

24 AGO. 1963



288846

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 8 de Junio de 1963, con el número 288.846

en

ESPAÑA

por DIEZ años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO EN BLOQUE"

Este invento se refiere a polímeros de bloque y a su preparación. En un aspecto, se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos polímeros de bloque de ciertos dienos conjugados con hidrocarburos aromáticos vinyl-sustituídos.

5

Es sabido que pueden prepararse varios tipos de polímeros partiendo de materiales monómeros diferentes, dependiendo generalmente el tipo particular que se forme del procedimiento seguido al poner en contacto los materiales en la zona de polimerización. Por ejemplo, pueden

10



prepararse copolímeros tal como copolímero butadieno-estireno, por reacción simultánea de los monómeros copolimerizables. También se pueden preparar polímeros que se conocen corrientemente con el nombre de polímeros de injerto. Los polímeros de injerto resultan de la unión de un comonomero con un polímero ya formado en puntos arbitrarios a lo largo de la cadena polimera. Otro tipo más de polímero puede obtenerse cuando se sigue un procedimiento denominado de polimerización en bloque. Los polímeros, que se suelen denominar polímeros de bloque, se forman polimerizando un monómero sobre el extremo de un polímero, introduciendo el monómero de tal manera que prácticamente la totalidad de las moléculas correaccionantes entren en la cadena polimera en dicho punto. El método particular empleado para la preparación de los polímeros ejerce gran influencia sobre las propiedades del producto obtenido. Así, pues, los copolímeros, los polímeros de injerto y los polímeros de bloque se diferencian mucho en sus propiedades, a pesar de que el peso % de cada uno de los materiales monómeros contenidos en el polímero puede ser igual en todos los casos.

Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo procedimiento para preparar polímeros de bloque de dienos conjugados seleccionados con hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos. Otro objeto del invento es proporcionar un sistema catalítico para uso en la preparación de polímeros de bloque.

Otros objetos y ventajas del invento se comprenderán evidentemente por los expertos en esta técnica de estudiar la descripción adjunta y el dibujo, en el que las



figuras 1 y 2 son curvas obtenidas representando datos de tiempo-conversión y conversión de estireno combinado.

De acuerdo con el presente invento se proporciona un polímero de bloque que comprende un copolímero de (A) 1,3-butadieno, isopreno o piperileno y (B) un hidrocarburo aromático vinil-sustituído y un homopolímero de un hidrocarburo aromático vinil-sustituído.

El presente invento proporciona también un procedimiento para preparar un polímero de bloque que comprende poner en contacto una mezcla de (A) 1,3-butadieno, isopreno o piperileno y (B) un hidrocarburo aromático vinil-sustituído bajo condiciones de polimerización con un catalizador que tiene la fórmula RLi donde R se selecciona entre radicales alcohilo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcarilo, alcohilcicloalcohilo y cicloalcoholalcohilo, realizándose dicho contacto en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, parafinas y cicloparafinas.

En la práctica del invento se observa que los monómeros polimerizables se cargan simultáneamente en la zona de polimerización. Este procedimiento se diferencia de los procedimientos corrientes para la formación de polímeros de bloque en que se introduce una carga monómera en la zona de polimerización únicamente después de que la carga precedente se ha polimerizado o se ha eliminado cualquier porción que haya podido quedar sin polimerizar. Como resultado, se pueden eliminar las operaciones de carga intermitente que corrientemente se emplean en la preparación de polímeros de bloque trabajando de acuerdo con el presente invento. El descubrimiento de que pueden producirse los



clohexil-litio, 4-butilciclohexil-litio, y 4-ciclohexilbutil-litio.

Son dienos conjugados que se emplean en la preparación de los polímeros de bloque de este invento: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), y 1,3-pentadieno (piperileno). Los hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos que pueden emplearse en la práctica de este invento pueden ser cualquiera de los hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos. Se sobreentenderá que un compuesto que tenga un sustituyente sobre el átomo de carbono alfa, por ejemplo, alfa-metilestireno, no es aplicable a la práctica del presente invento. Como ejemplos de hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos que pueden utilizarse ventajosamente figuran estireno, divinilbenceno, 3-viniltolueno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y 3-metilestireno.

Como se ha dicho anteriormente, el procedimiento de este invento se realiza en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, parafinas y cicloparafinas. Los hidrocarburos preferidos de estos tipos son los que contienen de 3 a 12 átomos de carbono inclusive. Ejemplos de diluyentes que pueden emplearse son: propano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno y naftaleno. Se sobreentenderá que pueden emplearse en el procedimiento mezclas de dos o más de estos hidrocarburos.

El procedimiento de polimerización de este invento puede realizarse a una temperatura comprendida entre los límites de -20 y 150° C. Sin embargo, se prefiere poner en práctica el procedimiento a una temperatura compren



24

5 dida entre -10 y 80 ° C. La reacción de polimerización puede realizarse bajo presiones autógenas. Generalmente, conviene trabajar a presiones suficientes para mantener los monómeros sustancialmente en fase líquida. Así, pues, la presión dependerá de los materiales particulares que se estén polimerizando, del diluyente empleado, y de la temperatura a que se verifique la polimerización. Sin embargo, si se desea, pueden emplearse presiones mayores, obteniéndose estas presiones por cualquier método conveniente, tal como produciendo presión en el reactor con un gas que sea inerte respecto a la reacción de polimerización.

