

P.- 23.674.-

A 65.881  
Case 11291 MB(AMS)

12 FEB. 1963



282295

282295

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 9 de noviembre de 1962, con el núm. 282.295

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamerica, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PRODUCCION DE CIS-POLIBUTADIENO POLIMODAL".-

---

Esta invención se refiere a composiciones de caucho.

Entre los diversos polímeros nuevos desarrollados a partir de la polimerización en solución de dienos conjugados, utilizando sistemas iniciadores organometálicos, están los polímeros cis de butadieno. Las propiedades físicas de estos polímeros son tales que los hacen particularmente adecuados para cubiertas de servicio pesado y para otros artículos para los cuales la mayor parte de los cauchos sintéticos han sido hasta ahora relativamente insatisfactorios.

2 8 2 2 9 5

12



En la fabricación y tratamiento de estos polímeros -  
y, especialmente, en su envasado, transporte y almacena-  
miento, se han encontrado ciertas dificultades procedentes  
de su tendencia a fluir en frío en el estado no vulcaniza-  
do. Por ejemplo, en el caso de grietas o pinchazos en un -  
5 envase, el polímero fluye desde él, llevando a la produc-  
ción de pérdidas o contaminación, adhiriendo entre sí los  
envases, y semejantes.

Un objeto de esta invención es reducir la fluencia -  
10 en frío de estos polímeros. Un objeto más de esta inven-  
ción es proporcionar nuevas composiciones de caucho. Un ob-  
jeto más de esta invención es producir cis-polibutadieno -  
bimodal y polimodal. Un objeto más de esta invención es --  
proporcionar un método para producir estas composiciones.

15 Acompañando y formando parte de esta memoria, hay un  
dibujo que comprende dos figuras.

La figura 1 es un gráfico que muestra la relación en  
entre la fluencia con frío y el valor Mooney del polibutadie  
no formado por un 95% aproximadamente de adición cis-1,4,  
20 habiendo sido preparado cada polímero individual mediante  
un proceso de polimerización en una etapa y sin mezcla de  
ningún otro polímero. Los ingredientes totales del inicia-  
dor se cargaron a la zona de reacción antes de que ocurrie-  
ra ninguna polimerización.

25 La figura 2 muestra tres series de curvas identifica-  
das como figuras 2a, figura 2b y figura 2c, que muestran -  
los resultados de los estudios de tres productos polímeros  
mediante el método de la velocidad de sedimentación, utili-  
zando una ultracentrífuga. Estas curvas se explican en el  
30 Ejemplo III.



12 FEB 1964

282295

En términos generales, esta invención comprende nuevos productos cauchoides que contienen cis-polibutadienos bimodales y polimodales. Más específicamente, los productos comprenden (A) polibutadieno que tiene una viscosidad inherente de 0,75 a 3, formando dicho polibutadieno por 85 a 100% de adición cis-1,4, y (B) polibutadieno que tiene una viscosidad inherente de 6 a 20, siendo el peso de (B) de hasta 40% en peso del total de (A) más (B). El cis-polibutadieno identificado como componente (A) contiene, por lo general, algo de adición trans-1,4 y vinilo, siendo la limitación importante el mínimo del 85% de adición cis-1,4. Preferiblemente, el componente (B) tiene una estructura dentro de los límites del componente (A). El componente (A) y el componente (B) puede contener cada uno de ellos una mezcla de dos o más polímeros que tienen propiedades dentro de los márgenes dados. La invención comprende además métodos para preparar un producto cauchoide como éste.

Se ha encontrado ahora que se puede conseguir fácilmente una reducción sustancial en la fluencia en frío del cis-polibutadieno cauchoide, incorporándole una cantidad pequeña de polibutadieno de viscosidad inherente muy alta. En un método para obtener una composición homogénea, se mezclan soluciones de los polímeros y se recuperan los productos por medios convencionales, tales como separación con vapor, coagulación en alcohol isopropílico, o semejantes. Un método conveniente consiste en mezclar las soluciones de polímero según se obtienen del reactor. Otros métodos incluyen mezclar entre sí los polímeros sólidos, mediante amasado. Esto puede hacerse en una amasadora de dos rodillos, en un mezclador de Banbury, etc.



282295

Todavía otro método para obtener una mezcla como ésta, consiste en utilizar un proceso de polimerización en dos etapas, como se describe en la solicitud de Patente española 282.294. En ella se hace referencia a los detalles del proceso. Un ejemplo de este proceso aparece aquí en el Ejemplo III.

El polibutadieno empleado en proporción menor, tiene una viscosidad inherente de por lo menos 6, generalmente en el margen de 6 a 20 o incluso más alta, siendo preferiblemente de más de 10. Se pueden preparar composiciones -- que pueden someterse a tratamiento, y que contienen de 2 a 40% en peso de este material, pero la cantidad está generalmente en el margen de 5 a 30% en peso de la mezcla. La cantidad de este polímero utilizado, dependerá de su viscosidad inherente, de la viscosidad inherente o valor Mooney del polímero utilizado en proporción mayor, y del tipo de producto deseado.

Las composiciones de cis-polibutadieno preparadas como se ha descrito aquí, tienen valores Mooney en el margen de 10 a 70, pero, para la mayor parte de las finalidades, se prefieren los valores Mooney en el margen de 20 a 50. - (Valores ML-4).

