

4 JUL 1963



287154

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 18 de Abril de 1963, con el núm. 287.154

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"MERCADO DE TERMINAR LA POLIMERIZACION DEL BUTADIENO"

Este invento se refiere a un método para termi-
nar la polimerización de butadieno inactivando un catali-
zador organometálico. En otro aspecto, se refiere a un
método para rebajar la tendencia del butadieno al flujo
5 frío mediante el uso de un tipo especial de agente inacti-
vador de catalizador. Otro aspecto más de este invento se
refiere a un método para inactivar una polimerización de
butadieno de tal manera que el producto resultante tenga
mejor color. En otro aspecto adicional, el invento se re-
10 fiere al polímero mejorado que resulta de este método de



terminación de la polimerización.

En los últimos años, se han realizado grandes progresos en la producción de polímeros cauchoides, originados muchos de éstos en el descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos para la polimerización de materiales monómeros tales como butadieno. Un producto de cualidades superiores recientemente desarrollado es un polibutadieno que contiene un porcentaje elevado, por ejemplo 85 % o más, de configuración cis-1,4. Este es un polímero cauchoides muy adecuado para la fabricación de neumáticos de tareas fuertes y muchos artículos para los que el caucho corriente ha resultado hasta ahora insatisfactorio. La comercialización de este producto de propiedades superiores se ha demorado hasta cierto punto a causa de dificultades que se han presentado para su empaquetado, transporte y almacenaje, derivadas del hecho de que el polibutadieno que contiene una elevada proporción de cis tiene tendencia al flujo frío en estado no vulcanizado. Por ejemplo, si se producen agrietamientos o picaduras en el embalaje que se emplea para guardar el polímero, el polímero fluirá del embalaje con la correspondiente pérdida o contaminación del producto, o se producirán adhesiones mutuas entre varios embalajes. Se presenta, además, otro problema con este polímero, cuando se intenta extruir una composición empleando recetas corrientes. Las velocidades de extrusión tienden a ser bajas y los bordes del producto extruído son ásperos. Generalmente no se presentan problemas de elaboración de este tipo con los polímeros de butadieno/estireno corrientes de viscosidad Mooney comparable.

Hemos descubierto ahora que pueden aminorarse sus

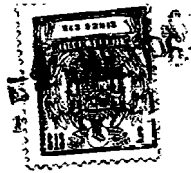
287154



5 tancialmente los problemas de flujo frío de cis-polibuta-
dieno, y mejorar considerablemente la trabajabilidad del
polímero y, frecuentemente, también el color, inactivando
la reacción de polimerización con un compuesto oxirano o
un anhídrido. Pueden obtenerse fácilmente polímeros cau-
choides de cis-polibutadieno que tengan valores Mooney
comprendidos entre 10 y 60, aproximadamente (ML-4 a 100 °
C.) de acuerdo con este método y sin que se presenten pro-
blemas graves en el manejo y en la elaboración. Pueden
10 utilizarse compuestos mono-epoxi y poli-epoxi (los oxira-
nos) y mono-anhídridos y poli-anhídridos, así como com-
puestos que contengan a la vez grupos epoxi y anhídrido.

En la polimerización de butadieno en presencia
de catalizador organometálico, la reacción se termina nor-
malmente o se inactiva cuando la conversión ha alcanzado
15 el nivel deseado por adición a la mezcla de polimeriza-
ción de un agente inactivador del catalizador. Entre los
compuestos que se han utilizado con este fin figuran sus-
tancias tales como agua, alcoholes y ácido resínico. Aun
20 cuando estos materiales son inactivadores efectivos, los
productos resultantes son todos prácticamente iguales en
lo que se refiere a flujo frío, color y trabajabilidad.
Por tanto, ha resultado sorprendente encontrar que los
oxiranos y los anhídridos eran no solamente inactivadores
25 efectivos sino que realizaban además otras funciones muy
importantes en el mejoramiento de las propiedades del po-
límero recuperado. Además de los mejoramientos en el flu-
jo frío y en la trabajabilidad, los productos en cuestión
suelen ser de color más claro. Se conservan las propieda-
des valiosas que son características de los vulcanidos de
30

287154



cis-polibutadieno.

