímero cae dentro de un orden no superior a unas 2 unidades de viscosidad inherente. Una faceta de esta invención consiste en el descubrimiento de
  - 30.

280270

244



- 6 -

- que los polibutadienos modificados que se producen en presencia de catalizadores de base lítica se caracterizan por un grado de viscosidad inherente que se extiende por un orden de 3 a 4 unidades de viscosidad
5. inherente, comparable al de los polibutadienos producidos en presencia de catalizadores tipo Ziegler. Por consiguiente, en términos generales por lo menos un 90% por peso, aproximadamente, de los polibutadienos estereoespecíficos modificados de la invención tienen
10. una viscosidad inherente superior a 1 y tal viscosidad se extiende en un orden de 3 por lo menos y frecuentemente 4 unidades de viscosidad inherente.

- La invención abarca genéricamente, como comonomeros modificadores, todos los compuestos orgánicos que se caractericen por 2 o más grupos  $=CH_2$  terminales reactivos. Estos compuestos orgánicos son eficaces para los fines de la invención en sus grados comerciales, así como en su forma purificada. Los comonomeros modificadores con los que se relaciona la invención pueden ser alifáticos, aromáticos, cíclicos, acíclicos o heterocíclicos. Los compuestos preferidos incluyen a los bencenos, xilenos, antracenos, naftalenos y durenos sustituidos por 2 o más grupos vinilos. Específicamente, los compuestos preferidos incluyen al
15. divinil, trivinil y tetravinil benceno; divinil, trivinil y tetravinil orto-, meta- y para-xilenos y divinil, trivinil y tetravinil alquil-bencenos, tales como tolueno, benceno etílico, benceno propílico, benceno etil-propílico y similares, que contengan de 1 a 4 grupos
20. alquilo de cualquier tipo que no tenga más de unos
- 25.
- 30.

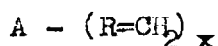
280276

- 7 -



- 20 átomos de carbono y más apropiadamente no más de unos 10 átomos de carbono. Los diversos di-, tri-, tetra-, penta-, y exa-vinil, sustituidos e insustituidos, antracenos, naftalenos y durenos son igualmente considerados de un modo específico. Entre los adicionales compuestos comonomeros aromáticos representativos, figuran el 4,4'-divinil azobenceno, 4,4'-divinilfeniléter, sulfuro de 4,4'-divinilfenilo disulfuro de 4,4'-divinilfenilo, 4,4'-bis (vinilfenil)amina y la tris (4,4',4''vinilfenil)amina.

Los comonomeros modificadores aromáticos pueden representarse por la siguiente fórmula estructural general:



- en la que "A" representa cualquier núcleo aromático, tal como un anillo bencénico, naftalénico, antracénico o durénico; "R" representa cualquier grupo alifático, preferiblemente alquilo, sustituido o sin sustituir, que contenga por lo menos, un átomo de carbono, pero preferiblemente no más de 20; y "x" es cualquier entero comprendido entre 2 y el número de posiciones disponibles para sustitución en el núcleo aromático "A". Los grupos "R" pueden ser diferentes en el mismo compuesto.

- Los compuestos alifáticos específicamente considerados como comonomeros modificadores incluyen los diversos acetilenos que contienen 2 o más grupos CH<sub>2</sub>, específicamente el divinil acetileno, diacetileno y triacetileno; dialil acetileno, diacetileno y triacetileno; fosfatos y fosfitos dialilos, azodialilos, divinilos, trivinilos y dialilos y trialilos, y dimetacrilato

280276

- 8 -



de etileno.