Cuando se prepara cis-polibutadieno de contenido en cis de 85% o superior, mediante procedimientos usuales de polimerización hasta un valor Mooney de alrededor de 25, - el cis-polibutadieno tiene propiedades de tratamiento razonablemente buenas, pero tiene una excesiva tendencia a --- fluir en frío. Cuando se prepara hasta un valor Mooney más alto, la tendencia a fluir en frío no es tan grande, pero el tratamiento resulta difícil. Esta invención proporciona

2822 95 12 FEB. 1954



un medio mediante el cual pueden prepararse composiciones de valor Mooney muy bajo, las cuales tienen tendencias a fluir en frío mínimas y características de tratamiento satisfactorias.

5 El cis-polibutadieno empleado para cada uno de los componentes de las composiciones de esta invención, se puede preparar por cualquier medio adecuado variando el nivel de iniciador y las condiciones de la reacción para obtener el tipo de polímero deseado. Un procedimiento comprende --  
10 polimerizar butadieno en un diluyente hidrocarbonado, en presencia de un sistema iniciador que comprende un compuesto organoaluminico utilizado en combinación con tetrayoduro de titanio, una mezcla de tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, o una mezcla de tetracloruro de titanio y yodo. Se pueden utilizar también otros procedimientos que proporcionan polímeros de alto contenido en cis.

15 El polibutadieno que tiene viscosidad inherente alta, y que es un componente de las composiciones de esta invención, puede prepararse de muchas otras maneras. Estos métodos han sido explorados por anteriores investigadores en el campo de la polimerización. Pueden ser preparados --  
20 utilizando catalizadores de organolitio, tales como butilitio y un aducto de litio-metilnaftaleno, por ejemplo. Los polímeros producidos con catalizadores de organolitio son algo menos convenientes, debido a que el producto final no  
25 tiene un alto contenido en cis ya que se usa en cantidad menor el material de alta viscosidad inherente, se pueden considerar adecuados a estos polímeros. El uso de polibutadieno polimerizado con organolitio, tampoco reduce la capacidad de fluir en frío en un grado tan grande como lo hace  
30

282295

12



el empleo de un polímero similar que tenga un alto contenido en cis.

Los sistemas de polimerización en emulsión pueden utilizarse también para preparar el polímero de alta viscosidad inherente, siendo aquí el único criterio importante el que la polimerización debe ser controlada para que proporcione un polímero sustancialmente exento de gel.

Los nuevos productos divulgados aquí se conocen como cis-polibutadienos "bimodales" o "polimodales". Estos términos se adoptaron debido a la pluralidad de "modos" o "lomos" en la curva de distribución del peso molecular, en comparación con los productos usuales que tienen un margen de peso molecular comparativamente estrecho. Las recetas usuales de composición para preparar productos vulcanizados, se utilizan incluyendo ablandadores o plastificantes, cargas y agentes de curado. Algunas veces es conveniente mezclar el cis-polibutadieno polimodal con caucho SBR, caucho natural, y semejantes.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

20

#### EJEMPLO I

Se prepararon una serie de polímeros base, que tenían un margen de viscosidad Mooney desde aproximadamente 0,5 a 28 Mooney (ML-4 a 100°C). En esta serie, se añadió tolueno seco al recipiente de reacción, el cual se purgó con nitrógeno durante 5 minutos, cerrándolo a continuación. Seguidamente, se añadieron en este orden, butadieno, triisobutilaluminio (TIBA), iodo y tetracloruro de titanio (TCT), y el polibutadieno se polimerizó a 52°C durante 16 horas. La relación molar de los componentes del iniciador

30

282295 12F



TIBA/I<sub>2</sub>/TCT, fué de 6/1,75/1, y la cantidad utilizada es  
 taba en el margen necesario para proporcionar TCT en el  
 margen de 0,43 a 0,91 milimoles por 100 g de monómero --  
 (mcm). La polimerización se terminó mediante la adición  
 5 de una parte en peso, basada en el monómero, de 2,2'-me-  
 tileno-bis(4-metil-6-butilo terciario fenol) como solu-  
 ción al 10% en peso en un disolvente constituido por una  
 relación en volumen de 75/25 de tolueno a alcohol isopro-  
 pílico. Como disolvente para la polimerización se utili-  
 10 zaron 1100 partes de tolueno por cada 100 partes de monó-  
 mero, sobre una base en peso. En la siguiente tabla se -  
 muestran los datos de la polimerización y las propieda-  
 des de los productos:

En sa yo N <sup>o</sup>	TCT, mom	Conver sión %	Viscosidad		Microestructura, %			
			ML-4	Inherente	trans	vinilo	cis	
15	1	0.43	100	28	2.12	2.6	3.2	94.2
	2	0.60	95	12	1.62	3.8	3.2	93.0
	3	0.45	100	22	1.95	3.4	3.2	93.4
20	4	0.91	60	0.5	0.97	3.7	3.4	92.8

Se prepararon una serie de polímeros de alto peso  
 molecular, en un recipiente de reacción similar, a una  
 temperatura de 52°C. La reacción se inició con un inicia-  
 25 dor de tri-isobutilaluminio-tetraioduro de titanio. La  
 reacción se terminó mediante la adición de una solución  
 alcohólica del antioxidante utilizado arriba, siendo la  
 cantidad de antioxidante de 2% en peso, basada en la --  
 carga de monómero. La receta para la producción de es-  
 30 tos polímeros se muestra en la siguiente tabla:

282295

12



Partes en peso

	Butadieno	100
	Tolueno	1100
5	Triisobutilaluminio (TBA)	1.25 a 3.2 (0.63 a 1.62 mcm)
	Tetraioduro de titanio (TTI)	0.01 a 0.06 (0.02 a 0.12 mcm)
	Temperatura, °C	5
	Tiempo, horas	2 o 15