5 El presente invento proporciona un método para
terminar la polimerización de butadieno cuando se realiza
en presencia de un catalizador organometálico. El catali-
zador puede contener un organometal y un componente que
contenga yodo. Este método puede producir polibutadieno
con elevada proporción de cis, con una tendencia sustan-
cialmente reducida por parte de este polímero al flujo
frío. El polímero en cuestión puede tener color y traba-
10 jabilidad mejorados.

El procedimiento de nuestro invento puede aplicar
se de modo general a la polimerización de butadieno que
se realiza en presencia de un sistema catalítico que abar-
ca un organometal y yodo presente en estado libre o en un
15 compuesto. El método es particularmente aplicable a siste-
mas que producen polímeros de butadieno que tienen un ele-
vado porcentaje de configuración cis-1,4, ya que son es-
tos polímeros los que tienen propiedades notables cuando
están vulcanizados pero están sometidos a flujo frío en
estado no vulcanizado. Al hacer alusión a cis-polibutadie-
20 no, se hace referencia a los polímeros que contienen por
lo menos 85% de adición cis-1,4, por ejemplo entre 85 y
98 % o más. Pueden prepararse polímeros de este tipo po-
limerizando 1,3-butadieno con cualquiera de un gran núme-
25 ro de sistemas catalíticos estereoespecíficos diferentes.

Es preferible poner en práctica nuestro invento
con un catalizador seleccionado del grupo constituido
por: (1) un catalizador que comprende un compuesto orga-
nometálico que tiene la fórmula R^mM , donde R^m es alcoholo,
30 cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo, alcoholocicloal



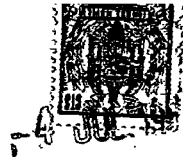
cohilo, arilcicloalcohilo o cicloalcoholalcohilo, M es
aluminio, mercurio, cinc, berilio, cadmio, magnesio, so-
dio o potasio, y m es igual a la valencia del metal M ,
y tetrayoduro de titanio, (2) un catalizador que compren-
5 de un compuesto organometálico que tiene la fórmula $R^n M^n$,
donde R^n es un radical orgánico según se ha definido arri-
ba, M^n es aluminio, magnesio, plomo, sodio o potasio, y n
es igual a la valencia del metal M^n , tetracloruro de tita-
nio y tetrayoduro de titanio, (3) un catalizador que com-
10 prende un compuesto organometálico que tiene la fórmula
 $R^n Al_3$ ó $R^n Mg_2$, donde R^n es un radical orgánico según se
ha definido arriba, un compuesto que tiene la fórmula
 TiX_a , donde X es cloro o bromo y a es un entero de 2 a 4,
inclusive, y yodo elemental, (4) un catalizador que com-
15 prende un compuesto organometálico que tiene la fórmula
 $R^n M^x$, donde R^n es un radical orgánico según se ha defini-
do arriba, M^x es aluminio, galio, indio o talio, y x es
igual a la valencia del metal M^x , un haluro de titanio
que tiene la fórmula TiX_4 , donde X es cloro o bromo, y un
20 haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^{i+b} I_b$, donde
 M^{i+b} es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, ta-
lio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio,
arsénico y bismuto, y b es un entero de 2 a 5 inclusive,
y (5) un catalizador que comprende un compuesto orgánico
25 que tiene la fórmula $R^n M^x$, donde R^n , M^x y x tienen la mis-
ma significación dada arriba, tetrayoduro de titanio, y
un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M^{iv} X_c$, donde M^{iv}
es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo,
fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, X es cloro o bro-
30 mo y c es un entero de 2 a 5, inclusive. Los radicales R^n



de las fórmulas arriba mencionadas contienen preferible-
mente hasta 20 átomos de carbono, inclusive.