- Se reconoce en el arte que el problema del flujo en frío es en parte función de la viscosidad inherente del polibutadieno estereoespecífico sin modificar en cuestión. Como la viscosidad inherente del polímero sin modificar aumenta desde el orden de 1 a 3 aproximadamente hasta el orden de 4 a 5 aproximadamente, el problema del flujo en frío disminuye proporcionalmente. Las específicas proporciones relativas de comonomero modificador utilizadas para conseguir los objetos de la invención en cuanto a estabilidad dimensional, variarán en consecuencia en cierto grado según sean la viscosidad inherente del polibutadieno sin modificar análogo, la concentración de modificador que pueden tolerarse sin producción de un indeseable contenido de gel en el resultante producto polímero, y la concentración de modificador requerida para comunicar una mejorada resistencia al desgaste de la banda de rodamiento de los neumáticos fabricados con el resultante producto de polibutadieno elástico, estereoespecífico y modificado. En general, se ha descubierto la posibilidad de mejorar la resistencia al desgaste de la banda de rodamiento y la estabilidad dimensional utilizando tan sólo 0,025 partes por peso de comonomero modificador por cada 100 partes de peso total de monómero. En el caso de los polímeros de butadieno sin modificar que tengan una viscosidad inherente del orden de 1,25 a 1,3 aproximadamente, resultará adecuado agregar de 0,025 a 0,4 partes por peso, aproximadamente, de comonomero modificador por cada 100 partes de peso total de monómero, para comuni

280276

- 9 -



- car estabilidad dimensional. Unas proporciones preferidas de comonomero modificador caen dentro del orden de 0,05 a 0,35 partes aproximadamente por cada 100 partes de peso total de monomero. Normalmente, en limite superior aceptable de no más del 15% aproximadamente por peso de gel, no es rebasado cuando la concentración de comonomero modificador se mantiene dentro del orden especificado. Sin embargo, es importante, cuando se obtienen las deseadas propiedades de resistencia al desgaste de la banda de rodamiento y de estabilidad dimensional, reducir al mínimo el contenido de gel manteniendo la concentración de comonomero modificador en una proporción no superior al 0,2% del peso total de monomero.
5. Aunque la invención está principalmente relacionada con homopolímeros de butadieno modificados, se hallan incluidos dentro del ámbito genérico de la misma copolímeros modificados de butadieno, teniendo todos los compuestos monómeros un sólo grupo terminal  $=CH_2$ .
10. Entre los comonomeros típicos considerados figuran monómeros vinilos tales como estireno, o, m ó p-metil estireno, los diversos estirenos dimetílicos, indeno, piridina vinílica, naftaleno vinílico, isobuteno, acrilonitrilo, aril benceno, alil tolueno, alil naftaleno, estilbena, estilbena metílico, 1,3-difenil-1-buteno, isopreno, trifeniletileno, propileno, derivados halógeno-sustituídos de los precedentes y similares.
15. La invención considera genéricamente la modificación de todos los citados copolímeros en los que las concentraciones de monómeros se hallen presentes en cual-
- 20.
- 25.
- 30.

280276

- 10 -



quier proporción relativa. Los preferidos copolímeros mo dificados de la invención contienen del 50 al 90% aproximadamente de butadieno 1,3 y del 1 al 50% aproximadamente por peso de monómero vinilo.

5. Los polímeros de la invención que contienen polibutadienos estereoespecíficos modificados pueden ser extendidos con aceite de acuerdo con técnicas conocidas en el arte para la extensión con aceite de caucho SBR. Tales técnicas de extensión con aceite se describen, en
10. tre otros sitios, en la patente estadounidense nº 2.964.083 de Pfau y otros, y en las solicitudes de Alliger con núms. de serie 132.009 y 132.010.

15. Los aceites plastificadores o extensores que pueden emplearse conjuntamente con los polímeros elásticos que contienen polibutadienos modificados de esta invención son los convencionalmente empleados en la composición de caucho y descritos en las citadas patente de Pfau y otros y solicitudes de Alliger. Además, pueden emplearse varios polímeros líquidos tales como polímeros
20. hidrocarburos oleosos de bajo peso molecular preparados a partir de propileno, butadieno, estireno, isopreno y los diversos derivados clorados e hidroxilados de los mismos. También pueden usarse plastificadores sólidos. Se prefieren aceites aromáticos tales como los conocidos por Philrich, Shell SPX y productos similares comer
25. cialmente obtenibles. Los plastificadores se emplean adecuadamente en cantidades correspondientes a unas 20 a 150 partes por peso, basadas en 100 partes por peso de los polímeros modificados de la invención o mezclas de
30. los mismos con otros materiales polímeros elásticos.