Se conservaron en los disolventes tanto los materia-  
 10 les de alto peso molecular como los de bajo peso molecu-  
 lar, preparándose las mezclas mediante el mezclado de can-  
 tidades predeterminadas de cada una de las soluciones. --  
 Las mezclas resultantes se agitaron a 50°C, durante 12 a  
 18 horas. Los polímeros mezclados se aislaron, vertiéndolo-  
 15 los en alcohol isopropílico, separando el polímero y se-  
 cando en una estufa de vacío a 60°C. Se prepararon mez-  
 clas, mezclando de 5 a 60% en peso de polímeros con un --  
 margen de viscosidad inherente de 6,3 a 12,7, con políme-  
 ros que tenían una viscosidad inherente en el margen de -  
 20 0,97 a 2,12. En las tablas I a IV se exponen las recetas  
 y propiedades de estos polímeros bimodales:



TABLA I

282295

Mezclas de polímero de alto peso molecular con polímero -  
de 0,5 ML-4

<u>En</u> <u>sa</u> <u>yo</u> <u>Nº</u>	<u>Peso molecular alto</u>		<u>Viscosidad de la mezcla</u>		<u>Fluencia</u> <u>en frío</u>
	<u>Viscosidad</u> <u>inherente</u>	<u>% en la</u> <u>mezcla</u>	<u>Mooney</u> <u>ML-4</u>	<u>Inherente</u>	
1	12.7	20	13	3.42	0.9
2	11.6	20	11	3.09	1.6
3	10.1	20	10	2.91	2.1
4	7.7	20	10	2.54	3.6
5	6.3	20	15	2.59	3.3
6	12.7	30	14	4.57	0.2
7	10.1	30	24	4.06	0.8
8	7.7	30	20	4.02	1.0
9	6.3	30	25	2.78	1.5
10	12.7	40	20	5.32	0.0
11	10.1	40	23	4.47	0.0
12	7.7	40	33	4.00	0.0
13	6.3	40	36	3.48	0.5
14	12.7	50	31	7.15	0.0
15	10.1	50	56	6.29	0.0
16	7.7	50	56	4.61	0.0
17	10.1	60	57	6.64	0.0
18	7.7	60	74	5.11	0.0

282295

12 FEB 1954



TABLA II

Mezclas de polímero de alto peso molecular con polímero -  
de 12 ML-4

En sa yo N <sup>o</sup>	Peso molecular alto		Viscosidad de la mezcla		Fluencia en frío
	Viscosidad inherente	% en la mezcla	Mooney ML-4	Inherente	
1	12.7	5	14	2.06	9.2
2	11.6	5	14	2.03	9.4
3	12.7	10	18	2.74	2.3
4	11.6	10	18	2.63	2.7
5	10.1	10	17	2.48	3.7
6	7.7	10	15	2.19	8.7
7	6.3	10	15	2.02	9.7
8	12.7	20	27	3.67	0.4
9	11.6	20	26	3.24	0.8
10	10.1	20	26	3.51	0.6
11	7.7	20	25	2.93	2.8
12	6.3	20	24	2.83	2.2
13	12.7	30	36	4.88	0.0
14	11.6	30	38	4.56	0.0
15	10.1	30	36	4.10	0.2
16	7.7	30	37	3.53	1.0
17	6.3	30	36	3.07	1.9
18	10.1	40	50	4.87	0.0
19	7.7	40	49	4.40	0.2
20	6.3	40	49	4.25	0.0
21	7.7	50	62	4.91	0.0
22	6.3	50	61	4.59	0.0



TABLA III 282295

Mezclas de polímero de alto peso molecular con polímero  
de 22 ML-4

<u>En</u> <u>sa</u> <u>yo</u> <u>Nº</u>	<u>Peso molecular alto</u>		<u>Viscosidad de la mezcla</u>		<u>Fluencia</u> <u>en frío</u>
	<u>Viscosidad</u> <u>inherente</u>	<u>% en la</u> <u>mezcla</u>	<u>Mooney</u> <u>ML-4</u>	<u>Inherente</u>	
1	12.7	5	27	2.41	2.6
2	11.6	5	25	2.29	2.8
3	10.1	5	25	2.27	2.8
4	12.7	10	32	3.02	0.7
5	11.6	10	30	2.96	0.7
6	10.1	10	31	2.67	1.8
7	7.7	10	33	2.53	2.5
8	6.3	10	32	2.49	2.4
9	12.7	20	51	4.50	0.3
10	11.6	20	45	3.95	0.0
11	10.1	20	47	3.58	0.0
12	7.7	20	48	3.40	0.7
13	6.3	20	46	3.00	0.8



282295

TABLA IV

Mezclas de polímero de alto peso molecular con polímero  
de 28 ML-4

5	In- sa- yo No	Peso molecular alto		Viscosidad de la mezcla		Fluencia en frío
		Viscosidad inherente	% en la mezcla	Mooney ML-4	Inherente	
	1	12.7	5	30	2.66	2.1
	2	11.6	5	28	2.54	2.6
10	3	10.1	5	29	2.46	2.4
	4	7.7	5	30	2.60	3.6
	5	6.3	5	28	2.17	3.6
	6	12.7	10	36	3.54	1.0
15	7	11.6	10	35	3.03	1.1
	8	10.1	10	35	2.80	1.5
	9	7.7	10	34	2.70	1.5
	10	6.3	10	33	2.90	1.7

20 La capacidad de fluir en frío se determinó median-  
te la extrusión del caucho a través de un orificio de --  
6,4 mm., que tenía una longitud de 2,7 mm., a la presión  
de 0,25 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 50°C. Después de --  
dejar salir caucho durante 10 minutos hasta alcanzar el  
25 régimen permanente, se mide la velocidad de extrusión, -  
registrándose el valor en miligramos por minuto.