Los siguientes son ejemplos de sistemas catalíti-
cos preferidos que pueden emplearse para polimerizar 1,3-
5 butadieno para pasar a un cis-1,4-polibutadieno: trisobu-
tilaluminio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio y
tetrayoduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro
de titanio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio, te-
tracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; distilcinc
10 y tetrayoduro de titanio; dibutilmercurio y tetrayoduro de
titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y
yodo; trietilaluminio, tetrabromuro de titanio y yodo;
n-amilsodio y tetrayoduro de titanio; fenilsodio y tetra-
yoduro de titanio; n-butilpotasio y tetrayoduro de tita-
nio; fenilpotasio y tetrayoduro de titanio; n-amilsodio,
15 tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trife-
nilaluminio y tetrayoduro de titanio; trifenilaluminio,
tetrayoduro de titanio y tetracloruro de titanio; trife-
nilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tri-alfa-naf-
20 tilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo; tribencilalu-
minio, tetrabromuro de titanio y yodo; difenilcinc y te-
trayoduro de titanio; di-2-tolilmercurio y tetrayoduro de
titanio; triciclohexilaluminio, tetracloruro de titanio y
tetrayoduro de titanio; etilciclopentilcinc y tetrayoduro
25 de titanio; tri(3-isobutilciclohexil)aluminio y tetrayodu-
ro de titanio; tetraetil-plomo, tetracloruro de titanio y
tetrayoduro de titanio; tridimetilfenilplomo, tetracloru-
ro de titanio y tetrayoduro de titanio; difenilmagnesio y
tetrayoduro de titanio; di-n-propilmagnesio, tetracloruro
30 de titanio y tetrayoduro de titanio; dimetilmagnesio, te-

287154



5 tracloruro de titanio y yodo; difenilmagnesio, tetrabromu
ro de titanio y yodo; metiletilmagnesio y tetrayoduro de
titanio; dibutilberilio y tetrayoduro de titanio; dietil-
cadmio y tetrayoduro de titanio; diisopropilcadmio y te-
trayoduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de
10 titanio y triyoduro de antimonio; triisobutilaluminio, te-
tracloruro de titanio y triyoduro de aluminio; triisobuti-
laluminio, tetrabromuro de titanio y triyoduro de aluminio;
trietilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de
fósforo; tri-n-dodecilaluminio, tetracloruro de titanio y
tetrayoduro de estaño; trietilgalio, tetrabromuro de tita-
nio y triyoduro de aluminio; tri-n-butilaluminio, tetraclo-
ruro de titanio y triyoduro de antimonio; triciclopentila-
luminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de silicio;
15 trifenilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de
galio; triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetra-
cloruro de estaño; triisobutilaluminio, tetrayoduro de ti-
tanio y tricloruro de antimonio; triisobutilaluminio, te-
trayoduro de titanio y tricloruro de aluminio; triisobuti-
20 laluminio, tetrayoduro de titanio y tetrabromuro de esta-
ño; trietilgalio, tetrayoduro de titanio y tribromuro de
aluminio; trietilaluminio, tetrayoduro de titanio y tri-
cloruro de arsénico; y tribencilaluminio, tetrayoduro de
titanio y tetracloruro de germanio.

25 El procedimiento de polimerización para preparar
cis- polibutadieno se realiza en presencia de un diluyen-
te hidrocarbonado que no perjudica al sistema catalítico.
Entre los ejemplos de diluyentes adecuados están los hi-
drocarburos aromáticos, parafínicos, y cicloparafínicos,
30 sobreentendiéndose que pueden emplearse también mezclas



de estas sustancias. Entre los ejemplos específicos de diluyentes hidrocarbonados pueden citarse: benceno, tolueno, n-butano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y análogos.