280276

- 11 -

24 AGO.



- En la producción de las versiones extendidas con aceites o plástificadas de los polímeros elásticos de la invención, se utilizan proporciones relativas con convencionales de pigmentos reforzadores tales como los di-
5. versos negros de carbono u óxido de zinc. Pueden emplearse los diversos negros de canal y negros de horno que se caractericen por diferentes niveles de resistencia a la abrasión y capacidad de tratamiento. Son preferibles los negros de horno de elevada resistencia a la abrasión
  10. (negros HAF). Los negros de carbono o similares pigmentos reforzadores se utilizan apropiadamente en una proporción correspondiente a unas 40 a 200 partes por 100 partes por peso del polímero de la invención que contiene polibutadieno modificado o de las mezclas de los mismos con otros polímeros elásticos. En la práctica prefe-
  15. rida de la invención, el negro de carbono se halla presente en una cantidad superior a la del plastificador usado. Preferiblemente, se emplean aproximadamente de 1,5 a 12 partes por peso del pigmento reforzador por parte
  20. de plastificador. Para la fabricación de materiales de bandas de rodamiento de neumáticos para servicios pesados, tales como para camiones y autobuses, es preferible emplear de 50 a 100 partes aproximadamente por peso de pigmento reforzador tal como negro de carbono, y
  25. de 15 a 100 partes aproximadamente por peso de plastificador, basado en la cantidad total de polímero elástico empleada. Análogamente, es preferible utilizar de 30 a 100 partes por peso aproximadamente de pigmento re-
  30. forzador tal como negro de carbono por 100 partes por peso de plastificador y polímero elástico combinados.

280276

- 12 -

24 AGO.



- Los polímeros de la invención que contienen polibutadieno modificado se emplean muy ventajosamente en forma de mezclas de 2 o más componentes en proporciones relativas con plásticos y resinas, así como otros
5. polímeros elásticos. Los plásticos y resinas adecuadamente mezclados con los polímeros de la invención que contienen polibutadieno modificado incluyen por ejemplo polistireno, fenoplásticos, aminoplásticos y resinas epóxicas. Los polímeros elásticos adecuadamente
  10. mezclados con los polímeros de la invención que contienen polibutadieno modificado incluyen, por ejemplo, caucho natural, caucho SBR, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, poliisopreno elástico estereoespecífico, polibutadieno estereoespecíficos convencionales, copolímeros de butadieno estereoespecíficos y copolímeros
  15. de etileno-propileno. Se emplean preferiblemente unas 25 a 75 partes por peso de un polímero del tipo considerado por la invención y unas 25 a 75 partes aproximadamente por peso de un polímero elástico, tal como caucho natural, SBR, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, poliisopreno estereoespecífico, polibutadienos estereoespecíficos convencionales, copolímeros de butadieno estereoespecíficos o copolímero de etileno propileno. Resultados particularmente deseables se obtienen con mezclas que contengan de 60 a 40 partes aproximadamente por peso de un polímero de la invención y
  25. de 40 a 60 partes por peso aproximadamente de caucho natural, copolímero de etileno-propileno, SBR, homopolímeros estereoespecíficos convencionales y copolímeros
  30. de butadieno o poliisopreno estereoespecífico elás

24 A  
2  
280276

tico.

- Además, los polímeros de la invención que contienen polibutadieno modificado están idealmente adaptado para su conversión a copolímeros o polímeros injertables. Tales copolímeros o polímeros injertables se producen sometiendo los polibutadienos modificados de la invención a condiciones de polimerización en presencia de uno o más materiales olefínicos que incluyen, sin limitación, el cloruro de vinilo, los estirenos tales como estireno, estirenos sustituidos, acrilonitrilo, los acrilatos tales como acrilato de metilo y etilo, los metacrilatos tales como los de metilo y etilo, fluoruro de vinilo y similares.
5. 10.