10 La cantidad de catalizador que se emplea en la preparación de polímeros de bloque de este invento puede variar dentro de amplios límites. En general, se emplean en el procedimiento, por lo menos, 0,05 partes en peso del compuesto organo-lítico por 100 partes en peso de los monómeros totales que se quieren polimerizar. El límite superior para la cantidad del compuesto organo-lítico a emplear depende principalmente de la viscosidad inherente deseada del polímero resultante de la polimerización. La viscosidad inherente del polímero producido disminuye al aumentar la cantidad del compuesto organo-lítico. Un nivel de catalizador preferido es el comprendido entre 0,1 y 2 partes en peso de organo-litio por 100 partes en peso de monómeros totales cargados en la zona de polimerización.

25 El procedimiento de este invento se realiza preferiblemente como procedimiento discontinuo, cargando el dieno conjugado y el hidrocarburo aromático vinil-sustituido en un reactor que contiene el catalizador organo-líti-

28846



24

co y el diluyente. Los materiales monómeros se introducen en el reactor simultáneamente en cualquier proporción deseada dependiendo del producto que se quiera obtener. El procedimiento de este invento puede realizarse también de modo semi-continuo, introduciendo cargas adicionales de los monómeros en el reactor después de que se han polimerizado las cargas iniciales. Cuando se utiliza un procedimiento discontinuo, el tiempo para la reacción puede subir hasta 24 horas o más, aunque, generalmente, es menor de 24 horas.

De varios materiales, se sabe que son destructivos para el catalizador organo-lítico de este invento. Entre estos materiales figuras el dióxido de carbono, el oxígeno y el agua. Por tanto, es muy conveniente que los monómeros estén libres de estos materiales, así como de otros que tiendan a inactivar el catalizador. Puede emplearse cualquier otro medio conocido para eliminar dichos contaminantes. Igualmente, es preferible que el diluyente empleado en el procedimiento esté prácticamente libre de impurezas tales como agua y oxígeno. A este respecto, conviene eliminar el aire y la humedad de la vasija de reacción en la que se está realizando la polimerización. Aunque se prefiere realizar la polimerización en medio anhidro o prácticamente anhidro, debe sobreentenderse que puede tolerarse algo de agua en la mezcla de reacción. Sin embargo, la cantidad de agua que puede tolerarse en la mezcla es insuficiente para inactivar por completo el catalizador.

Después de que la polimerización se ha realizado hasta el grado deseado, puede desactivarse el cataliza-

288846



5 dor remanente añadiendo una sustancia tal como alcohol
 etílico o alcohol isopropílico. Generalmente, se prefiere
 añadir sólo una cantidad del material desactivante catalí-
 co que sea suficiente para desactivar el catalizador sin
10 originar la precipitación del polímero disuelto. Se ha en-
 contrado también que conviene añadir un antioxidante, tal
 como fenil-beta-naftilemina, a la solución polímera antes
 de precipitar el polímero. Después de haber añadido el
 agente desactivante catalítico y el antioxidante, puede
15 precipitarse el polímero presente en la solución añadien-
 do un exceso de una sustancia tal como alcohol etílico o
 alcohol isopropílico. Sin embargo, se comprenderá que la
 desactivación del catalizador y la precipitación del polí-
 mero pueden hacerse en una única operación. El polímero
 precipitado puede separarse después por filtración, decan-
 tación, etc. Para purificar más el polímero, puede redi-
 solver en un disolvente adecuado el polímero separado y
 precipitarse otra vez añadiendo un alcohol. Posteriormente,
20 se extrae de nuevo el plímero mediante medios de separa-
 ción adecuados, según se ha indicado antes, y se seca. En
 esta operación de purificación para redissolver el políme-
 ro, puede emplearse cualquier disolvente hidrocarbonado
 adecuado, tal como los mencionados anteriormente. En to-
 dos los casos, el diluyente y el alcohol pueden separarse,
25 por ejemplo, por destilación fraccionada, y utilizarse
 otra vez en el sistema. Como se ha dicho antes, está com-
 prendida dentro del alcance del invento la utilización de
 un antioxidante en el procedimiento con el fin de evitar
 la oxidación del polímero. El antioxidante puede añadirse
30 a la mezcla de reacción antes de la precipitación del po-

288846



límero, a la solución de polímero redisolto, o al diluyen
te en el que se ha de redissolver posteriormente el políme
ro.

5 Los polímeros de bloque producidos de acuerdo con
este invento pueden componerse por cualquiera de los méto
dos conocidos tales como los que se han venido empleando
hasta ahora para componer caucho natural. Análogamente, al
componer los polímeros de este invento pueden emplearse
10 aceleradores de la vulcanización, agentes de refuerzo, y
cargas, tales como los que se han empleado en el caucho
natural.