El examen de los datos de las Tablas I a IV ilus--  
tra la reducción de la capacidad de fluir en frío obteni-  
da mediante esta invención. Aunque serían convenientes -  
30 para algunas finalidades polímeros con una capacidad de

282295

12



fluir en frío nula, se ha encontrado que estos materiales son algo difíciles de tratar a las temperaturas usuales. Por esta razón, es conveniente con frecuencia preparar un producto que tenga una pequeña capacidad de fluir en frío, por ejemplo de hasta 1,5 o 2, determinada mediante el método arriba indicado, con el fin de obtener un tratamiento mejor. En general, el tratamiento será mejorado por el aumento de la temperatura, debiéndose utilizar temperaturas más altas al reducirse la capacidad de fluir en frío.

10

EJEMPLO II

Se preparó polibutadieno que tenía un contenido en cis de 95% aproximadamente, con un iniciador de triisobutilaluminio-iodo-tetracloruro de titanio. Una parte de este material, de una viscosidad inherente de 1,47 y una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 10, tenía una capacidad de fluir en frío, en miligramos por minuto, de 58. Este material se mezcló con un polibutadieno de alto peso molecular preparado de acuerdo con la siguiente receta;

20

Partes en peso

Butadieno	100
Ciclohexano	960
Aducto de litio-metilnaftaleno	0.06 (0.4 mom)
25 Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	16

El polímero resultante tenía una viscosidad inherente de 6,3. Se mezcló en cantidades adecuadas para obtener un 10, 20 y 30% en peso en la mezcla total, siendo la capacidad de fluir en frío resultante para estas mezclas de --

30



22,4, 6,4 y 1,7, respectivamente.

282295

EJEMPLO III

5 Este ejemplo, con la figura 2, se presenta para mostrar la presencia de dos tipos de polímero en los productos de esta invención, y para demostrar que su presencia puede ser determinada definitivamente. Para este trabajo, se utilizaron tres productos polímeros.

10 El primer producto se preparó a 52°C mediante el proceso usual en una etapa, en el cual se añadieron todos los ingredientes del iniciador antes de la polimerización. La receta fue:

	<u>Partes en peso</u>
15 1,3-butadieno	100
Tolueno	1200
Triisobutilaluminio (TIBA)	0.396 (2.0 nmoles)
Tetraioduro de titanio (TIT)	0.139 (0.250 nmoles)
Tetracloruro de titanio (TCT)	0.048 (0.250 nmoles)
20 Relación molar TIBA/TIT/TCT"	8/1/1

Se cargó primeramente el tolueno, seguido por el butadieno. Se enfrió la mezcla hasta 52°C y se inició la polimerización mediante la adición de triisobutilaluminio en tolueno. Al cabo de 6 horas, la conversión era del 94%, habiéndose obtenido un producto que tenía una viscosidad inherente de 2,71.

25 El segundo producto fue una mezcla de 80/20% en peso de cis-polibutadieno de baja viscosidad inherente (1,77) y cis-polibutadieno de alta viscosidad inherente (9,5).

30 El polímero de baja viscosidad inherente se preparó

2822 95



cargando 1200 partes en peso de tolueno en un reactor, --  
que fué purgado a continuación con nitrógeno, añadiéndose  
seguidamente 100 partes en peso de 1,3-butadieno. Se in--  
trodujo una pequeña cantidad de un iniciador previamente  
5 formado de TIBA/TIT (preparado a partir de una relación -  
molar de 2/1 de TIBA/TIT), utilizándose la cantidad de --  
0,0185 milimoles, basada en el TIT. En el espacio de cin-  
co minutos se introdujeron, en el orden fijado, 2,4 mili-  
moles de TIBA, 0,79 milimoles de  $I_2$  y 0,42 milimoles de --  
10 TIT, cada uno de ellos en solución en tolueno. La polime-  
rización no empezó hasta después de haber cargado todo el  
iniciador. Después de un tiempo de reacción de 4,5 horas  
a 52°C, la conversión había alcanzado un 75%. El polímero  
tenía una viscosidad inherente de 1,77 y un valor Mooney  
15 (ML-4 a 100°C) de 12.

El iniciador previamente formado utilizado para es-  
te ensayo, se preparó mediante la agitación de una mezcla  
de 1,86 milimoles de TIT, 3,70 milimoles de TIBA y 110 ml  
de tolueno a la temperatura ambiente durante 30 minutos.  
20 Se dejó sedimentar la parte sólida y se separó el líquido  
sobrenadante. El sólido se volvió a dispersar en 100 ml -  
de tolueno, empleándose este material como carga de ini--  
ciador inicial en el ensayo precedente.

Para el polímero de alta viscosidad inherente, se -  
25 cargó un reactor con 1100 partes en peso de tolueno, pur-  
gándolo después con nitrógeno y añadiendo, en el orden fi-  
jado, 100 partes en peso de 1,3-butadieno y 0,75 milimoles  
de TIBA por cada 100 gramos de monómero, sirviendo el úl-  
timo material como limpiador del sistema. Se enfrió la --  
30 mezcla hasta 52°C, y se añadieron 0,24 milimoles por cada



282295

100 gramos de monómero de un iniciador de TIBA/TIT previamente formado (cantidad basada en el TIBA). La polimerización se realizó a 52°C durante un período de 15 horas, siendo la conversión cuantitativa. El polímero estaba exento de gel y tenía una viscosidad inherente de 9,5.