- Los siguientes ejemplos muestran las superiores propiedades comunicadas a las bandas de rodamiento de los neumáticos por los polímeros de la invención que contienen polibutadieno y evidencian el hecho de que tales polímeros se caracterizan por una estabilidad dimensional determinada por unas características de flujo en frío notablemente superiores a las de los polibutadienos estereoespecíficos convencionales.
15. 20.

- En cada uno de los siguientes ejemplos se determinaron las características de flujo manteniendo un bloque de caucho de x 1 x 2 pulgadas a una temperatura de 25°C. durante 24 horas. En los ejemplos se indica una sustancial distorsión de tales cubos de muestra por la expresión "flujo", mientras que la estabilidad dimensional evidenciada por la retención de forma de tales cubos se indica en dichos ejemplos por la expresión "sin flujo".
25. 30.

280276

- 14 -



Ejemplo 1

Para ilustrar las perfeccionadas propiedades físicas demostradas por los polibutadienos modificados de la invención, se prepararon polímeros con las siguientes cargas:

Muestra No.	Partes por peso	
	Polímero A	Polímero B
Butadieno	100	100
exano	300	300
litio butílico (como litio aglutinado con carbono)	0,0073	0,0088
divinil benceno	0,00	0,1

El polímero A fué producido en ausencia de divinil benceno y sirvió de control, en tanto que el polímero B se produjo en presencia de un vestigio de divinil benceno de acuerdo con la invención. El control, polímero A, tenía una viscosidad inherente de 2,22 ( y un valor Mooney  $ML_4$  de 38) y no contenía gel alguno. El polímero B, de acuerdo con la invención, tenía una viscosidad inherente de 2,21 (y un valor Mooney  $ML_4$  de 58) y no contenía ningún gel. Los dos polímeros fueron preparados con las siguientes fórmulas y se produjeron con ellos bandas de rodamientos para neumáticos de camión de 8,25-20:

	Partes por peso	
	Banda 1	Banda 2
25. SBR (extendido con 37-1/2 partes de aceite)	68,75	68,75
polímero A (Control)	50,00	----
polímero B (de la invención)	---	50,00
negro de carbono HAF	60,00	60,00
óxido de zinc	2,00	2,00
30. ácido esteárico	1,75	1,75



280276 - 15 -

	<u>Partes por peso</u>	
	<u>Banda 1</u>	<u>Banda 2</u>
antioxidante	0,90	0,90
aceite	12,25	12,25
azufre	2,00	2,00
5. acelerador	1,00	1,00

Se construyeron neumáticos para camión y se vulcanizaron incorporando estas bandas de rodamiento.

Los neumáticos fueron montados en la posición de transmisión doble, sobrecargados en un 15% (carga por neumático de 3.830 libras) y rodados por 16.000 millas en una pista de pruebas de Texas a 55 millas por hora. Al final de las pruebas se examinaron los neumáticos en cuanto a desgaste, agrietamientos y formación de cortes previos. El resultado de la prueba fué el siguiente:

15.	<u>Banda 1</u> <u>Control</u>	<u>Banda 2</u> <u>Invencción</u>
Desgaste	100	120
agrietamiento	ligero	ligero
formación de cortes previos	1,88 pulg.	1,28 pulg.

El polímero B de la invención sometido a la rigurosa prueba fué un 20% mejor en cuanto a resistencia al desgaste y un 26,6% mejor en la resistencia a la formación de cortes previos, con relación al control, el polímero A.

Ejemplo 2

25. Se prepararon los polímeros A y B del Ejemplo 1 con las siguientes fórmulas también y se produjeron con ellos bandas de rodamiento para neumáticos de automóvil 6,50-13:

280276

- 16 -

24 AGO



		<u>Partes por peso</u>	
		<u>Banda 3</u>	<u>Banda 4</u>
	SBR (extendido con 37-1/2 pintas de aceite)	68,75	68,75
	polímero A (control)	50,00	---
	polímero B (de la invención)	---	50,00
5.	negro de carbono LAF	62,00	62,00
	óxido de zinc	3,00	3,00
	ácido esteárico	2,00	2,00
	aceite	18,75	18,75
	antioxidante	2,25	2,25
10.	cera parafina	2,00	2,00
	azufre	2,00	2,00
	acelerador	1,00	1,00