5. Frecuentemente se prefiere emplear como diluyente los hidrocarburos aromáticos.

La cantidad de catalizador empleada para la preparación del producto cis-polibutadieno puede variar dentro de límites bastantes amplios. La cantidad del organometal empleada en la composición catalítica está comprendida generalmente entre los límites de 1,0 y 20 moles por mol del componente que contiene halógeno, p. ej. un haluro metálico con o sin un segundo haluro metálico o yodo elemental. Sin embargo, una relación molar preferida es entre 15 2,5:1 y 12:1 del compuesto organometálico al componente que contiene halógeno. Cuando se emplea un catalizador que contiene un compuesto organometálico y más de un haluro metálico, p. ej. tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, tetracloruro o tetrabromuro de titanio y yoduro de aluminio o tetrayoduro de titanio y cloruro de aluminio, la relación molar del cloruro o bromuro al yoduro está comprendida generalmente entre los límites de 0,05:1 y 5:1, siendo la relación molar del cloruro o bromuro, de otro metal diferente del titanio, a tetrayoduro de titanio, de 0,5:1, por lo menos. Con un sistema catalítico que comprenda un compuesto organometálico, un cloruro o bromuro de titanio y yodo elemental, la relación molar de haluro de titanio a yodo está comprendida general entre los límites de 10:1 y 0,25:1, preferiblemente 3:1 y 0,25:1. 25 La concentración de la composición catalítica total, es de 30



5
cir, componente organometálico y componente que contiene halógeno, está comprendida generalmente entre los límites de 0,01 y 10 % en peso, preferiblemente entre los límites de 0,01 y 5 % en peso, basado en la cantidad total de 1,3-butadieno cargada en el sistema reactor.

10 El procedimiento para la preparación de cis-polibutadieno puede realizarse a temperaturas que varían dentro de límites bastantes amplios, es decir, desde -73 a 121^o C. Generalmente, se prefiere operar a una temperatura comprendida entre los límites de -34 y 71 ^o C. La reacción de polimerización puede realizarse bajo presión autógena o a cualquier presión conveniente que baste para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en fase líquida. La presión, pues, dependerá del diluyente que se emplee en cada caso particular y de la temperatura a que se realice la polimerización. Sin embargo, si se desea, pueden emplearse presiones mayores, obteniéndose estas presiones por algún método adecuado tal como la creación de presión en el reactor con un gas que sea inerte con respecto a la reacción de polimerización.

15 Se conocen varios materiales que son perjudiciales para el catalizador empleado en la preparación del cis-polibutadieno. Entre estos materiales están el dióxido de carbono, el oxígeno y el agua. Por consiguiente, 25 suele ser conveniente liberar al butadieno y al diluyente de estos materiales, así como de otros que puedan tener tendencia a inactivar el catalizador. Además, es conveniente eliminar el aire y la humedad de la vasija de reacción en la que ha de realizarse la polimerización. Después de completada la reacción de polimerización, se tra- 30



ta la mezcla de reacción para inactivar el catalizador y recuperar el polímero cauchoide. De acuerdo con nuestro invento, el catalizador se inactiva añadiendo a la mezcla de reacción un compuesto oxirano o un anhídrido. Puede em-
5 plearse cualquier clase de compuesto oxirano, con tal que contenga por lo menos un grupo $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \end{matrix}$ por molécula. Se prefiere que el resto de la molécula sea hidrocarburo o un compuesto constituido únicamente por carbono, oxígeno e hidrógeno. Aunque frecuentemente se prefieren líquidos,
10 porque se añaden fácilmente y se dispersan totalmente por la mezcla de reacción, pueden emplearse también sólidos. Entre los ejemplos de tales compuestos están: óxido de etileno, óxido de propileno, glicidaldehído, polibutadienos epoxidados, ácidos grasos epoxidados o ésteres grasos, ta-
15 les como aceites vegetales o análogos. Como se ha indicado arriba, puede haber presente oxígeno en la molécula en otra forma distinta de la de grupos epoxi. Por ejemplo, el oxígeno puede estar presente también en un enlace éter, un grupo carboxi, un grupo aldehído, un grupo cetónico o
20 en un enlace éster. En el comercio pueden encontrarse com-
puestos adecuados de este tipo.

Los anhídridos que pueden emplearse en este proce-
dimiento son los mono-anhídridos y los poli-anhídridos, tal como anhídrido acético, anhídrido esteárico, anhídri-
25 do succínico, anhídrido benzoico, anhídrido ftálico, dian-
hídrido pirromelítico, o polianhídridos tal como los que se forman por la polimerización de estireno con anhídrido maleico y análogos. Para que sea conveniente, cualquier anhídrido que se emplee tiene que contener uno o más gru-
30 pos.



5 y el resto de la molécula puede ser hidrocarburo o estar
constituido por carbono, oxígeno e hidrógeno según se ha
descrito arriba al tratar de los compuestos oxirano.

Igualmente, los anhídridos pueden ser lo mismo líquidos
que sólidos.

10 La cantidad de inactivador empleada está compren-
dida generalmente entre los límites de 0,1 y 1 parte en
peso por 100 partes de caucho y preferiblemente entre
0,15 y 0,6, partes, aproximadamente, por 100 partes de
caucho. Después de haber añadido el inactivador al final
de la polimerización, se recupera el polímero por métodos
15 corrientes, por ejemplo, arrastre con vapor, coagulación
con alcohol, etc.

Para ilustrar más las ventajas de nuestro invento,
se presentan los siguientes ejemplos. Las condiciones y
proporciones de estos ejemplos son únicamente típicas pero
20 no limitan indebidamente nuestro invento.

EJEMPLO I

Se hicieron varias series de ensayos para la poli-
25 merización de butadieno en los que se emplearon diferen-
tes concentraciones de iniciador y diferentes inactivadores
de polimerización. La receta de polimerización fue como
sigue:

1,3-butadieno, partes en peso	100
Tolueno, partes en peso	1.100
30 Triisobutilaluminio (TBA), mhm ⁽¹⁾	Variable

287154



Yodo(I ₂), mhm ⁽¹⁾	Variable
Tetracloruro de titanio(TTC), mhm ⁽¹⁾	Variable
Temperatura grados C.	5
Tiempo, horas.	16
5 Conversión, %	97-100

(1) Milimoles por 100 partes de monómero.

10 Primero se cargó tolueno, se purgó el reactor con
nitrógeno, se añadió butadieno y luego triisobutilalumi-
nio, yodo y tetracloruro de titanio en el orden que se ci-
tan. Al terminar el período de reacción, se inactivó un
ensayo de cada serie con alcohol isopropílico y se empleó
como control. En los otros ensayos se emplearon materia-
15 les diferentes como inactivadores. Después de inactivar,
se coagulaban los polímeros con alcohol isopropílico, se
separaban, se agregaba sobre el polímero húmedo 0,5 par-
tes en peso por 100 partes de caucho, de un antioxidante,
bien sea 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol) o
4,4'-metileno-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), y se secaban
20 los productos. En la Tabla I se da un resumen de los en-
sayos. (Los espacios en blanco indican que no se hicieron
pruebas):

287154

TABLA I

Ensayo Nº	TBA/T2 /TTC mhm	Inactivador tipo	%c	Anti-oxi- dante (1)	Colgr del polimero(2)	Viscosi- dad inhe- rente	Mooney(MI-4 a 100°C)	Flujo frío (mg./min.)
1	1.5/0.53/0.3	Alcohol isopropílico	exceso	B	4	---	---	2.3
2	1.5/0.53/0.3	Epoxol 9-5(3)	0,3	B	0	---	56	0,9
3	2.2/0.65/0.37	alc.isopropílico	exceso	A	5	2.32	37	4.3
4	2.2/0.65/0.37	Oxiron 2002(4)	0,5	A	0	2.89	42	1.9
5	2.2/0.65/0.37	Epoxol 7-4(5)	0,5	A	1	2.39	39	2.7
6	2.2/0.65/0.37	Oxido de propileno	0,5	A	2	2.73	41	1.5
7	2.2/0.65/0.37	Alc. isopropílico	exceso	A	5	2.32	37.6	6.5
8	2.2/0.65/0.37	SMA 1000(6)	0,4	A	5	2.39	42.4	2.7
9	2.3/0.68/0.39	Alc.isopropílico	exceso	A	5	2.25	35	4.4
10	2.3/0.68/0.39	Oxido de etileno	0,2	A	3	2.34	45	2.5
11	2.3/0.68/0.39	Alc.isopropílico	exceso	A	5	2.31	40	4.0
12	2.3/0.68/0.39	Glicidaldehido	0,3	A	6	2.45	46	1.6



287154

TABLE I (Continuación)

Ensayo No.	TBA/I ₂ / TTC mm	Inactivador tipo	p/c	Antioxi- dante (1)	Color del polímero(2)	Viscosi- dad in- herente	Mooney(ML-4 a 100°C)	Flujo frío (mg./min.)
13	2,3/0,68/0,39	Alo. isopropílico	exceso	B	4	2.29	36	5.5
14	2,3/0,68/0,39	Oxiron 2000(4)	0.2	B	0	2.39	41	1.9
15	2,3/0,68/0,39	Oxiron 2000(4)	0.3	B	0	---	39	2.4
16	2,3/0,68/0,39	Oxiron 2000(4)	0.5	B	0	---	40	2.3
17	2,3/0,68/0,39	Alo. isopropílico	exceso	B	4	2.23	33	4.8
18	2,3/0,68/0,39	Epoxol 7-4(5)	0.2	B	1	2.32	36	3.5
19	2,3/0,68/0,39	Epoxol 7-4(5)	0.3	B	1	2.34	36	3.1
20	2,3/0,68/0,39	Epoxol 7-4(5)	0.5	B	1	2.37	37	3.3
21	2,3/0,68/0,39	Alo. isopropílico	exceso	B	4	2.34	37	5.1
22	2,3/0,68/0,39	óxido de propileno	0.2	B	1	2.35	41	1.8
23	2,3/0,68/0,39	óxido de propileno	0.3	B	1	2.39	42	2.1
24	2,3/0,68/0,39	óxido de propileno	0.5	B	1	2.32	41	1.9
25	2,5/0,73/0,41	Alo. isopropílico	exceso	A	5	2.57	48	2.7
26	2,5/0,73/0,41	Oxiron 2001(4)	0.43	A	0	2.46	44	1.9



(Notas al pie para la Tabla I)

(1) Se emplearon dos antioxidantes:

A = 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol)

B = 4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butilfenol)

- (2) Los números designan la clasificación del color, representando el número 5 el color de una muestra de control normal es decir, amarillo oscuro o embar, obtenida al inactivar una polimerización con alcohol isopropílico, agua o ácido resínico. Los números más bajos indican menos color, indicándose con 0 que el polímero era prácticamente incoloro.
- (3) Producto de Swift and Co. Un aceite vegetal poliepoxiado, con una viscosidad a 25°C. de 8,8 poises, un peso específico de 1,020, un contenido de epoxi de 9,0 por ciento (oxígeno oxiránico), índice de saponificación de 176 (máximo), y un color Gardner menor de 1. Promedios de más de 5 grupos epoxi por molécula
- (4) Oxiron 2000, 2001 y 2002, polibutadienos epoxidados líquidos productos de Food Machinery and Chemical Corp.

287154



	<u>Oxiron 2000</u>	<u>Oxiron 2001</u>	<u>Oxiron 2002</u>
Aspecto	líquido embarrino	líquido amarillo claro	líquido amarillo claro
Viscosidad, poises a 25a C	1.800	160	15
Contenido de epoxi, % (oxígeno oxiránico)	9,0	11,0	6,9
Equivalente epoxi ‡	177	145	232

‡ Número de gramos de resina que contienen 1 gramo mol de epóxido

- (5) Producto de Swift and Co. Aceite de soja epoxidado, con un promedio de más de 4 grupos epoxi por molécula y que tiene una viscosidad a 25a C. de 3,7 poises, un contenido de epoxi de 7% (oxígeno oxiránico), índice de saponificación de 180 (máximo) y un color Gardner menor de 1.
- (6) Copolímero de estireno-anhidrido maleico con 8 unidades de repetición de estireno y anhídrido maleico. Producto de Texas Butadiene and Chemical Co.

287154





5
En este ejemplo y en los ejemplos siguientes, el flujo frío se midió extruyendo el caucho a través de un orificio de 0,63 cm. a una presión de 0,24 kg./cm². y a una temperatura de 50^o C. Después de dejar 10 minutos hasta alcanzar un estado permanente, se midió la velocidad de extrusión y se registraron los valores en miligramos por minuto.

10
Estos datos muestran que, en todos los casos, resulta una disminución notable en el flujo frío cuando se emplean los inactivadores del invento. Todos los productos tenían un color más claro, excepto los obtenidos cuando los inactivadores eran glicidaldehído y el copolímero estireno-anhídrido maleico (SMA 1.000).

15 EJEMPLO II

Se polimerizó butadieno empleando la receta del Ejemplo I con las cantidades de triisobutilaluminio, yodo y tetracloruro de titanio de 2,2; 0,65; y 0,037 mhm., respectivamente. La polimerización se efectuó a 5^o C. durante 20 5 horas y la conversión fue de 94 %. La reacción se inactivó con Oxiron 2.000 y el polímero se recuperó lo mismo que en el ejemplo precedente, incorporándose 0,5 p.c. de antioxidante en el polímero húmedo. El producto tenía una viscosidad inherente de 2,43, un contenido de 25 cis de 94,9 %, un contenido de trans de 3,2 % y un contenido vinílico de 1,9 %.

30 Se evaluaron en una receta de composición para su superficie de rodadura el polímero precedente y un cis-poli-butadieno comercial que tenía aproximadamente 95 % de contenido cis preparado con el mismo tipo de sistema inicia-



5
•
•
dor e inactivado con ácido resínico. Las composiciones se mezclaron en un Banbury Midget a 121^o C. y 45 rpm. en un ciclo de 8 minutos. Se añadieron caucho, negro de humo y producto químicos (excepto vulcanizantes) al tiempo 0 y el Philrich 5 a los 2 minutos. Se obtuvieron las propiedades del polímero bruto, los datos de elaboración y las propiedades físicas de los vulcanizados. En la Tabla II se resumen los resultados.

10 TABLA II

Polímero inactivado con:
Oxiron 2000 Ac.resínico

Recetas de composición, partes en peso

	Polímero	100	100
15	Negro de humo de alta abrasión	50	50
	Oxido de cinc	3	3
	Acido esteárico	1	1
	Flexamine (1)	1	1
	Resina 731 D (2)	5	5
20	Philrich 5 (3)	5	5
	Azufre	1.75	1.75
	NOBS especial (4)	1.0	1.05

Propiedades del polímero bruto

25	ML-4 a 100 ^o C.	43	46.5
	Flujo frío, mg./min.	2.5	3.6



Materiales preparados

MS-I 1/2 a 100° C.	37.0	49.5
Chamuscado a 138° C. min.	15.6	12.0
Extrusión a 121° C.		
cm./min.	98,5	110,7
gr./min.	100,0	105,5
Clasificación (molde Garvey)	114	6

Propiedades físicas, vulcanización durante 30 minutos a 153° C.

\checkmark x 10 ⁴ , moles /cc.	2,01	2,13
Módulo 300 %, kg./cm ²	90,3	88,9
Resistencia a la tracción, kg/cm ² .	174,3	170,1
Elongación, %	450	450
Resistencia a la tracción, max, 93°C., kg./cm ² .	97,7	82,9
Δ T, ° C.	26,6	25,3
Resiliencia, %	74,2	75,9
Dureza Shore A	60,5	61,5

- (1) Mezcla física conteniendo 65 % de un producto de reacción complejo diarilamina-cetona y 35 % de N,N'-difenil-p-fenilenodiamina.
- (2) Colofonia pálida desproporcionada estable al calor y a la luz.
- (3) Aceite aromático.
- (4) N-oxidietileno-2-benzotiazilsulfenamida.

El polímero inactivado con polibutadieno epoxidado tenía flujo frío menor y mejores propiedades de elaboración que el polímero inactivado con ácido resínico. Las propiedades



dades de los vulcanizados eran análogas.

EJEMPLO III

5
Se polimerizó butadieno según se ha descrito en el Ejemplo II, a excepción de que el tiempo de reacción fue 16 horas y la conversión fue de 98%. La reacción se inactivó con óxido de propileno, añadiéndose antioxidante lo mismo que en el Ejemplo anterior. El producto tenía una viscosidad inherente de 2,48; un contenido de cis de 10 94,2 %; un contenido de trans de 2,7 %, y un contenido de vinilo de 3,1 %.

15 Este polímero se evaluó en la misma receta de composición de superficie de rodadura empleada para el cis-polibutadieno comercial del Ejemplo II. Al mismo tiempo, para comparar, se evaluó una muestra de polímero comercial del mismo tipo de la empleada en el Ejemplo II. Los resultados se resumen en la Tabla III:

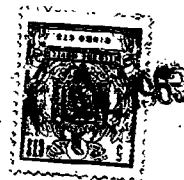


TABLA III

Polímero inactivado con:

Oxido de propileno Ac.resínico

Propiedades del polímero bruto

5	MI-4 a 100° C.	42,8	45
	Flujo frío, mg./min.	1,9	3,6

Materiales preparados

	MS-1 1/2 a 100° C.	31,5	42,5
10	Chamuscado a 138° C.	26,4	16,7
	Extrusión a 121° C.		
	cm/min.	95,2	113,0
	gr./min.	98,0	109,0
	Clasificación (Molde Garvey)	9	5

15

Propiedades físicas, vulcanización durante 30 minutos a 153° C.

	$\sqrt{} \times 10^4$, moles/cc.	1,98	1,95
	Módulo 300 %, kg./cm ² .	82,6	79,0
20	Resistencia a la tracción, kg/cm ² .	164,5	187,9
	Elongación, %	470	505
	Resistencia a la tracción, max,		
	93° C, kg./cm ² .	92,7	99,4
	ΔT , ° C.	24,3	23,8
25	Resiliencia, %	78,7	79,7
	Dureza Shore A	59,5	60,0

30

El polímero inactivado con óxido de propileno tenía flujo frío menor y aspecto de extrusión mejor que el polímero inactivado con ácido resínico. La mayoría de las



propiedades de los vulcanizados eran análogas.

Se determinó la microestructura de los distintos cis-polibutadienos mencionado en los ejemplos disolviendo una muestra del polímero en disulfuro de carbono de manera que se formase una solución que tenía 25 gramos de polímero por litro de solución. Luego se determinó el espectro infrarrojo de la solución (transmisión %) en un espectrofotómetro infrarrojo comercial.

Se calculó el tanto por ciento de la insaturación total presente como trans 1,4- de acuerdo con la ecuación siguiente y las unidades consistentes $\epsilon = \frac{E}{tc}$, donde ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹) E = extinción (log. I₀/I); t= longitud de trayectoria (centímetros); y c= concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda 10,35 micrones y el coeficiente de extinción fue 146 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

Se calculó el tanto por ciento de la insaturación total presente como 1,2- (o vinílica) de acuerdo con la ecuación anterior, empleando la banda de 11,0 micrones y coeficiente de extinción de 209 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

El tanto por ciento de la insaturación total presente como cis 1,4- se obtuvo restando la insaturación trans 1,4 y la 1,2 (vinílica), determinada de acuerdo con el procedimiento anterior, de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C₄ en el polímero.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Junio de

287154



1962, bajo el número 201.283, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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:

1.- El método de terminar la polimerización del butadieno en presencia de un sistema catalizador organometálico que contiene yodo en estado libre o combinado, que se caracteriza por añadirle a la mezcla de reacción un material elegido de entre el grupo consistente en compuestos de oxirano y anhídridos orgánicos.

2.- El método del punto 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de oxirano es un compuesto de carbono, oxígeno e hidrógeno.

3.- El método del punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho material se utiliza en una proporción de 0,1 a 1 parte en peso por cada 100 partes de polímero.

4.- El método de cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el sistema catalizador se forma mezclando un compuesto organometálico con un haluro de titanio.

5.- El método de cualquiera de los puntos preceden

287154



por cada 100 partes de polímero.

14.- Método de terminar la polimerización del butadieno.

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

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

Madrid, - 4 JUL 1963

~~Alberto de Euzkadi~~
~~Por Falso~~
[Handwritten signature]

287154

G.D.S.