El iniciador previamente formado, empleado en el ensayo precedente, se preparó cargando 96,5 ml de n-hexano a un reactor que fue purgado, a continuación, con nitrógeno, se añadieron 1,1352 gramos de TIT (2,04 milimoles), se agitó la mezcla para dispersar el TIT, y se introdujeron 4,08 milimoles de TIBA en tolueno. Al cabo de 15 minutos de agitación a la temperatura ambiente, se dejó sedimentar el sólido, se separó la parte soluble, y se volvió a dispersar en tolueno la parte insoluble. Esta dispersión se utilizó como iniciador. Se supuso -- que todo el TIBA cargado estaba presente en esta parte.

El tercer producto fue un polímero bimodal preparado mediante el método de Naylor en dos etapas, descrito en la solicitud de patente española núm. 282.294. La receta para la primera operación, fue como sigue:

Tolueno, gramos	1100
1,3-butadieno, gramos	100
TIBA, milimoles	0,5
TIT, milimoles	0,03

Se cargó primeramente tolueno, se purgó el reactor con nitrógeno, se añadió butadieno y, seguidamente, el TIBA. La mezcla se enfrió hasta 52°C, se introdujo el TIT y se efectuó la polimerización a 52°C durante una hora y 17 minutos al cabo de cuyo tiempo la conversión había al

282295



canzado el 20,6%. El polímero estaba exento de gel y tenía una viscosidad inherente de 10,79.

A la mezcla de reacción arriba indicada, se le añadieron 3 milimoles de  $I_2$ , y 0,6 milimoles de TCT. Se dejó transcurrir la polimerización hasta un tiempo total de reacción de 22 horas (tiempo que incluye la primera operación). La conversión fue cuantitativa. El polímero estaba exento de gel y tenía una viscosidad inherente de 3,65. El valor Mooney fue 29,2 (ML-4 a 100°C).

Se analizaron soluciones de cada uno de estos productos, mediante el método de velocidad de sedimentación utilizando una ultracentrífuga. Este método se describe en "Ultracentrifugación, Diffusion, and Viscometry" por H.K. Schachman, editado en 1957 por la Academic Press Inc., siendo el material reimpresso del volumen IV de los "Methods in Enzymology". Las páginas 33, 34, 37, 38, 52-58 son las más pertinentes. Se utilizó la centrífuga Spinco Modelo E descrita en la página 37. La operación se realizó a 25°C y 42.040 r.p.m., utilizando células de 12 mm. En el sistema óptico se utilizó una placa de fase como diafragma schlieren o de trayectorias, y placas metalográficas Kodak con un filtro verde. Como se señala en la página 52 de la referencia, este método indica si hay presentes en una solución una o más especies moleculares, siempre que estas diferentes moléculas muestren variaciones en tamaño y forma moleculares.

En cada caso, se efectuó la determinación utilizando una solución del producto en hexano normal. Se tomaron impresiones a intervalos de 480 segundos y, de estas impresiones, se midió la distancia hasta el máximo o má-

2822 95<sup>12F</sup>



ximos, determinándose los coeficientes de sedimentación. Los dibujos hechos de estas impresiones, se muestran en - la figura 2.

La figura 2a se obtuvo utilizando una solución que  
 5 contenía 0,3 gramos del primer producto de caucho de este ejemplo, en hexano normal (100 ml). De la naturaleza simétrica de la curva se ve que sólo hay presente substancialmente una especie molecular. Los datos se muestran en la tabla siguiente, siendo  $x$  la distancia en centímetros des  
 10 de el eje de rotación.

TABLA V

	<u>Ensayo número</u>	<u>Tiempo, segundos</u>	<u>x, centímetros</u>
15	1	480	6.061
	2	960	6.146
	3	1440	6.230
	4	1920	6.320
	5	2400	6.417

20 Coeficiente de sedimentación: 14,98

La figura 2b se obtuvo utilizando una solución que contenía 0,5 gramos del segundo producto de caucho de este ejemplo, en 100 ml de hexano normal, habiéndose preparado el polímero bimodal por mezclando en solución. Hay -  
 25 presentes dos especies diferentes de polímero, lo que se indica por dos lomos o desigualdades en la curva. Los datos se muestran en la tabla siguiente, no indicándose las distancias de las últimas tres veces para el polímero de alta viscosidad inherente, debido a que el máximo no está  
 30 bien definido.



TABLA VI

282295

<u>Ensayo número</u>	<u>Tiempo, segundos</u>	<u>x (máximo que se mueve lentamente)</u>	<u>x (máximo que se mueve rápidamente)</u>
1	480	6.111	6.261
2	960	6.179	6.415
3	1440	6.237	-
4	1920	6.306	-
5	2400	6.384	-

Sedimentación (coeficientes):

rápido (polímero de alta viscosidad inherente) 22,9

lento (polímero de baja viscosidad inherente) 11,8

Se obtuvo la figura 2c utilizando una solución que contenía 0,3425 gramos del tercer producto de caucho de este ejemplo en 100 ml del hexano normal, habiendo sido preparado el polímero bimodal mediante polimerización en dos etapas. Hay presentes dos diferentes especies de polímero, lo que se indica mediante dos claros lomos o desigualdades en la curva. Los datos se muestran en la siguiente tabla:

TABLA VII

<u>Ensayo número</u>	<u>Tiempo, segundos</u>	<u>x (máximo que se mueve lentamente)</u>	<u>x (máximo que se mueve rápidamente)</u>
1	480	6.088	6.151
2	960	6.125	6.260
3	1440	6.172	6.370
4	1920	6.214	6.476
5	2400	6.254	6.579

Coefficientes de sedimentación:

rápido (polímero de alta viscosidad inherente) 18,71

lento (polímero de baja viscosidad inherente) 6,795

2 8 2 2 9 5 1 2 F



La figura 1 del dibujo que acompaña a esta solicitud está basada en los datos obtenidos a partir de gran número de determinaciones de la capacidad de fluir en frío, relacionada con la viscosidad Mooney del cis-polibutadieno que  
5 contiene aproximadamente 95% de adición cis-1,4. La relación entre la capacidad de fluir en frío y la viscosidad, no es grandemente afectada por los cambios de contenido en cis en el margen de 85 a 100%. Cada uno de los polímeros -  
10 utilizados para preparar esta curva, se preparó en un proceso en una etapa en el que se cargaron todos los ingredientes del iniciador, antes de que tuviera lugar la polimerización. Con este gráfico es posible comparar la mejora obtenida al operar de acuerdo con esta invención, y las --  
15 propiedades del material sin mezclar. En el margen de viscosidad Mooney deseado, la capacidad de fluir en frío es - muy alta. Mediante esta invención se obtienen productos del margen de viscosidad Mooney deseado, que tienen una capacidad de fluir en frío muy baja o nula. .

Para la determinación de la viscosidad inherente, se  
20 colocó una décima de gramo de polímero en una jaula de alambre hecha con una tela metálica de malla 80, colocándose la jaula en 100 ml de tolueno contenidos en un matraz - de 115 mililitros, de boca ancha. Después de permanecer el polímero en contacto con el disolvente, durante 24 horas a  
25 la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), se sacó la jaula y se filtró la solución para eliminar cualesquiera - partículas sólidas presentes. La solución resultante se hizo pasar a través de un viscosímetro de tipo Medalia, so--  
30 portado en un baño a temperatura de 25°C. El viscosímetro se calibró previamente con tolueno. La viscosidad relativa

282295

12 FEB 1954



es la relación de la viscosidad de la solución de polímero con respecto a la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la muestra original.

5            Para determinar la cantidad de adición de los diversos tipos, se pueden disolver los polímeros en disulfuro de carbono para formar una solución que tiene 25 g de polímero por litro de solución. Seguidamente, se determina el espectro infrarrojo de una tal solución (% de transmisión)  
10           en un espectrómetro infrarrojo comercial.

El tanto por ciento de insaturación total presente como trans 1,4, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades concordantes:  $\epsilon = \frac{E}{tc}$  donde:

15            $\epsilon$  = coeficiente de extinción (litros-moles<sup>-1</sup>-centímetros<sup>-1</sup>); E = extinción (log I<sub>0</sub>/I); t=longitud de huella (centímetros); y c = concentración (moles de doble enlace/Litro). La extinción se determina en la banda de las 10,35 micras, y el coeficiente de extinción utilizado es de 146 (litros-moles<sup>-1</sup>-centímetros<sup>-1</sup>).

20           El tanto por ciento de insaturación total presente-- como 1,2 (o vinilo), se calcula de acuerdo con la ecuación arriba indicada, utilizando la banda de las 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litros-moles<sup>-1</sup>-centímetros<sup>-1</sup>).

25           El tanto por ciento de insaturación total presente como cis 1,4, se obtiene restando la trans 1,4 y la 1,2 - (vinilo) determinadas de acuerdo con los métodos arriba indicados a partir de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C<sub>4</sub> del polímero.

30           La presencia de los polímeros de diferente viscosi--



2822 95

dad inherente puede ser determinada mediante fraccionamiento de una muestra de los mismos sin vulcanizar. Por ejemplo, se disuelven 10 gramos del polímero en 1 litro de tolueno y se coloca esta solución en un embudo de decantación de 2 litros, colocado en un baño de temperatura constante mantenido a 25°C. Mientras se agita la solución, se añade un no disolvente, prefiriéndose metanol e isopropanol, hasta que la mezcla se vuelve turbia. Para esta primera precipitación pueden ser necesarios tanto como 250 mililitros de alcohol. Seguidamente, debe calentarse la mezcla de tal manera que todo el polímero se disuelva, lo que se pone en evidencia porque la solución se vuelve transparente. A continuación, se debe dejar la mezcla en el baño a 25°C, durante 12 a 24 horas, de tal manera que se pueda obtener el equilibrio. El polímero precipitado forma un líquido viscoso en el fondo del embudo, y se retira de éste. Este líquido se seca durante por lo menos 3 horas en una estufa de vacío a 80°C. Mediante la adición de una cantidad de alcohol mucho más pequeña, siendo suficiente por lo general 1 o 2 ml, se obtienen fracciones subsiguientes. Por lo general, es conveniente añadir un antioxidante a cada fracción. Seguidamente, se puede determinar la viscosidad inherente de cada fracción, disolviéndola de nuevo en tolueno. El resultado de este procedimiento de fraccionamiento, demostrará la existencia de una pluralidad de tipos de polímero en los productos de esta invención. Generalmente, 10 fracciones producirán suficientes puntos para mostrar una curva que indica estas dos fracciones, aunque se pueden tomar 20 fracciones o más. Además, se puede medir el índice de refracción de una o más fracciones, o pueden reunirse varias

2822 95

12



fracciones y medir su índice de refracción, para definir el peso molecular o distribución de viscosidad inherente de una manera más completa. Mediante este procedimiento, es también posible determinar las cantidades de cada tipo de polímero presente.

Como se pueden efectuar muchas posibles realizaciones de esta invención sin apartarse de su objeto, debe entenderse que todo lo expuesto aquí ha de ser interpretado como ilustrativo, y no como que limita indebidamente la invención.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, bajo el número 153.357,-- con fecha 20 de Noviembre de 1961, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### NOTA

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:

1ª. - Mejoras introducidas en la producción de cispolibutadieno polimodal.

2ª. - Mejoras según el punto 1, que comprenden cispolibutadieno-bimodal que tiene una parte sustancial con una viscosidad inherente en la gama de 0,75 a 3 y una parte sustancial con una viscosidad inherente en la gama de 6 a 20.

3ª. - Mejoras según los puntos 1 o 2, que comprende

12 F



## 2 8 2 2 9 5

mezclar de 2 a 40 partes en peso de un polibutadieno de alta viscosidad inherente con 98 a 60 partes en peso de un cis-polibutadieno de baja viscosidad inherente, eligiéndose las cantidades para dar un total de 100 partes.

5           42. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores según las cuales el polibutadieno con una viscosidad inherente de 0,75 a 3 está formado por 85 a 100% de adición cis-1,4.

10           52. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, que comprenden preparar una primera solución de un polibutadieno de alta viscosidad inherente, preparar una segunda solución de un cis-polibutadieno de baja viscosidad inherente, mezclar dichas soluciones primera y segunda para producir una tercera solución, estando dicho  
15           polímero de alta viscosidad inherente en dicha tercera solución en una cantidad de 2 a 40% del peso total de dichos polímeros de alta y baja viscosidad inherente y recuperar la mezcla polímera de dicha tercera solución.

20           62. - Mejoras introducidas en la producción de cis-polibutadieno polimodal.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.



282295

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

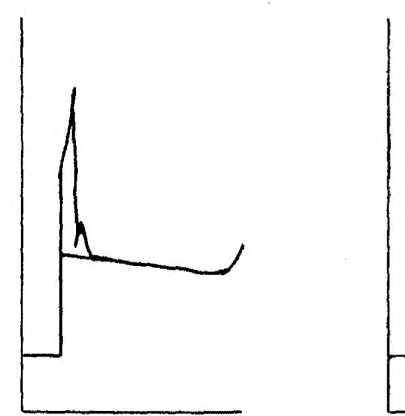
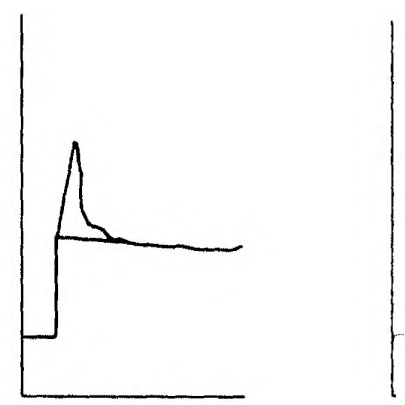
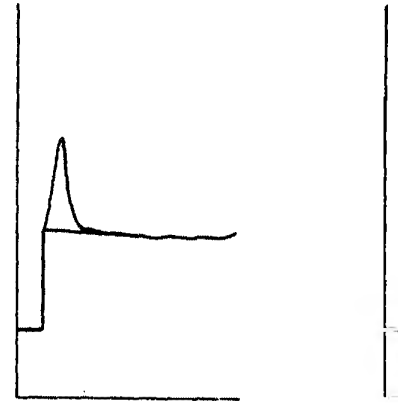
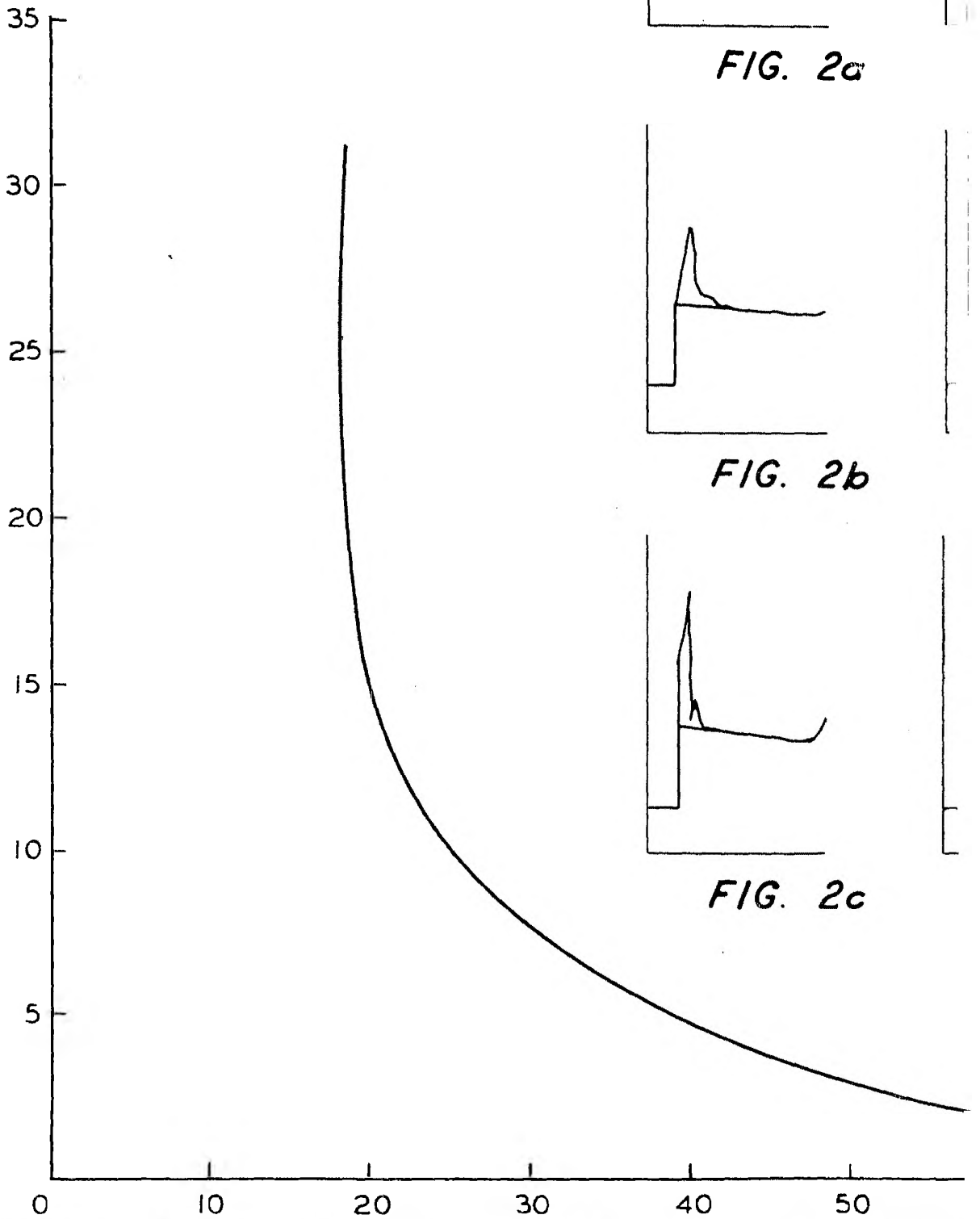
Madrid, 12 FEB. 1963

P.A.

Avenida de Elizabeth  
Por Fidei

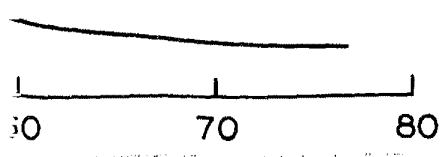
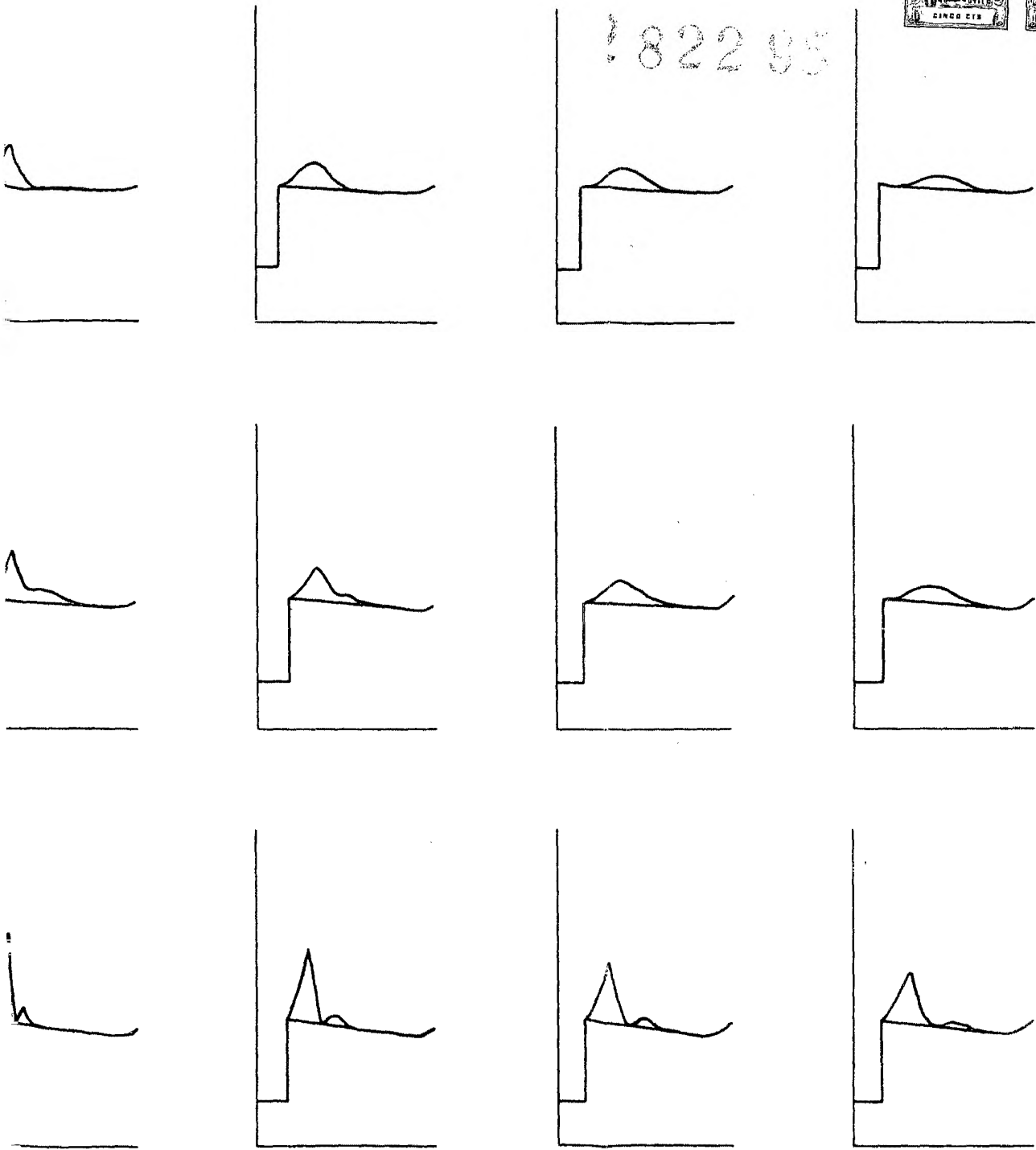
282235

FIG. 1





182295



*[Handwritten signature]*