Se construyeron neumáticos para automóvil y se vulcanizaron incorporando estas bandas. Los neumáticos se montaron en las ruedas de transmisión (carga homologada de 835 libras por neumático) y se rodaron por 6.000 millas en una pista de pruebas de Texas a velocidades de 60 a 70 millas por hora. Al final de la prueba, se examinaron los neumáticos en cuanto a desgaste. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

	<u>Banda 3</u>	<u>Banda 4</u>
	<u>Control</u>	<u>Invención</u>
Desgaste	100	115

El polímero B de la invención, bajo las condiciones de ensayo, se desgastó un 15% mejor que el control, el polímero A.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra que las propiedades físicas de los polibutadienos modificados de la invención son comparables a las de los polibutadienos estereoespecíficos convencionales del arte anterior, con la excep -



ción de que los valores Mooney ( $ML_4$ ) están algo incrementados. La viscosidad Mooney de los polímeros de la invención, no es sin embargo tan elevada como para prohibir su elaboración con equipo fabril convencional.

5. Los polímeros A (control) y B (de acuerdo con la invención) del Ejemplo 2 fueron preparados en el siguiente compuesto de tipo para banda de rodamiento:

		<u>Partes por peso</u>
	Polibutadieno	100,0
10.	negro de carbono ISAF	60,0
	aceite	31,0
	óxido de zinc	3,0
	ácido esteárico	2,6
	antioxidante	2,6
15.	azufre	1,8
	acelerador	0,8

Los valores Mooney  $ML_4$  preparados de estos materiales fueron de 61 para el material de control y 64 para el material que contenía el polímero B de la invención. Estos materiales vulcanizaron óptimamente a 212°F en 60 minutos. Se determinaron las propiedades físicas del tipo normalmente considerado en la evaluación de vulcanizados, cuyas propiedades se indican en la Tabla I.

Tabla I

25.	<u>Material</u> <u>de control</u>	<u>Material</u> <u>de la invec.</u>
<u>Propiedades normales de deformación</u>		
	Módulo 300%, libras/pulg. cuadrada	725                      775
	Tensil, l/pc	2025                      2175
	Alargamiento a la rotura, %	650                      580
30.	<u>Vibrador forzado a 100°C</u>	



Material de control      Material de la invenc.

	<u>Vibrador forzado a 100°C</u>		
	Módulo dinámico, 1/pc	252	252
	Módulo estático, 1/pc	177	163
5.	Fricción interna, kilopoises	4,9	5,3
	<u>Rotura de anillo, libras por pulgada</u>		
	A 212°F	320	322
	A 275°F	204	244
	<u>Flexómetro Firestone</u>		
10.	Shore "A", en frío	59	59
	Shore "A", en caliente	56	56
	Porcentaje de deflexión	20,0	20,0
	Temperatura rodaje, °F	290	307
	<u>Rebote bola de acero, porcentaje</u>		
15.	A 73°F	50	48
	A 212°F	62	61

Ejemplo 4

Se introdujeron en recipientes de reacción cargas de polimerización de acuerdo con las siguientes formulaciones:

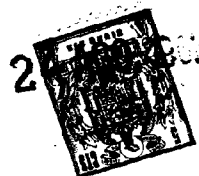
20. formulaciones:

<u>Muestra No.</u>	<u>Partes por peso</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Butadieno	100	100	100	100	100
exano	300	300	300	300	300
25. litio butílico (como litio aglutinado con carbono)	0,0121	0,0121	0,0121	0,0121	0,0121
divinil benceno	ninguno	0,125	0,250	0,375	0,500

" Determinado por el método de H. Gilman y A.H. Haubein, J. Am. Chem. Soc., 66, 1515-16 (1944)

280276

- 19 -



Se efectuó la polimerización en cada caso a 50°C. Se completaron las polimerizaciones pasadas unas cuatro horas y la conversión en polímero fué en cada caso del 100% esencialmente. Se recuperaron los polímeros de soluciones. En cada caso se determinaron la viscosidad inherente, el porcentaje de contenido de gel y las características de flujo del resultante polímero. Los resultados de estas determinaciones se exponen en la Tabla II como sigue:

10.