Puede tenerse una idea más completa del invento
con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos,
que, sin embargo, no deben considerarse limitativos del
15 invento.

EJEMPLO I

Se realizó una serie de ensayos en los que se pre
pararon homopolímeros de 1,3-butadieno y estireno y polí
20 meros de bloque de butadieno y estireno empleando n-butil
-litio como catalizador de polimerización.

Las soluciones de n-butil-litio empleadas en es
tos ensayos se prepararon de la manera siguiente. Un ma
traz de 1.000 mililitros, de 3 bocas, provisto de refrige
25 rante de reflujo, un embudo de gota con un brazo lateral
para salida de gas, y un agitador de alta velocidad, se
barrió con nitrógeno prepurificado y se cargó con 200 mi
lilitros de éter de petróleo seco, libre de olefina, y
3,8 gramos de alambre de litio que se había cortado en tro
30 zos de 0,5 centímetros, aproximadamente. Después se cone



tó el embudo de gota y se cargó una solución de 23 gramos de 1-clorobutano en 100 mililitros de éter de petróleo en el embudo de gota. Se puso en marcha el agitador y se le hizo funcionar a gran velocidad, después de lo cual se añadió la solución de clorobutano, sin enfriar, a una velocidad tal que se mantuviera un reflujo suave. Una vez terminada la adición, se continuó agitando durante 1-2 horas después de lo cual la mezcla se dejó en reposo durante la noche. Luego se pasó el contenido del matraz a un recipiente mediante un dispositivo de aspiración adecuado a través de tubo de acero inoxidable de 0,31 cm. Se centrifugó después el recipiente y la solución de n-butil-lítico sobrenadante se hizo pasar cuidadosamente a presión a una vasija seca, llena con nitrógeno. El análisis indicó que la solución era aproximadamente 0,47 molar con respecto a n-butil-lítico.

Los ensayos de polimerización se realizaron en botellas de bebidas de 19,8 centilitros y 34 centilitros que se cargaron previamente con la cantidad apropiada de diluyente de reacción secado. Se dispersó nitrógeno prepurificado a través de un tubo de vidrio fritado y se hizo burbujear por el diluyente a la velocidad de 3 litros por minuto durante 3-20 minutos. Para cargas de monómero de 10-20 gramos, las botellas se taparon primero con juntas de caucho y tapas metálicas, y se introdujeron las cargas de monómero y compuesto organo-lítico, en este orden, por medio de una jeringa. Las cargas de monómero mayores se pesaban dentro antes de tapar. Las botellas cargadas se agitaban luego en baños de temperatura constante durante el tiempo de polimerización requerido.



Para terminar la polimerización, se añadían de 50 a 100 mililitros de una solución bencénica o toluénica conteniendo aproximadamente 5 % en peso de alcohol isopropílico y 2 % en peso de fenil-beta-naftilamina. La amina se añadió para que sirviera como antioxidante. En los ensayos, 1, 2, 3, 12, 13 y 14, en los que se obtuvo un polímero de peso molecular bajo, fue necesario recuperar el polímero separando el monómero que no había reaccionado y el diluyente del polímero por destilación. En estos ensayos, se determinó la conversión por el material que no destilaba a 70 ° C. y 1 mm. de presión absoluta de mercurio. En los ensayos 4 a 11 y 15 a 20, el polímero tenía un peso molecular suficientemente alto para poderse extraer por precipitación. Así, pues, en estos últimos ensayos, después de terminada la polimerización, se precipitó el polímero cauchoides añadiendo un exceso de alcohol isopropílico, después de lo cual se secaba el polímero en una estufa de vacío.

Las recetas de polimerización empleadas en estos ensayos fueron como sigue:

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C[†]</u>
1,3-butadieno	100	0	75
Estireno	0	100	25
Ciclohexano	390	390	390
n-Butil-lítio	0,32	0,32	0,32
Temperatura, ° C.	50	50	50
Tiempo, horas.	Variable	Variable	Variable

† En estos ensayos, el butadieno y el estireno se carga



ron en las botellas al empezar el ensayo.

Los resultados en los ensayos se dan a continuación en la Tabla I.

TABLA I

Nº de ensayo	Receta	Tiempo de reacción, horas	Conversión, %	Viscosidad inherente	Índice de refracción a 25º C.	Contenido de estireno, peso %
1	A	0,25	20	-	-	-
2	A	0,50	52	-	-	-
3	A	0,75	69	-	-	-
4	A	1,4	74	-	-	-
5	A	1,5	89	0,29	-	-
6	A	2,0	93	0,56	-	-
7	A	3,5	96	0,60	-	-
8	B	0,25	96	-	-	-
9	B	0,50	96	-	-	-
10	B	1,0	100	-	-	-
11	B	3,0	100	0,32	-	-
12	C	0,25	20	-	-	-
13	C	0,50	35	-	-	-
14	C	0,75	57	-	-	-
15	C	1,0	67	0,42	1,5211	4,0
16	C	1,5	76	-	1,5218	5,0
17	C	2,0	78	0,45	1,5220	5,0
18	C	2,5	79	-	1,5229	6,5
19	C	3,0	79	0,52	1,5249	9,0
20	C	3,5	97	0,49	1,5330	20,5

NOTA: Los guiones de esta tabla indican que no se midió la propiedad en cuestión.