Tabla II

<u>Muestra No.</u>	<u>Viscosidad inherente</u>	<u>% de gel</u>	<u>Características de flujo</u>
A	1,32	0,0	Flujos
B	2,14	0,0	Sin flujo
C	3,05	8,5	Sin flujo
15. D	2,96	15,0	Sin flujo
E	2,40	37,0	Sin flujo

Como se indica en la anterior tabla, la Muestra A, que no contenía divinil benceno de acuerdo con la invención, se caracterizó por el flujo en frío hacia el que se halla dirigida la invención. Las muestras B y C, conteniendo los indicados vestigios de divinil benceno, no fluyeron, y además ninguna de estas muestras contenía una indebida cantidad de gel. Aunque se corrigieron las características de flujo de las muestras D y E, estas muestras, y particularmente la E, contenían cantidades indeseables de gel.

20.

Ejemplo 5

Se introdujo en reactores de polimerización otra serie de cargas de acuerdo con las siguientes formulaciones:

30.

280276

- 20 -



<u>Muestra No.</u>	<u>Partes por peso</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Butadieno	100	100	100	100
exano	300	300	300	300
5. litio butílico (como litio aglutinado con carbono)	0,0097	0,0097	0,0097	0,0097
divinilbenceno	ninguno	0,10	0,25	0,50

En cada caso se efectuó la polimerización a 50°C.

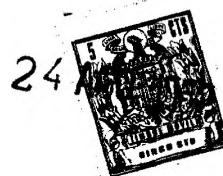
Se completaron las polimerizaciones al cabo de unas cuatro horas y la conversión en polímero fué en cada caso del 100% esencialmente. Los polímeros fueron recuperados de solución. En cada caso, se determinaron la viscosidad inherente, el porcentaje de contenido de gel y las características de flujo del resultante polímero. Los resultados de estas determinaciones se exponen en la Tabla III como sigue:

Tabla III

<u>Muestra No.</u>	<u>Viscosidad inherente</u>	<u>% de gel</u>	<u>Características de flujo</u>
A	1,77	0,0	Flujos
20. B	2,26	0,0	Sin flujo
C	3,70	13,8	Sin flujo
D	2,50	59,3	Sin flujo

Con referencia a los resultados de la anterior Tabla III, se observa que la muestra A, sin contener divinil benceno de acuerdo con la invención, presenta el indeseable flujo hacia el que se halla dirigido el proceso de la invención, en tanto que las muestras B, C y D, conteniendo vestigios de divinil benceno, no fluyen. Las Muestras B y C, y particularmente la B, no contienen cantidad sustancial de indeseable gel y ejemplifican la

280276



invención. La Muestra D contiene bastante más del 50% de gel y por consiguiente se encuentra fuera del ámbito de la invención.

Ejemplo 6

5. Se introdujo en reactores de polimerización otra serie de cargas de acuerdo con las siguientes formulaciones:

		<u>Partes por peso</u>				
<u>Muestra N°</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>C</u>	<u>E</u>	
10.	Butadieno	100	100	100	100	100
	Exano	300	300	300	300	300
	Litio butílico (como aglutinado con carbono)	0.0076	0.0076	0.0076	0.0076	0.0076
15.	Divinil Benceno	0.00	0.050	0.10	.1875	.375

- En cada caso, se efectuó la polimerización a 50°C. Se completaron las polimerizaciones al cabo de unas cuatro horas y la conversión en polímero fué en cada caso del 100% esencialmente. Los polímeros fueron recuperados de solución. En cada caso se determinaron la viscosidad inherente, el porcentaje de contenido de gel y las características de flujo del resultante polímero. Los resultados de estas determinaciones aparecen en la Tabla IV como sigue:

25.

Tabla IV

<u>Muestra No.</u>	<u>Viscosidad inherente</u>	<u>% de Gel</u>	<u>Características de flujo</u>	
A	2.70	0.00	Flujos	
B	2.13	0.00	Sin flujo	
C	2.77	0.75	Sin flujo	
30.	D	4.09	1.5	Sin flujo
	E	2.91	65.0	Sin flujo

280276

- 22 -



- Con referencia a los resultados de la anterior Tabla IV, la Muestra A, sin contener divinil benceno, fluyó, quedando fuera del ámbito de la invención. Aunque la Muestra B contiene una cantidad muy pequeña de divinil benceno, esta cantidad es suficiente para evitar el indeseable flujo del polímero hacia el que se halla dirigida la invención. Las Muestras C y D, conteniendo una cantidad ligeramente mayor de divinil benceno, tampoco exhibe flujo en frío ni contiene sustancialmente ningún gel. La Muestra E, que contiene una cantidad algo mayor de divinil benceno, presentaba un 65% de gel, quedando fuera del ámbito de la invención.

Ejemplo 7

- Aunque las viscosidades inherentes de los polímeros de tales polibutadienos catalizados con litio pueden regularse sustancialmente variando la concentración de catalizador activo, el porcentaje predominante del polímero cae invariablemente dentro de un valor de viscosidad inherente no superior a tres unidades; más típicamente, por lo menos un 90% aproximadamente de cualquiera de tales polibutadienos entra dentro de un valor de viscosidad inherente de una o dos unidades. Sin embargo, sorprendentemente los polibutadienos de la invención presentan unas distribuciones de peso molecular muy amplias y sin embargo no contienen esencialmente gel alguno. Estos hechos aparecen ilustrados por los polímeros preparados de acuerdo con las siguientes cargas:

<u>Muestra No.</u>	<u>Partes por peso</u>	
	<u>A - Control</u>	<u>B - Invención</u>
Butadieno	100	100
30. Exano	300	300

280276

- 23 -



Partes por peso

<u>Muestra No.</u>	<u>A - Control</u>	<u>B - Invención</u>
Litio butílico (como litio aglutinado con carbono)	0.0050	0.00763
5. Divinil Benceno	---	0.05

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 50°F para una conversión del 100%. Ambos polímeros se hallaban esencialmente exentos de gel. Las distribuciones de peso molecular de los dos polímeros se muestran en la Tabla V como sigue:

Tabla V

	<u>Polímero A Control</u>	<u>Polímero B Invención</u>
Viscosidad inherente de todo el polímero	2.0	2.1
15. Extracto de acetona, %	5.1	1.1
Porcentaje de polímero en cada uno de los siguientes valores de viscosidad inherente		
0-1	--	5.5
1-2	12	18.4
20. 2-3	83	36.4
3-4	--	23.3
4-5	--	15.3

Como se ve por los anteriores datos, más del 90% del polímero A de control se produjo en un orden de viscosidad inherente muy estrecho, no superior a dos unidades inherentes, y más bien a una.

Esta solicitud es una continuación parcial de la solicitud de Keckler y Johnson, con No. de serie : 170.836, que a su vez es continuación parcial de la solicitud de los mismos con N<sup>o</sup>. de serie 133.807.



24 AGO. 1962

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a las solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con fechas y números, respectivamente, 25 agosto 1.961-, 133.807;
10. 2 febrero 1.962-, 170.836, y 27 julio 1962-, 213.007, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
15. "METODO DE PRODUCCION DE POLIBUTADIENOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- "Método de producción de polibutadienos", caracterizado porque se parte de un polímero elástico sintético que no contiene más del 15% aproximadamente
20. en peso de gel y comprende (A) un polímero de butadieno y un vestigio de un comonomero que tenga por lo menos dos grupos  $=CH_2$  terminales o (B) un polímero de butadieno, un primer comonomero que sea un compuesto dotado de un solo grupo  $=CH_2$  terminal o que sea un compuesto
25. provisto de grupos  $=CH_2$  terminales conjugados, y un vestigio de un segundo comonomero que tenga por lo menos dos grupos  $=CH_2$  terminales; conteniendo la porción de polibutadieno de dicho polímero elástico por lo menos un 30% aproximadamente de estructura cis 1,4, una estructura
30. total, 1,4 del 85% aproximadamente por lo menos y



280276

no más del 12% de estructura 1,2, determinado por análisis infrarrojo.