24



131 846



Examinando los datos de la Tabla I, se ve que sólo se polimerizó una pequeña proporción del estireno hasta después de que se había polimerizado todo el butadieno. Por tanto, el bloque copolímero que se había formado inicialmente en la polimerización contenía solamente una pequeña cantidad de estireno. Esto puede comprenderse más fácilmente examinando las figuras 1 y 2 que son gráficos de los datos de tiempo-conversión y estireno combinado indicados en la Tabla I. Como se ve en la figura 1, la velocidad de polimerización de estireno solo fue mucho más rápida que la de butadieno solo. Sin embargo, la polimerización de una carga mixta de butadieno y estireno fue mucho más lenta que la polimerización de cualquiera de estos monómeros sólo. Haciendo referencia a la figura 1, en los ensayos de polímero de bloque, se ve en la curva de tiempo-conversión, que hubo una polimerización inicial rápida hasta que se había alcanzado aproximadamente 70 % de conversión. Al llegar a este punto, el aumento en el tiempo de polimerización sólo daba pequeños aumentos en la conversión, como se ve por la parte horizontal de la curva. Sin embargo, esta parte horizontal fue seguida de velocidades bruscamente incrementadas de polimerización a medida que continuaba el tiempo de polimerización. Como se ve por la figura 2, los polímeros obtenidos en conversiones de hasta 70 % contenían desde 2 a 4 %, aproximadamente, de estireno, lo cual indica una velocidad pequeña pero constante de copolimerización de estireno. Sin embargo, a conversiones correspondientes a puntos sucesivos sobre la parte horizontal de la curva tiempo-conversión, la cantidad de estireno incorporado aumentó bruscamente. En gene-



ral, la incorporación de estireno aumentó desde 5 a 7 %, aproximadamente a conversión de 80 %, aproximadamente, hasta 25 %, aproximadamente, a conversión de 100 %.

EJEMPLO II

Se realizó una serie de ensayos en los que se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo I. En estos ensayos se emplearon las siguientes recetas:

	Partes en peso		
	A	B	C [†]
1,3-Butadieno	100	0	75
Estireno	0	100	25
Ciclohexano	780	780	780
n-Butil-litio	0,26	0,26	0,26
Temperatura, °C.	50	50	50
Tiempo, horas.	Variable	Variable	Variable

† En estos ensayos, el butadieno y el estireno se cargaron en la botella al empezar el ensayo.

En estos ensayos, excepto cuanto se indica al pie de la Tabla II, los polímeros se extrajeron añadiendo un exceso de alcohol isopropílico según se describe en el Ejemplo I. Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la Tabla II. Los guiones de esta Tabla indican que no se midió la propiedad en cuestión.

288846

TABLA II

No del ensayo	Recetas	Tiempo de reacción, horas	Conversión, %	Viscosidad inherente	Índice de refracción a 25° C.	Contenido de estireno, peso %.
21	A	0,25	11 +	0,36	-	-
22	A	0,50	41 +	0,72	-	-
23	A	0,75	44	0,61	-	-
24	A	1,0	62	0,76	-	-
25	A	1,5	83	0,91	-	-
26	A	2,0	92	0,99	-	-
27	A	2,5	96	1,23	-	-
28	A	3,0	100	1,18	1,5183	-
29	B	0,5	50	-	-	-
30	B	0,75	96	-	-	-
31	B	1,0	100	0,45	-	-
32	C	0,25	25 +	0,11	-	-
33	C	0,5	34 +	0,46	-	-
34	C	0,75	13	0,57	-	-
35	C	1,0	40	0,68	1,5205	3,5
36	C	1,5	62	0,86	1,5208	4,0
37	C	2,0	71	1,09	1,5218	5,0
38	C	2,5	77	-	-	-
39	C	3,0	76	1,23	1,5233	7,0
40	C	3,5	79	-	-	-
41	C	4,0	82	0,96	1,5251	9,5
42	C	1,0	42	0,73	1,5201	3,0
43	C	2,0	77	0,73	1,5222	5,5
44	C	3,0	70	0,74	1,5207	3,5
45	C	4,0	77	0,91	1,5226	6,0
46	C	5,0	100	0,88	1,5358	24,5
47	C	6,0	99	0,95	1,5362	25,0



222846



4 La conversión en este ensayo se determinó separando el solvente y monómero que había quedado sin reaccionar mediante destilación a 1-2 mm. de mercurio, presión absoluta, y 60-71 ° C. En los otros ensayos, la conversión se determinó coagulando el polímero en alcohol isopropílico.

EJEMPLO III

Se realizó un ensayo siguiendo el procedimiento de los ejemplos anteriores, a excepción de que se empleó benceno como diluyente de polimerización. En este ensayo se empleó la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
1,3-Butadieno	75
Estireno	25
Benceno	440
n-Butil-litio	0,22
Temperatura, ° C.	50
Tiempo, horas.	5

En este ensayo, la conversión fue 98 %, y el polímero, que se había extraído por coagulación, tenía una viscosidad inherente de 0,68 y no contenía gel. Luego se fraccionó el polímero por extracción con disolvente y se determinó la insaturación y el índice de refracción en las fracciones. Los resultados de estos ensayos se dan a continuación en la Tabla III.

288846



TABLA III

Fracción	Peso original, %	Insaturación, %	Ind. refracción, a 25 ° C.	Estireno combinado, peso % †
Original	100	70,7	1,5366	25,5
1	15	71,2	1,5358	24,5
2	18	70,4	1,5361	25,0
3	20	70,4	1,5368	25,8
4	30	71,1	1,5369	26,0

† Los valores de estireno combinado se obtuvieron a partir de un gráfico de índices de refracción a 25 ° C. en función del contenido de estireno. Los dos puntos de referencia eran índices de refracción promedios de polímero butadieno-estireno (75-25) y homopolímero de butadieno.

288846



Los datos anteriores demuestran claramente que los polímeros de bloque de este invento son polímeros homogéneos.

EJEMPLO IV

5 Se realizó un ensayo en el que se preparó un polímero de bloque de butadieno y estireno siguiendo el procedimiento del Ejemplo I. En este ensayo, se empleó la siguiente receta de polimerización:

	<u>Partes en peso</u>
10 Butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	390
n-Butil-litio	0,16 (2,5 milimoles)
15 Temperatura, ° C.	50 ° C.

La conversión en este ensayo fue 100 % y el producto era un polímero claro con una viscosidad inherente de 0,99 y que no contenía gel. El índice de refracción del polímero fue 1,5365 a 25 ° C., valor que indica un contenido de estireno combinado de 25,5 %.

20 El polímero preparado de este modo se sometió luego a un procedimiento de oxidación que destruyó las moléculas polímeras que contenían insaturación (polibutadieno). Este método de oxidación se basa en el principio de que las moléculas polímeras que contienen enlaces etilénicos, cuando están disueltas en p-diclorobenceno y tolueno, pueden romperse en fragmentos por reacción con hidróperóxido de butilo terciario catalizada con tetróxido de osmio. Las moléculas polímeras o fragmentos moleculares saturados, tal como poliestireno o las unidades polis-



217

tireno de los polímeros de bloque que no contienen enlaces etilénicos permanecen sin unir. Los fragmentos pequeños, (aldehidos de peso molecular bajo) y los fragmentos de polistireno de peso molecular bajo procedentes del bloque copolímero son solubles en etanol, mientras que el polistireno de alto peso molecular no atacado procedente del bloque homopolímero estireno es insoluble en etanol. Por tanto, puede conseguirse una separación del polistireno de alto peso molecular que constituye el bloque homopolímero del polímero de bloque.

Se cortaron en piezas pequeñas aproximadamente 0,5 gramos del polímero preparado como se ha descrito arriba, se pesaron con una precisión de un miligramo y se cargaron en un matraz de 125 ml. Luego se cargaron en el matraz 40-50 gramos de p-diclorobenceno, y se calentó el contenido del matraz a 130 ° C. Se mantuvo el matraz a esta temperatura hasta que se disolvió el polímero presente. Luego se enfrió la solución a 80-90 ° C., y se añadieron 8,4 ml. de una solución acuosa de hidroperóxido de butilo terciario al 71,3 % en peso. Después se agregó al contenido del matraz un mililitro de tetróxido de osmio 0,003 molar en tolueno, y se calentó la solución resultante a 110-115 ° C. durante 10 minutos. Después se enfrió la solución a 50-60 ° C., después de lo cual se añadieron 20 ml. de tolueno y la solución se agregó lentamente sobre 250 ml. de etanol que contenía unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado. El polistireno coaguló de la solución, recuperándose este polímero y secándose después. El polistireno representaba 17,2 % en peso de la muestra original.

288846



Los datos anteriores indican que el polímero de bloque de este invento es un polímero que contiene dos bloques. El primer bloque es un copolímero butadieno-estireno que contiene una pequeña cantidad de estireno, mientras que el segundo bloque es un homopolímero de estireno. La porción de bloque butadieno-estireno del polímero de bloque contiene generalmente menos de 10 % en peso de estireno.

EJEMPLO V

Se realizaron dos series de ensayos en los que se cargaron mezclas de isopreno y estireno en una vasija de polimerización y se polimerizaron mediante iniciación con n-butil-litio. Estos ensayos se realizaron de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I. La receta de polimerización empleada en estos ensayos fue la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	75
Estireno	25
Ciclohexano	780
n-Butil-litio	0,26 (4 milimoles)
Temperatura, ° C.	50 ° C.
Tiempo, minutos.	Variable

Los resultados de estos ensayos se dan a continuación en la Tabla IV. Se observa que, en la primera serie de ensayos (54-62), la conversión varió desde 12 a 100 %, mientras que, en la segunda serie de ensayo (63-73), la conversión varió desde 15 a 100 %. Las rayas de la Tabla indican que no se midió la propiedad en cuestión.

TABLA IV

Ensayo nº.	Tiempo, minutos	Conversión, %	Viscosidad inherente	Indice de refracción a 25 ° C.	Estireno combinado, peso %.
54	15	12 +	No medida	1,5210	3,0
55	30	17	0,75	1,5219	4,0
56	45	54	1,00	1,5231	6,0
57	60	65	1,07	1,5241	7,0
58	75	76	0,77	1,5251	8,5
59	90	81	0,84	1,5261	10,0
60	120	90	1,01	1,5310	17,0
61	150	99	0,97	1,5355	23,5
62	180	100	1,00	1,5362	24,5
63	30	15	-	1,5210	3,0
64	40	46	-	1,5229	5,5
65	50	62	-	1,5235	6,5
66	60	74	-	1,5247	8,0
67	75	81	-	1,5257	9,5
68	90	82	-	1,5263	10,5
69	105	86	-	1,5268	11,0
70	120	89	-	1,5281	13,0
71	135	98	-	1,5358	24,0
72	165	100	1,06	1,5358	24,0
73	180	100	-	1,5366	25,0

+ En este ensayo, la conversión se determinó separando disolvente y monómero que no había reaccionado por destilación a 1-2 mm. de mercurio, presión absoluta y 60-71 ° C. La conversión, en los otros ensayos, se determinó coagulando el polímero en alcohol isopropílico. (Véase Ejemplo I).

288846



24



Los datos que se dan en la Tabla IV indican que los polímeros producidos son moléculas que contienen dos bloques, uno que es un copolímero isopreno-estireno, y el otro un homopolímero de estireno.

5

EJEMPLO VI

Se polimerizó una mezcla isopreno-estireno iniciando la polimerización con n-butil-litio. La receta para este ensayo fue como sigue:

10

	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	75
Estireno	25
Ciclohexano	390
n-Butil-litio	0,26 (4 milimoles)
Temperatura, ° C.	50 ° C.
Tiempo, horas.	16

15

20

25

Este ensayo de polimerización dio un polímero de 0,78 de viscosidad inherente a conversión 100 %. El índice de refracción de este polímero fue 1,5374, indicando un contenido de estireno combinado de 26 %. (Este último valor para contenido de estireno combinado está en exceso de 25 %, debido a la presencia de impurezas que influyen en el índice de refracción). Cuando se sometió al procedimiento de oxidación descrito en el Ejemplo anterior, se recuperó homopolímero de estireno que alcanzó 18,5 % en peso del polímero de bloque.

EJEMPLO VII

30

Se realizaron dos series de ensayos en los que se



siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En estos ensayos se empleó la siguiente receta de polimerización:

		<u>Partes en peso</u>
5	1,3-Butadieno	50
	Estireno	50
	Ciclohexano	780
	n-Butil-litio	0,194
	Temperatura, ° C.	50
10	Tiempo, horas.	Variable

Los resultados de estos ensayos se dan a continuación en la Tabla V. Se observará que, en la primera serie de ensayos (75-81), la conversión varía de 13 a 97 %, mientras que, en la segunda serie de ensayos (82-88), la conversión varía de 55 a 86 %.

TABLA V

Ensayo nº.	Tiempo, horas	Conversión, %	Índice de refracción a 25 ° C.	Estireno combinado, peso %
75	0,50	13	1,5212	5
76	1,0	30	1,5228	7
77	1,5	33	1,5233	7,5
78	1,75	43	1,5241	9
79	2,0	44	1,5241	9
80	2,25	54	1,5257	9,5
81	4,0	97	1,5512	46
82	2,5	55	1,5261	11,5
83	2,75	56	1,5270	13
84	3,0	57	1,5274	13,5
85	3,25	57	1,5272	13
86	3,5	58	1,5283	14,5
87	3,75	60	1,5293	16
88	4,0	86	1,5483	42

* En estos ensayos, la conversión se determinó coagulando el polímero en alcohol isopropílico.

288846





EJEMPLO VIII

Se realizó un ensayo en el que se cargaron butadieno y estireno en una vasija de polimerización y se polimerizaron mediante iniciación con n-butil-litio. El butadieno y el estireno se cargaron en la vasija conteniendo disolvente, después de lo cual se añadió el catalizador. La receta empleada en este ensayo fue como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	780
n-Butil-litio	0,18 (2,75 milimoles)
Temperatura, ° C.	50 ° C.
Tiempo, horas	17

Los resultados de este ensayo se dan a continuación en la Tabla VI.

TABLA VI

20	Conversión, %	100
	Viscosidad Mooney, ML-4	48
	Viscosidad inherente	0,94
	Índice de refracción a 25 ° C.	1,5360
	Estireno combinado, %	24,5
25	Insaturación por análisis infrarrojo, %	
	cis	30
	trans	39
	vinílica	6
30	El polímero de bloque, preparado como se ha descrito	

288846



to arriba, y una muestra de butadieno-estireno preparada por un procedimiento de polimerización en emulsión típico, se convirtieron en materiales de caucho compuestos de acuerdo con las siguientes recetas:

Recetas de composición

	<u>Partes en peso</u>	
	<u>Polímero de bloque</u>	<u>Copolímero butadieno-estireno (3)</u>
	<u>A</u>	<u>B</u>
10 Polímero	100	100
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50
Oxido de cinc	3	3
15 Acido esteárico	2	1
Antioxidante (1)	1	1
Acete aromático (plastificante)	10	10
Azufre	1,75	1,75
20 Acelerador de la vulcanización (2)	1,2	1,2

(1) Mezcla física conteniendo 65 % de un producto de reacción complejo diarilamina-cetona y 35 % de N,N'-difeníl-p-fenilendiamina.

(2) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida

25 (3) Copolímero butadieno-estireno, preparado por polimerización en emulsión a 5° C., aproximadamente, empleando un emulsificador de jabón de ácido resínico y un activador de formaldehído sulfoxilato sódico-sulfato ferroso, y conteniendo, aproximadamente, 23,5 % en peso de estireno combinado.

30



Las propiedades físicas de los materiales compues-
tos brutos y de los materiales compuestos vulcanizados du-
rante 30 minutos a 153 ° C. y envejecidos en horno duran-
te 24 horas a 100° C., pueden verse en la Tabla VII, que
se da a continuación.

5.

TABLA VII

Materiales compuestos brutos

Vulcanización 30 min. a 153° C.

Envejecimiento en horno, 24 h. a 100°C.

Receta	Materiales compuestos brutos		Vulcanización 30 min. a 153° C.		Envejecimiento en horno, 24 h. a 100°C.	
	A	B	A	B	A	B
Viscosidad Mooney (1) ML-4	41	52				
	35	36				
MS-I 1/2 a 100° C. Chemuscado a 138° C. (2) mínimo ML-4	28	37				
	15,7	26				
Aumento 5 puntos, mín. Extrusión a 121° C. (3) cm./min.	228	110				
	124	110				
gr./min. gr./2,54 cm. Clasificación	1,38	2,53				
	12-	11				
2 x 10 ⁴ moles/ c.c. (4) Deformación de compresión, % (5)			1,21	1,52	161	246
			21,3	20,9	275	390
Módulo 300%, kg./cm ² . (6) Res. a la trac. kg./cm ² . (6)			132	100		
			175	259		
Elongación, % (6) Res. a la trac. max. 93° C., kg./cm ² . (6)			400	129		
			68	37,5	52,1	30,3
Histeresis, ΔT, ° C. (7) Resiliencia, % (7)			65,2	69,5	64	64,6
			61	31,4	8,1	3,3
Vida de flexión, M (7) Dureza Shore A (8) 26,6° C. 100° C.			4,4			
			76	60	81	66
Abrasión NBS,			64	55,5	71	63,5
			15,50	9,09		



2000045



- (1) ASTM D927-55T
- (2) El chamuscado se determina en un viscosímetro Mooney a 138 ° C empleando un rotor grande (ML-4). El tiempo de chamuscado es el tiempo requerido para que el valor Mooney ascienda una cantidad determinada por encima del mínimo. Este procedimiento es esencialmente el mismo descrito por Shearer y col., India Rubber World 117, 216-9 (1947).
- (3) La extrusión se realiza a 121 ° C. siguiendo en esencia el mismo procedimiento descrito por Garvey y col. Ind. & Eng. Chem. 34, (1942). En los que se refiere a la cifra de "clasificación", el número 12 designa un producto extruido que se considera que está perfectamente formado, mientras que los números menores indican productos menos perfectos.
- (4) Determinado por el método de hinchamiento de Kraus según se describe en Rubber World, Octubre 1946. Este valor es el número de cadenas de enrejado efectivas por unidad de volumen de caucho. Cuanto mayor es este número, más enlaces tridimensionales tiene el caucho (vulcanizado).
- (5) ASTM 395-55
- (6) ASTM D412-51T
- (7) ASTM D632-55T
- (8) ASTM D676-55T
- (9) ASTM D394-47 (Método B) (NBS = National Bureau of Standards).

Examinando los datos que figuran en la Tabla VII, se ve que, aunque el polímero de bloque de este invento y

288846



5 el copolímero butadieno-estireno preparado por polimeriza
ción en emulsión contienen aproximadamente la misma canti
dad de estireno combinado, hay una diferencia en las pro
piedades físicas de los dos materiales compuestos conte
niendo los polímeros. Una propiedad particularmente impor
tante del polímero de bloque es su elevada facultad de ex
trusión, propiedad que le hace especialmente adecuado pa
ra determinadas aplicaciones, por ejemplo revestimiento
de alambres. La gran facultad de extrusión de los políme
ros de bloque de este invento puede atribuirse al bloque
estireno situado sobre los extremos de las cadenas políme
ras, que actúa como un plastificante termoplástico para
el polímero. El material de polímero de bloque era termo
plástico y no acusaba contracción al moldear. Estas pro
piedades hacen al polímero de bloque especialmente adecua
do para uso en la preparación de artículos moldeados. Se
observa también que el material de polímero de bloque pre
sentaba una mayor dureza y una mayor resistencia a la
abrasión que el material copolímero butadieno-estireno.

10
15
20 Los polímeros cauchoides producidos de acuerdo
con este invento tienen, en general, aplicaciones en las
que se emplean cauchos sintéticos y naturales. Por ejem
plo, pueden emplearse en la fabricación de neumáticos de
automóvil, juntas y otros artículos de caucho. Los polí
meros de bloque pueden emplearse también ventajosamente
en formulaciones adhesivas y en la formación de artículos
moldeados y extruidos.

25
30 Como será evidente para los expertos en esta téc
nica, pueden introducirse muchas variaciones y modifica
ciones del invento después de estudiar la descripción pre

288846



cedente. Dichas modificaciones y variaciones se consideran incluidas dentro del alcance del presente invento.

5

N O T A

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para preparar un polímero en bloque caracterizado por poner en contacto una mezcla de (A) 1,3-butadieno, isopreno o piperileno y (B) un hidrocarburo aromático vinil-sustituido en condiciones de polimerización con un catalizador que tiene la fórmula RLi en donde R está seleccionado de entre los radicales alcohilo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo, alcohilarilo, alcohilicicloalcohilo y cicloalcoholalcohilo, efectuándose dicha puesta en contacto en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado de entre los hidrocarburos aromáticos, parafinas y cicloparafinas.

20

25

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que dicha puesta en contacto se efectúa a una temperatura en la gama de -20 a $150^{\circ}C$. y preferiblemente en la gama de -10 a $80^{\circ}C$ y con una presión suficiente para mantener la mezcla de la reacción en la fase líquida.

30

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que dicho catalizador

288846



está presente en una cantidad de, por lo menos, 0,05 partes por 100 partes en peso de material monómero total y preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 2 partes por 100 partes en peso de material monómero total.

4.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1, 2 ó 3 caracterizado por el hecho de que dicha mezcla consiste esencialmente en 1,3-butadieno, isopreno o piperileno y estireno.

5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 caracterizado por el hecho de que dicha mezcla consiste esencialmente en 75 partes en peso de 1,3-butadieno y 25 partes en peso de estireno.

6.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador es isopropil-litio, n-butil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio, o ciclohexil-litio.

7.- Un procedimiento para preparar un polímero en bloque.

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 AGO. 1969

P. A.
Alberio de Elizaburu
Por Poderes

288846

SPAIN

ESCALA VARIABLE

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

I/I



20

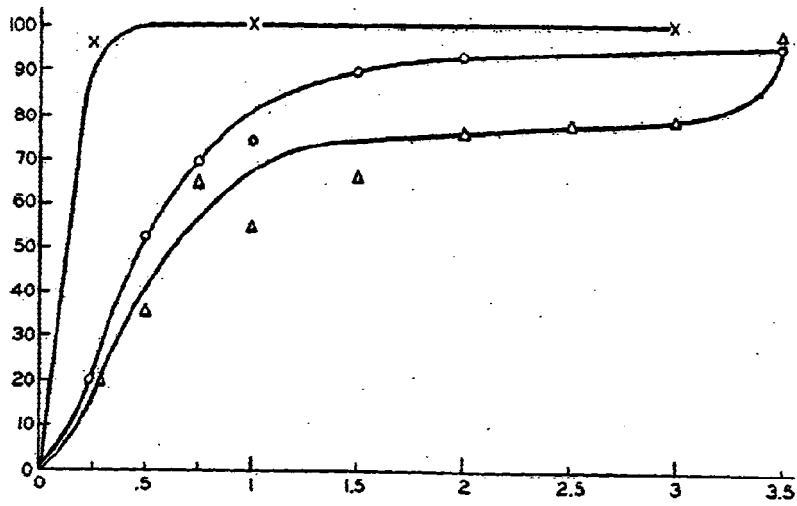


FIG. 1

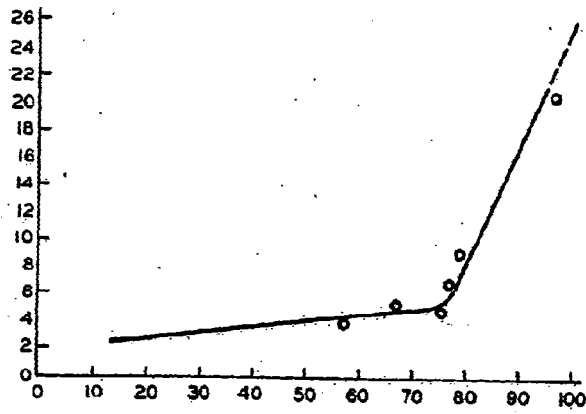


FIG. 2

288846

Alberto de Elzabara
Por Fidei