2<sup>a</sup>.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado porque se parte de un polímero elástico sintético de butadieno y de 0,025 a 0,4 partes en peso, por cada 100 partes en peso de dicho butadieno, de un comonomero que tenga por lo menos dos grupos =CH<sub>2</sub> terminales, conteniendo la porción de polibutadieno de dicho polímero por lo menos un 30% aproximadamente de estructura cis 1,4, una estructura total 1,4 del 85% por lo menos aproximadamente, y no más del 12% de estructura 1,2.

3<sup>a</sup>.- Método, según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la porción de polibutadieno de dicho polímero contiene del 30 al 60% de estructura cis 1,4, una estructura total 1,4 del 85% por lo menos y no más del 10% de estructura 1,2.

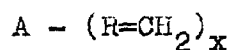
4<sup>a</sup>.- Método, según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la porción de polibutadieno de dicho polímero contiene por lo menos un 85% aproximadamente de estructura cis 1,4 y no más del 10% aproximadamente de estructura 1,2.

5<sup>a</sup>.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado porque se parte de un polímero elástico sintético de (a) butadieno y de 0,025 a 0,4 partes aproximadamente en peso, por cada 100 partes en peso de dicho butadieno, de un comonomero que tenga por lo menos dos grupos =CH<sub>2</sub> terminales, conteniendo la porción de polibutadieno de dicho polímero por lo menos un 30% aproximadamente de estructura cis 1,4, una estructura



total 1,4 del 85% aproximadamente por lo menos, y no más del 12% aproximadamente de estructura 1,2, y (b) por lo menos un compuesto olefínico que comprenda un estireno, un estireno metil-sustituído, un estireno halógeno-sustituído, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, un acrilato alquílico, un metacrilato alquílico o fluoruro de vinilo.

5. 6ª.- Método, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el comonomero que tiene por lo menos dos grupos =CH<sub>2</sub> terminales presenta la fórmula estructural.



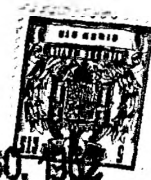
10. en la que A representa un núcleo aromático, R es un grupo alifático y x es un entero comprendido entre 2 y el número de posiciones disponibles para sustitución en el núcleo aromático A.

15. 7ª.- Método, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el comonomero que tiene por lo menos dos grupos =CH<sub>2</sub> terminales es benceno divinílico.

20. 8ª.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado por una mezcla que comprende (a) un polímero elástico sintético según cualquiera de las anteriores reivindicaciones y (b) caucho natural, poliisopreno estereoespecífico, polibutadieno estereoespecífico, un copolímero de butadieno estereoespecífico, un copolímero de etileno-propileno o una emulsión de naturaleza análoga al caucho, copolímera de butadieno y estireno.

25. 9ª.- Método de producción de polibutadienos,

30.



24 AGO. 1962

# 280276

- 27 -

caracterizado por una mezcla que comprende de 75 a 25 partes en peso de (a) un polímero elástico sintético según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y, correspondientemente, de 25 a 75 partes en peso de (b) caucho natural o una emulsión de naturaleza análoga al caucho, copolímera de butadieno y estireno.

10. 10ª.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado por una mezcla que comprende (a) un polímero elástico sintético según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y (b) un aminoplástico, un fenoplástico, una resina epóxida o polistireno.

15. 11ª.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado por una composición elástica que comprende (a) un polímero elástico sintético según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, (b) de 40 a 200 partes en peso de un pigmento reforzador y (c) de 15 a 130 partes en peso de un plastificador.

20. 12ª.- Método de producción de polibutadienos, caracterizado por una composición elástica que comprende de 100 partes en peso de una mezcla según las reivindicaciones 9ª a 10ª, de 40 a 200 partes en peso de un pigmento reforzador y de 15 a 130 partes en peso de un plastificador.

25. 13ª.- "Método de producción de polibutadienos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 AGO. 1962

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJEL