

289481

P.- 24.874

A. 70.394
Case 11854 MB (AMS)

17 SEP 1963



289481

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 28 de junio de 1963, con el número 289.481

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"METODO DE PREPARAR UN POLIMERO RAMIFICADO"

La presente invención se refiere a un método para pre-
parar polímeros que tienen largas cadenas laterales. Los
polímeros ramificados pueden tener una mejor resistencia
a la fluencia en frío.

5 Se conocen muchos tipos de compuestos organo-metálicos
como iniciadores de polimerización, especialmente para la
producción de polímeros a partir de dienos conjugados so-
10 ios o con monómeros copolimerizables que contienen vinili-
 dano. Normalmente se pueden ajustar las condiciones de la
 polimerización para producir polímeros con un amplio mar-

13



gen de viscosidades. Sin embargo, los polímeros que tienen valores Mooney relativamente altos son, frecuentemente, difíciles de tratar. Cuando se producen polímeros de valores Mooney menores, con objeto de mejorar sus características de tratamiento, tales polímeros tienen tendencia a fluir en frío, cuando están sin curar. Esto es particularmente cierto en los polímeros diénicos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno y similares. Corrientemente, tales polímeros presentarán problemas de fluencia en frío cuando su valor Mooney es menor de 30 (ML-4 a 100° C.).

Los solicitantes han hallado que se pueden preparar polímeros de dienos conjugados y otros monómeros que contienen vinilideno, en forma tal que presentan muy poca, caso de que presenten alguna, tendencia a experimentar fluencia en frío, y sin embargo tienen mejores propiedades de tratamiento que los polímeros de valores Mooney comparables preparados por los métodos anteriormente conocidos. Estas ventajas se obtienen sin detrimento de las propiedades físicas de los vulcanizados. En un sentido amplio, en la presente invención se prepara un polímero ramificado polimerizando dienos conjugados o compuestos aromáticos vinilidén-sustituídos en presencia de un iniciador organomonolítico, produciendo un polímero que contiene un átomo activo de litio en un extremo de la cadena polimérica. Este polímero acabado en litio se hace reaccionar a continuación con un compuesto que tiene al menos tres lugares reactivos capaces de reaccionar con el enlace carbono-litio, y de añadirse al carbono del polímero que posee este enlace. El resultado es un polímero que tiene ramas relativamente largas, que salen radialmente de un núcleo for-



mado por el compuesto polifuncional que reaccionó con el polímero acabado en litio. Por conveniencia, se designan estos polímeros como polímeros radiales.

5 La presente invención proporciona un método para preparar un polímero que tiene largas cadenas laterales. La presente invención proporciona también un método para preparar polímeros "radiales". También proporciona un método para preparar un polímero de dieno conjugado empleando un iniciador organo-metálico, en tal forma que el polímero
10 puede tener muy poca o ninguna tendencia a fluir en frío. El polímero se puede tratar con facilidad, pero tiene muy poca tendencia a fluir en frío cuando está sin curar.

Los monómeros que pueden emplearse para preparar los polímeros de la presente invención deben ser hidrocarburos
15 tales como dienos conjugados o compuestos aromáticos vinil-sustituídos. Los dienos conjugados contienen corrientemente de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, y se prefieren los que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de tales compuestos incluyen 1,3-butadieno, isopreno,
20 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno y similares. Los compuestos aromáticos vinil-sustituídos incluyen estireno, 1-vinil-naftaleno, 2-vinilnaftaleno, y sus derivados alcohólicos, cicloalcohólicos, arílicos, alcarílicos y aralcohólicos, en los
25 que el número total de átomos de carbono en los sustituyentes combinados no es generalmente mayor de 12. Los ejemplos de tales monómeros sustituídos incluyen 3-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenil-
30 -n-butil) estireno y similares. Los dienos conjugados y los

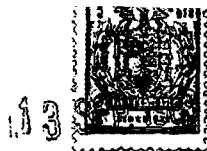


13

compuestos aromáticos vinil-sustituídos pueden polimerizarse solos o en mezcla, produciendo homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloque. Los monómeros que se prefieren para la práctica de la presente invención son butadieno, isopreno y estireno. Los polímeros preferidos son aquellos en los que los dienos conjugados están presentes en cantidad principal.

Los polímeros se preparan poniendo en contacto el monómero o monómeros con un compuesto organo-monoclitico. La clase preferida de estos compuestos puede representarse por la fórmula RLi , donde R es un radical de hidrocarburo seleccionado del conjunto formado por radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, si bien pueden emplearse iniciadores de peso molecular más elevado. Los ejemplos de estos iniciadores incluyen metil-litio, *n*-butil-litio, *n*-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio, *p*-tolil-litio, ciclohexil-litio, eicosil-litio y similares.

La cantidad de iniciador empleada varía según el peso molecular del producto final que se desee. Los solicitantes prefieren realizar la polimerización en forma que el polímero formado tiene un valor Mooney relativamente bajo, por ejemplo menos de 30. Mediante un ajuste adecuado del nivel de iniciador pueden obtenerse, si así se desea, polímeros que varían desde estos cauchos de valor Mooney relativamente bajo, hasta líquidos. Pueden prepararse fácilmente polímeros líquidos con peso molecular comprendido en el intervalo de 1000 hasta aproximadamente 20.000, empleando generalmente niveles de iniciador comprendidos en el intervalo de 5 hasta 100 milimoles por 100 gramos de monó-



mero (m % m). Los niveles de iniciador por debajo de este intervalo, por ejemplo 0,25 m % m o menos, pueden emplearse para producir polímeros de semisólidos a sólidos de alto peso molecular. El nivel de iniciador de la presente invención está generalmente comprendido en el intervalo de 1 a 40 milimoles por 100 gramos de monómero.

La polimerización se lleva a cabo corrientemente a una temperatura comprendida en el intervalo entre -100 y +150° C, preferiblemente entre -75 y +75° C. Puede emplearse un diluyente, tal como los hidrocarburos ejemplificados por benceno, tolueno, ciclohexano, isooctano y similares. Estos diluyentes son normalmente parafinas, cicloparafinas, o compuestos aromáticos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula. El polímero resultante contiene un tanto por ciento muy elevado de moléculas en las que un átomo de litio ocupa la posición de un extremo, si bien cualquier impureza presente, tal como agua o alcohol, tenderá a reducir la cantidad formada de polímero acabado en litio.

Al final de la polimerización, el agente de tratamiento polifuncional que contiene al menos tres lugares reactivos se añade a la mezcla de reacción sin extinguir. Este agente debe añadirse antes de añadir cualquier material, tal como agua, ácido o alcohol, para desactivar y/o eliminar los átomos de litio presentes en el polímero. La temperatura de esta reacción puede variar en un amplio margen y se emplea convenientemente para la polimerización. Generalmente se prefieren para esta reacción las temperaturas más elevadas, por ejemplo desde temperatura ambiente hasta 121,3° C y más. Se prefieren temperaturas supe-

289481



13
riores a 37,8° C para reacción rápida. Bajo tales condiciones, la reacción tiene generalmente lugar tan pronto como se mezclan los materiales, y el tiempo es bastante corto, por ejemplo comprendido en el intervalo de 1 min. a 1 hora.
5 A las temperaturas más bajas se requieren períodos de reacción más largos.

El reactivo polifuncional que se hace reaccionar con el polímero acabado en litio debe contener al menos tres lugares reactivos capaces de reaccionar con el enlace litio-carbono del polímero y, por tanto, de acoplar el reactivo al polímero por este enlace. Por esta razón deben evitarse los compuestos que contienen átomos de hidrógeno activo, tales como agua, alcohol, ácidos y similares, puesto que tales compuestos reemplazan el átomo de litio por hidrógeno y no efectúan el acoplamiento deseado. Debe entenderse, sin embargo, que se pueden usar compuestos que contienen cantidades relativamente pequeñas de hidrógeno activo, con tal de que los lugares reactivos capaces de producir acoplamientos estén presentes en cantidad suficiente para anular el efecto de desactivación producido por los hidrógenos activos. Los tipos de agentes de tratamiento que pueden emplearse incluyen los poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehidos, policetonas, polianhídridos, poliésteres, polihaluros y similares. Estos compuestos pueden contener dos o más tipos de grupos funcionales, tales como la combinación de grupos epóxido y aldehído, o de grupos isocianato y haluro.
10
15
20
25

Si bien puede emplearse cualquier poliepóxido, los solicitantes prefieren aquellos que son líquidos, puesto que pueden manejarse con facilidad y forman un núcleo relativa-
30

289481



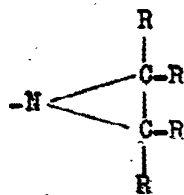
135

mente pequeño para el polímero radial. Entre los poliepóxidos se prefieren especialmente los polímeros de hidrocarburo epoxidado, tales como polibutadieno líquido epoxidado y los aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado. También pueden emplearse otros compuestos epoxidados tal como 1,2,5,6,9,10-triepoxidecano y similares.

Los poliisocianatos son preferiblemente aquellos compuestos representados por la fórmula $R(NCO)_m$ donde R es un radical orgánico polivalente que puede ser alifático, cicloalifático o aromático, y contiene de 2 a 30 átomos de carbono, y m es un número entero igual a 3 ó más, preferiblemente 3 ó 4. Los ejemplos de tales compuestos incluyen benceno-1,2,4-trisocianato, naftaleno-1,2,5,7-tetraisocianato, trifenilmetanotrisocianato, naftaleno-1,3,7-trisocianato y similares. Un producto del que se dispone en el comercio, conocido como PAPI-1, producto de Carwin Chemical Company, es especialmente adecuado. Este material es un poliaxilpoliisocianato que tiene por término medio 3 grupos isocianato por molécula, y por término medio un peso molecular de aproximadamente 380. Estructuralmente, el compuesto puede representarse por una serie de anillos bencénicos sustituidos con isocianato, unidos a través de eslabones de metileno.

Las poliiminas, conocidas también como compuestos poliaziridinílicos, son preferiblemente aquellas que contienen 3 ó más anillos de aziridina, representados por la fórmula:

289481



5

en la que cada R puede ser hidrógeno, o radicales alcohilo, ariilo o cicloalcohilo, o compuestos de estos radicales de hidrocarburo, conteniendo el total de los grupos R hasta 20 átomos de carbono. Los anillos de aziridina pueden estar unidos a un átomo de carbono, de fósforo o de azufre. Ejemplos de estos compuestos son los óxidos o sulfuros de triaziridinil fosfina, tales como óxido de tri(1-aziridinil)fosfina, óxido de tri(2-metil-1-aziridinil)fosfina, sulfuro de tri(3-etil-3-decil-1-aziridinil)fosfina, óxido de tri(2-fenil-1-aziridinil)fosfina, sulfuro de tri(2-metil-3-ciclohexil-1-aziridinil)fosfina y similares. También son adecuadas las triazinas triaziridinil-sustituídas, y las trifosfazinas que contienen anillos aziridinil-sustituídos en 3, 4, 5, ó 6. Los ejemplos de estos compuestos incluyen 2,4,6-tri(aziridinil)1,3,5-triazina, 2,4,6-tri(2-metil-1-aziridinil)1,3,5-triazina, 2,4,6-tri(1-aziridinil)2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina, 2,4,6-tri(2-metil-n-butil-aziridinil)2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina y similares.

25

Los polialdehidos están representados por compuestos tales como 1,4,7-naftén tricarboxilaldehido, 1,7,9-antra-cén tricarboxilaldehido, 1,1,5-pentan tricarboxilaldehido y compuestos alifáticos y aromáticos similares que contienen polialdehido. Las policetonas pueden representarse por compuestos tales como 1,3,6-hexantriona, 1,4,9,10-antra-

30

289481



céntetrona, 2,3-diacetonilciclohexanona y similares. Los
ejemplos de los polianhídridos incluyen dianhídrido piro-
melítico, copolímero de estireno-anhídrido maleico y simi-
lares. Ejemplos de los poliésteres son los triestearatos
5 de glicerina, trioleatos de glicerina y compuestos simi-
lares.

Entre los polihaluros, los solicitantes prefieren los
tetrahaluros de silicio tales como tetracloruro de silicio,
tetrabromuro de silicio y tetrayoduro de silicio, y los
10 trihalosilanos tales como trifluorosilano, triclorosilano,
triclouroetilsilano, tribromobencilsilano y similares. Tam-
bién se prefieren los hidrocarburos polihalogen-sustituí-
dos, tales como 1,3,5-tri-(bromometil)benceno, 2,5,6,9-
-tetracloro-3,7-decadieno, y similares, en los que el ha-
15 lógeno está unido a un átomo de carbono en posición alfa
respecto a un grupo activador, tal como una unión éter, un
grupo carbonilo, o un doble enlace carbono-carbono. En los
compuestos que contienen halógeno activo pueden estar tam-
bién presentes sustituyentes que son inertes respecto a
20 los átomos de litio del polímero reactivo en su parte ter-
minal. Como alternativa, pueden estar presentes otros gru-
pos reactivos adecuados, distintos del halógeno tal como
se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de compuestos
que contienen más de un tipo de grupo funcional incluyen
25 1,3-dicloro-2-propanona, 2,2-dibromo-3-decanona, 3,5,5-
-trifluoro-4-octanona, 2,4-dibromo-3-pentanona, 1,2,4,5-
-diepoxi-3-pentanona, 1,2,4,5-diepoxi-3-hexanona, 1,2,11,
12-diepoxi-8-pentadecanona, 1,3,18,19-diepoxi-7,14-eico-
sandiona y similares.

30 En la anterior descripción de compuestos polifuncio-

289481



nales adecuados puede observarse que se dispone de un gran número de reactivos posibles. En general, los compuestos son orgánicos o, en el caso de los haluros de silicio, tienen una base de silicio. Son líquidos, y/o tienen pesos moleculares relativamente bajos, por ejemplo, menos de 2.000. Además, los compuestos están relativamente libres de otros grupos reactivos que competirían con los grupos anteriormente nombrados en la reacción con el enlace litio-carbono.

10 Generalmente, la cantidad de agente polifuncional de tratamiento empleada está comprendida en el intervalo de 0,1 a 1,5 equivalentes de agente de tratamiento, tomando como base el litio presente en el polímero. Un equivalente de agente de tratamiento es la cantidad óptima para una ramificación máxima. Cantidades mayores favorecen la producción de polímeros que contienen grupos terminales reactivos, o acoplamiento en lugar de ramificación. Cuando se emplean cantidades equivalentes de agente de tratamiento y polímero que contiene litio, el producto final comprende un polímero ramificado en el que la cadena polimérica está unida por un extremo a cada lugar reactivo del agente de tratamiento. Cuando la cantidad de agente polifuncional es insuficiente para reaccionar con todas las cadenas poliméricas que contienen litio, el producto final será una mezcla de polímero lineal de relativamente bajo peso molecular con el polímero radial de mayor peso molecular. Si bien la reacción del polímero acabado en litio con el agente polifuncional de tratamiento hace aumentar la viscosidad inherente y el valor Mooney del polímero, y reduce radicalmente su tendencia a fluir en frío,

15
20
25
30



el procedimiento no supone entrecruzamiento, y el producto se puede tratar fácilmente.

5 En una variante de la presente invención el polímero acabado en litio puede prepararse en tal forma que si se recuperase directamente, tendría un valor Mooney mayor de 30, por ejemplo 50 ó incluso más. Esta composición se mezcla a continuación con un polímero ramificado obtenido por tratamiento de la mezcla de polimerización sin extinguir con el agente polifuncional de tratamiento. Tal mezcla
10 pueda hacerse tratando el polímero acabado en litio, polimerizado hasta un valor Mooney relativamente alto, con una cantidad insuficiente de agente polifuncional de tratamiento, de forma que solo reacciona una parte de las cadenas poliméricas.

15 Después de que se ha hecho reaccionar a los polímeros con el compuesto polifuncional, se recuperan por tratamiento con materiales que contienen hidrógeno activo, tales como alcohol o ácido, o soluciones acuosas, o mezclas de alcohol y ácidos, o reactivos similares. Este es un
20 método convencional de recuperación de un polímero a partir de mezclas de polimerización organo-metálicas.

Las propiedades del producto final pueden variarse considerablemente, variando el peso molecular del material de partida y el tipo y cantidad de agentes polifuncionales de tratamiento. El producto preparado de esta manera, que contiene largas ramas, puede mezclarse con otros
25 tipos de polímeros para obtener composiciones con propiedades mejoradas. Por ejemplo, los polímeros con largas cadenas laterales de la presente invención pueden mezclarse con un cis-polibutadieno esencialmente lineal, para redu-
30



cir la fluencia en frío del último. Las mejoras de la fluencia en frío se obtienen con cantidades muy pequeñas del agente de tratamiento. La cantidad empleada, expresada como partes por cien partes de polímero, es generalmente pequeña. La cantidad expresada de esta forma, por supuesto, depende del agente de tratamiento concretamente empleado, pero generalmente es menor de 1 parte en peso por 100 partes de polímero, y frecuentemente tan poco como 0,5 partes en peso, o menos, de agente polifuncional de tratamiento, es suficiente para conseguir los resultados deseados. Polímeros que varían desde líquidos a caucho de muy bajo valor Mooney, pueden transformarse en caucho con muy poca, caso de que haya, fluencia en frío, pero que tienen buenas propiedades de tratamiento y vulcanización. Los copolímeros de bloque, tales como los obtenidos con butadieno y estireno, tienen una resistencia a la tracción, en crudo, desusadamente alta cuando se producen por este procedimiento. Debido a la notable reducción de la fluencia en frío de estos polímeros, es posible incorporar aceites como se hace en el caucho SBR para obtener un elastómero de menor costo con buenas propiedades físicas. El polibutadieno radial extendido con aceite presenta una fluencia en frío despreciable y buenas características de tratamiento.

Con objeto de ilustrar aún más las ventajas de la invención, se presentan los siguientes ejemplos. Las condiciones y proporciones que se dan en ellos son solamente ilustrativos.

EJEMPLO I

Se prepararon polibutadieno y dos copolímeros de blo-

289481



que de butadieno y estireno, de acuerdo con la siguiente receta:

	1,3-butadieno, partes en peso	variable
	Estireno, partes en peso	variable
5	Tolueno, partes en peso	1000
	n-butil-litio, m % m ⁽¹⁾	4,4
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	3
	Conversión, %	100

10 (1) Milimoles por 100 partes de monómeros

En primer lugar se cargó el tolueno, se purgó el reactor con nitrógeno, se añadió el material monomérico, y a continuación el butil-litio. En la primera experiencia se preparó polibutadieno, y en la segunda y tercera experiencias se prepararon copolímeros de bloque de butadieno/estireno. En la experiencia 2 se polimerizó butadieno en primer lugar, y a continuación se añadió estireno y se dejó que polimerizase. En la experiencia 3 se empleó el método inverso, polimerizando estireno en primer lugar, y a continuación el butadieno. Tras un período de reacción de tres horas, se separó una porción de cada mezcla para emplearla como control, y se terminó la reacción con alcohol isopropílico, después de lo cual se coaguló el polímero con alcohol isopropílico. El resto de cada mezcla se trató con una cantidad equivalente, tomando como base el iniciador, de un polibutadieno epoxidado líquido, disponible en el comercio (Oxiron 2000, fabricado por Food Machinery and Chemical Corporation). La cantidad empleada fue de 0,8 gramos por 100 gramos de monómero, o monómeros cargados. El poli-



butadieno epoxidado se añadió a 50° C, se agitaron los reaccionantes, y los polímeros se coagularon con alcohol isopropílico. Al entrar en contacto el polibutadieno epoxidado con los polímeros que contienen litio, tuvo lugar una reacción inmediatamente. Se separaron todos los polímeros, se añadieron 0,5 partes en peso por 100 partes de polímero del antioxidante 2,2'-metilén-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), y los productos se secaron.

El polibutadieno epoxidado líquido empleado en este Ejemplo se caracteriza como un líquido ámbar pálido, que tiene una viscosidad de 1800 poises a 25° C, un peso específico de 1,010, y una cadena de hidrocarburo alifático como esqueleto, al cual están unidos multitud de grupos epóxido, siendo el contenido en epóxido del 9,0 % (oxígeno oxiránico). El equivalente epóxido (número de gramos de resina que contienen 1 mol-g de epóxido) es 177.

La tabla siguiente muestra la viscosidad inherente de cada uno de los polímeros antes y después de ser tratados con polibutadieno epoxidado. Todos los productos estaban libres de gel.

Experiencia N°	Butadieno/estireno relación en peso	Viscosidad inherente	
		Control	Polímero tratado
1	100/0	0,41	0,80
2	70/30	0,41	0,72
25 3	70/30	0,47	0,73

Los datos muestran un notable aumento en la viscosidad inherente en todas las experiencias. Las muestras de control eran todas semi-líquidas. Las muestras tratadas eran sólidas. Con el polímero tratado de la experiencia 3



se prepararon probetas para pruebas de resistencia a la tracción. Los valores de resistencia a la tracción, alargamiento y módulo, en crudo, fueron los siguientes:

	Resistencia a la tracción, Kg/cm ²	93
5	Alargamiento, %	765
	Módulo al 300 %, Kg/cm ²	30

EJEMPLO II

Se polimerizó butadieno en dos experiencias, empleando n-butil-lítico como iniciador. Se emplearon las siguientes recetas:

	<u>Experiencia 1</u>	<u>Experiencia 2</u>
	1,3-butadieno, partes en peso	100
15	Ciclohexano, partes en peso	780
	Tolueno, partes en peso	-
	<u>n</u> -butil-lítico, milimoles	1,6
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	3
20	Conversión, %	100

El método de polimerización fué el mismo que en el Ejemplo I. Después de un período de reacción de 3 horas, se separó una porción de la mezcla de la primera experiencia para emplearla como control, y se terminó la reacción con alcohol isopropílico. Toda la mezcla de reacción de la experiencia 2 se terminó con alcohol isopropílico. El resto de la primera experiencia se trató a 50° C con el polibutadieno epoxidado descrito en el Ejemplo I. Los productos se coagularon con alcohol isopropílico, y se añadió

289481



a ambas muestras el antioxidante 2,2'-metilén-bis(4-metil-6-terc-butil-fenol), como en el Ejemplo I. En la siguiente tabla se muestran los resultados de las determinaciones de viscosidad inherente, Mooney y fluencia en frío en los polímeros de control y tratado:

	Experiencia 1		Experiencia 2
	Control	Tratado	Control
Oxiron 2000, (1)	-	2(3)	-
Viscosidad inherente	1,20	1,89	2,21
10 ML-4 a 100° C	(2)	38,2	35,2
Fluencia en frío, mg/min	-	0,9	13,4

(1) miliequivalentes por 100 g de monómero

(2) demasiado bajo para ser medido

(3) 0,35 g por 100 g de monómero, ó 1,25 equivalentes, tomando como base el iniciador.

Los datos muestran que en la experiencia 1 el polímero tratado tenía una viscosidad inherente mayor y un valor Mooney mayor que el polímero sin tratar. El polímero tratado de la experiencia 1 y el polímero de control de la experiencia 2 tenían valores Mooney similares. Si bien el polímero tratado tenía una viscosidad inherente menor que el de control, la fluencia en frío era despreciable, mientras que la fluencia en frío del polímero de control era grande.

Se elaboraron y curaron el polímero tratado de la experiencia 1 y un polibutadieno comercial preparado con un iniciador organo-lítico, y se determinaron las propiedades físicas. La receta de elaboración, las propiedades en bruto y las propiedades de tratamiento se muestran en las si-



güentes tablas:

Receta de elaboración, partes en peso

	Polímero	100
	Negro de horno de alta abrasión	50
5	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	1
	Flexamina ⁽¹⁾	1
	Resina 731D ⁽²⁾	5
	Philrich 5 ⁽³⁾	5
10	Azufre	1,75
	NOBS Especial ⁽⁴⁾	1,1

(1) Mezcla física que contiene 65 % de un producto de reacción complejo diarilamina-cetona, y 35 % de N,N'-difenil-p-feniléndiamina.

15 (2) Resina pálida desproporcionada, estable al calor y a la luz.

(3) Aceite aromático.

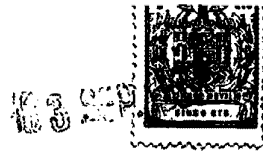
(4) N-oxidietileno-2-benzotiazil sulfenamida.

20 Propiedades del polímero en bruto

	<u>Experiencia 1</u>	<u>Comercial</u>
ML-4X a 100° C	38,2	35,0
Fluencia en frío, mg/min	0,9	10,0

Propiedades de tratamiento

25	MS-1-1/2 a 100° C	38,5	47,5
	Comportamiento en molino	bueno	pobre
	Extrusión a 121,2° C		
	cm/min	146	152
	g/min	101,0	107,0
30	clasificación (Garvey Die)	12	7*



Cuando se curaron durante 30 min a 152,8° C, ambas composiciones presentaron buenas propiedades físicas, tanto antes como después de un envejecimiento en estufa durante 24 horas a 100° C.

5 Estos datos muestran que el polímero tratado con polibutadieno epoxidado tenía muy poca fluencia en frío y las características de comportamiento en molino y clasificación en extrusión eran mejores que en el polibutadieno comercial. La muestra comercial y el polímero tratado tenían valores
10 Mooney similares en crudo.

EJEMPLO III

Se empleó la siguiente receta para la polimerización de isopreno:

15	Isopreno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	1000
	n-butil-litio, m % m	1,0
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	3
20	Conversión, %	100

Se siguió el método del Ejemplo I, separando una porción de la mezcla de reacción, y coagulándola con alcohol isopropílico, después de tres horas. El resto se trató a
25 50° C con 1,4 miliequivalentes (0,25 g) por 100 g de monómero del polibutadieno epoxidado descrito en el Ejemplo I. Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Visc.	Inh.	Cel, %	ML-4 a 100°C	Fluencia en frío, mg/min
Polímero sin tratar	1,93	0	24	26,6	
30 Polímero tratado	2,93	0	56	0,5	



Estos datos muestran la gran reducción de la fluencia en frío cuando el poliisopreno se trató con polibutadieno epoxidado.

5

EJEMPLO IV

Se realizaron una serie de experiencias para la producción de copolímeros de bloque de estireno y butadieno, empleando relaciones variables de monómeros. El diluyente fué 860 p % r de tolueno, la temperatura de polimerización fué de 50° C, y se emplearon 3 m % m de n-butil-lítico como iniciador. En primer lugar se cargó estireno, y se le dejó polimerizar durante 30 min. A continuación se añadió butadieno y la reacción continuó durante otras 2,5 horas, lo que equivale a un período total de reacción de tres horas. La conversión fué del 100 % en todas las experiencias. Se siguió el método dado en los ejemplos precedentes, separando una porción de cada mezcla para emplearla como control, terminando la reacción con alcohol isopropílico. El resto se trató a 50° C con polibutadieno epoxidado líquido, tal como en el Ejemplo I, empleando 3 miliequivalentes (0,53 g) por 100 g de monómeros (un equivalente tomando como base el iniciador). Se determinaron las viscosidades inherentes tanto en el polímero de control como en el tratado. Todos los productos estaban libres de gel. En los polímeros tratados se determinaron la resistencia a la tracción y el alargamiento, en crudo. Los resultados se condensan en la siguiente tabla:

10

15

20

25



Experiencia n°	Estireno/butadieno relación en peso	Visc. inh.	Propiedades en crudo	
			Resist. a la tracción, kg/cm ²	Alarga- miento, %
1 (control)	10/90	0,82	-	-
1 (tratado)	10/90	1,41	3,5	810
5 2 (control)	25/75	0,75	-	-
2 (tratado)	25/75	1,24	225	1015
3 (control)	40/60	0,78	-	-
3 (tratado)	40/60	1,23	184	750
4 (control)	60/40	0,49	-	-
10 4 (tratado)	60/40	0,77	168	650

Estos datos muestran la notable elevación de la viscosidad inherente después del tratamiento de los copolímeros de bloque con polibutadieno epoxidado líquido. Los productos estaban libres de gel, lo que indica que había tenido lugar ramificación de cadena sin entrecruzamiento. Los polímeros tratados con un contenido de más de 10 partes de estireno tenían excelentes propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento, en crudo.

EJEMPLO V

Se empleó la siguiente receta para la polimerización de butadieno:

1,3-butadieno, partes en peso	100
25 Ciclohexano, partes en peso	1000
n-butil-litio, m % m	1,1
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	3
Conversión, %	100

El método de polimerización fue el mismo empleado en

289481



los ejemplos precedentes, cargando en primer lugar el disolvente y a continuación el butadieno y butil-litio.

Se hicieron varias experiencias empleando diversos agentes de tratamiento. Una experiencia se terminó con alcohol isopropílico y se empleó como control. Cada una de las otras experiencias se trató con un agente de tratamiento distinto, empleando un equivalente, tomando como base el iniciador. El tratamiento se realizó a 50° C, durante de 30 minutos a 1 hora, con agitación de los reaccionantes. Todos los polímeros se coagularon con alcohol isopropílico, se separaron, se añadió antioxidante como en el Ejemplo I, y los productos se secaron. Todos los productos estaban libres de gel. La siguiente tabla muestra los diversos agentes de tratamiento y resultados de determinaciones de viscosidad inherente, valor Mooney y fluencia en frío, para cada uno de los productos:

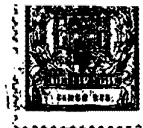
Experiencia n°	Agente de tratamiento		Visc. inh.	ML-4a 100°C	Fluencia en frío mg/min	
	tipo	Peso g/100 g equiv. monómero				
1	HMAT ⁽¹⁾	79,1 0,09	3,36	57	3,6	
20	2	SMA 1000 ⁽²⁾	202 0,2	2,17	34	5,9
	3	DAPM ⁽³⁾	65,5 0,07	2,26	42	4,1
	4	PAPI-1 ⁽⁴⁾	138 0,14	2,60	86	0
	5	Oxiron 2001 ⁽⁵⁾	145 0,15	2,80	81	0
25	6	Alc. isopropílico (control)	- -	1,69	13	29,9

(1) Hexa-(2-metil-1-aziridinil)trifosforiazina.

(2) Copolímero estireno-anhídrido maleico, con 8 unidades repetidas de estireno y anhídrido maleico (Texas Butadiene and Chemical Co.).

30 (3) Dianhídrido pirromelítico.

289481



(4) Polisisocianato de poliarilo (Carwin Chemical Co.).

(5) Polibutadieno epoxidado líquido, con un color amarillo ligero, viscosidad de 160 poises a 25° C, peso específico de 1,014, contenido en epóxido de 11,0 % (oxígeno oxiránico), y un equivalente epóxido (número de gramos de resina que contienen 1 mol-gramo de epóxido) de 145. Es una versión de baja viscosidad del Oxiron 2000.

5

Los datos muestran que tan solo una cantidad muy pequeña de agente de tratamiento dió un pronunciado aumento de la viscosidad inherente y valor Mooney, y una reducción radical de la fluencia en frío.

10

EJEMPLO VI

15

Se polimerizó butadieno en la forma descrita en el Ejemplo V, salvo que el nivel de iniciador fué de 1,4 m % m. En 3 horas se alcanzó una conversión cuantitativa. Una experiencia se terminó con alcohol isopropílico y se empleó como control, igual que en el ejemplo anterior. Se hicieron otras dos experiencias. Una se terminó con PAPI-1 y la otra con Oxiron 2001. Se empleó un equivalente de cada agente de tratamiento, tomando como base el iniciador. Los productos se recuperaron tal como se ha descrito en el Ejemplo V. Todos estaban libres de gel. En la siguiente tabla se muestran los resultados de determinaciones de viscosidad inherente, valor Mooney y fluencia en frío.

20

25



Experiencia n°	Agente de tratamiento		Visc. ML-4 a		Fluencia en frío, mg/min		
	Tipo	Peso g/100 g equiv. monómero	inh.	100°C			
1	PAPI-1	138	0,19	2,04	47	1,3	
2	Oxiron 2001	145	0,20	2,09	37	1,2	
5	3	Alo. isopropílico (control)	-	-	1,31	5	127,4

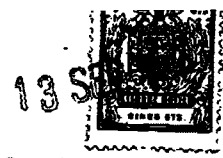
Como puede verse por los datos, el polímero de control era muy blando (bajo Mooney) y tenía gran fluencia en frío. El tratamiento con una cantidad muy pequeña de cualquiera de los dos compuestos polifuncionales dió como resultado productos que tenían muy poca fluencia en frío, un aumento del valor Mooney de siete u ocho veces, y un considerable aumento de la viscosidad inherente.

EJEMPLO VII

Se polimerizó butadieno empleando la siguiente receta:

1,3-butadieno, partes en peso	100
Ciclohexano, partes en peso	1000
n-butil-litio, m % m	2,0
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	4
Conversión, %	100

La experiencia se terminó con PAPI-1, empleando un equivalente, tomando como base el iniciador (2,0 miliequivalentes ó 0,28 g por 100 g de monómero). Se añadió el agente terminador, y la temperatura se mantuvo a 50° C durante una hora, mientras se agitaba la mezcla. El polímero se recuperó por coagulación con alcohol isopropílico como en los ejemplos precedentes. Las propiedades del producto fueron las siguientes:



Viscosidad inherente	1,84
Cel, %	0
ML-4 a 100° C	35
Fluencia en frío, mg/min	1,2

5 El polímero tratado y el polibutadieno comercial descrito en el Ejemplo II (ML-4 a 100° C, 35; fluencia en frío, mg/min, 10,0) se elaboraron empleando la receta del Ejemplo II. Las propiedades de tratamiento se presentan en la siguiente tabla:

10 Propiedades de tratamiento

	<u>Tratado</u>	<u>Comercial</u>
MS-1-1/2 a 100° C	34,6	43,8
Extrusión a 121,3° C		
cm/min	128	145
g/min	80,5	98,5
clasificación(Matriz Garvey)	12	7

15

Estos datos muestran que los polímeros tratados con el poliisocianato tenían muy poca, caso de tener alguna, fluencia en frío, y mejor aspecto de extrusión (clasificación matriz Garvey) que el control. Después de ser curados durante 30 minutos a 152,8° C, ambas composiciones poliméricas presentaron buenas propiedades físicas. El polímero tratado mostró mejor comportamiento frente al calor y resiliencia que el polímero comercial, después de un envejecimiento en estufa durante 24 horas a 100° C.

20

25

EJEMPLO VIII

Se prepararon dos cis-polibutadienos por polimerización de butadieno en presencia de un sistema iniciador que

30



comprende triisobutil-aluminio, tetracloruro de titanio y yodo, empleando tolueno como diluyente. Se prepararon dos polímeros de butadieno empleando butil-litio, y tratando los polímeros con un reactivo polifuncional, uno con PAPI-1 y el otro con Oxiron 2000. Las recetas para la preparación de los polímeros con butil-litio fueron las siguientes:

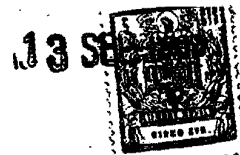
Recetas de polimerización

	<u>Polímero A con BuLi</u>	<u>Polímero B con BuLi</u>
10 1,3-butadieno, partes en peso	100	100
Ciclohexano, partes en peso	780	780
n-butil-litio, m % m	1,4	1,4
Temperatura, °C	50	50
15 Tiempo, horas	3	3
Conversión, %	85	100

Tratamiento con agentes de terminación

PAPI-1 ⁽¹⁾ (peso equivalente, 138)		
miliequiv./100 g monómero	1,4	-
30 gramos/100 gramos de monómero	0,19	-
Oxiron 2000 ⁽²⁾ (peso equivalente, 177)		
miliequivalentes/100 g de monómero	-	1,13
gramos/100 g de polímero	-	0,2
25 (1) Tiempo de tratamiento de cinco minutos a 50° C.		
(2) Tiempo de tratamiento de quince minutos a 50° C.		

Se prepararon dos muestras para evaluación, por solución, mezclando los cis-polibutadienos con los polibutadienos con butil-litio. Cada composición era una mezcla de 30 50/50 en peso de los dos tipos de polímeros. Las composi-



ciones se recuperaron por coagulación con alcohol isopropílico, se separaron y se secaron como en los ejemplos precedentes. Las propiedades de cada uno de los polímeros y de las mezclas se muestran en las siguientes tablas:

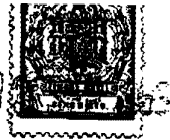
5

	<u>cis-PBD A</u>	Polímero A con BuLi	Mezcla A
Viscosidad inherente	3,44	3,15	3,41
Gel, %	0	0	0
10 ML-4 a 100° C	39	59	43
Fluencia en frío, mg/min	10	0	3,4
Microestructura, %			
vinílica	3,1	6,9	5,0
<u>Cis</u>	95,4	45,3	69,1
15 <u>trans</u>	1,5	48,8	28,9

	<u>cis-PBD B</u>	Polímero B con BuLi	Mezcla B
Viscosidad inherente	3,54	3,15	3,47
20 Gel, %	0	0	0
ML-4 a 100° C	47	49	49
Fluencia en frío, mg/min	5,7	0,4	1,8
Microestructura, %			
vinílica	3,1	7,0	4,9
25 <u>cis</u>	94,9	41,8	68,0
<u>trans</u>	3,1	51,2	27,1

Las mezclas poliméricas A y B y el cis-polibutadieno se elaboraron empleando la receta del Ejemplo II, salvo que se emplearon 1,05 partes de NOBS Especial, en vez de 1,1

30



partes. Una mezcla presentó características de tratamiento y propiedades físicas del vulcanizado esencialmente iguales a las de los cis-polibutadienos solos. La fluencia en frío de las mezclas, sin embargo, fué mucho menor de lo que podría esperarse para una mezcla 50/50 de los polímeros.

EJEMPLO IX

Se prepararon dos polímeros radiales de butadieno empleando 100 partes en peso de butadieno en 1000 partes de ciclohexano, y butil-litio como iniciador. En la primera experiencia el nivel de iniciador fué de 1,9 milimoles, y en la segunda 2,8. En ambos casos la temperatura de polimerización fué 50° C, y el tiempo fué 4 horas.

Ambas experiencias se trataron a continuación con metil-triclorosilano a la temperatura de polimerización. En la primera experiencia la cantidad de agente de tratamiento fué 1,3 miliequivalentes (0,43 milimoles ó 0,065 partes), mientras que en la segunda experiencia la carga fué 2,2 miliequivalentes (0,73 milimoles ó 0,11 partes). Estas unidades están basadas en 100 partes de monómero. Después de 60 horas se recuperó en la primera experiencia un polímero con un valor Mooney (ML-4 a 100° C) de 49,6, y después de 16 horas se recuperó en la segunda experiencia un polímero con un valor Mooney de 25. Estos polímeros se mezclaron en una mezcla 50/50 de sus soluciones en tolueno, produciendo un polímero que tenía un valor Mooney de 38.

En los datos siguientes se compara el anterior polímero radial con un polibutadieno lineal preparado con butil-litio como iniciador de la polimerización, pero sin ser tratado con un agente polifuncional de acoplamiento. Asimismo



no se muestra para comparación un polibutadieno comercial iniciado con organo-litio.

Los tres polímeros se elaboraron siguiendo la receta del Ejemplo II.

	Poli-butadieno radial	Poli-butadieno lineal	Poli-butadieno comercial
5 Mooney en bruto (ML-4 a 100° C)	38,0	31,5	35
Fluencia en frío, método de la placa de vidrio	2,35	6,20	7,66
10 Mooney en elaborado (MS-1-1/2 a 100° C)	32,7	32,2	40,5
Extrusión a 121,2° C			
cm/min	191	160	134,5
g/min	114	137	89
clasificación (Garvey)	12	10	7*

15

Los tres polímeros fueron curados durante 30 minutos a 152,8° C y resultaron tener propiedades físicas buenas y esencialmente equivalentes. Los datos anteriores muestran que el polímero radial era muy superior a los otros dos en resistencia a la fluencia en frío y en extrusionabilidad.

20

EJEMPLO I

Se prepararon copolímeros de 1,3-butadieno y estireno, empleando la siguiente receta:

	Partes en peso
25 Butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	1000
Tetrahidrofurano	1,5
n-butil-litio	variable
30 Conversión, %	100
Tiempo, horas	3
Temperatura, °C	50



El tetrahidrofurano se añadió para inducir copolimerización al azar. Al acabar la polimerización se añadió un agente de tratamiento, y las mezclas de reacción se mantuvieron a 50° C durante otras 2 horas. En una serie de experiencias, las polimerizaciones se terminaron y los polímeros se recuperaron añadiendo un exceso de alcohol isopropílico, sin emplear un agente polifuncional de tratamiento. En las experiencias en que se empleó un agente de tratamiento, los polímeros se recuperaron subsiguientemente por coagulación con alcohol, como se ha descrito en los ejemplos anteriores. Los niveles de iniciador, agentes de tratamiento y propiedades del polímero se muestran en la siguiente tabla:

Experiencia NO	Nivel de iniciador (m/m)	Tipo de tratamiento	Cantidad de agente (mm) (1)	Visc. inh. (2)	Mooney (ML-4 a 100°C)	Fluencia en frío (mg/min)
15	1	ninguno		2,23	110	2,2
	2	ninguno		1,75	52	6,1
	3	Oxiron 2000	0,8	2,59	95	0
	4	Cl ₄ Si	0,8	2,16	94	0
	5	ninguno		1,58	32	9,4
	6	Oxiron 2000	0,9	2,81	68	0
	7	Cl ₄ Si	0,9	2,22	98	0
	8	ninguno		1,30	14	21,5
20	9	Oxiron 2000	1,0	2,11	59	0
	10	Cl ₄ Si	1,0	1,97	70	0
	11	ninguno		1,13	9	19,8
	12	Oxiron 2000	1,1	1,86	45	0
	13	Cl ₄ Si	1,1	1,77	56	0
	14	ninguno		1,08	6	22,6
	15	Oxiron 2000	1,3	1,76	40	0,4
	16	Cl ₄ Si	1,3	1,83	54	0,5
	17	Oxiron 2000	1,4	1,71	39	0,9
	18	Cl ₄ Si	1,4	1,66	45	0,3
25	19	Oxiron 2000	1,5	1,57	30	1,4
	20	Cl ₄ Si	1,5	1,66	39	0,3

(1) miliequivalentes por 100 partes de monómero

(2) todos los polímeros estaban libres de gel

Los datos anteriores muestran cómo pueden prepararse



polímeros de diversas viscosidades sin problemas de fluencia en frío, seleccionando el nivel de iniciador y el agente de tratamiento. La experiencia 1 muestra que sin el agente de tratamiento, el problema de la fluencia en frío existe incluso en los polímeros de viscosidad muy alta. Por otra parte, puede hacerse un caucho de valor Mooney bajo con esencialmente menor fluencia en frío, empleando niveles de iniciador mayores y un agente polifuncional de tratamiento (Experiencias 15 - 20). Las experiencias 2, 5, 8, 11 y 14 muestran que los intentos para producir polímeros de menor valor Mooney sin agente de tratamiento, hicieron aumentar la tendencia del producto a la fluencia en frío.

En los datos anteriores se emplearon métodos de ensayo normales en el caucho, para determinar las propiedades de tratamiento y físicas. Las viscosidades Mooney se determinaron por el método ASTM D927-57T. La viscosidad inherente se determinó disponiendo 0,1 gramos del polímero en una jaula de alambre en 100 mililitros de tolueno, y dejando reposar al polímero a unos 25° C durante 24 horas. A continuación se extrajo la jaula y se filtró la solución. A continuación se hizo pasar la solución a través de un viscosímetro tipo Medallia, a 25° C, habiéndose calibrado el viscosímetro con tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la muestra original. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución polimérica y la del tolueno.

La fluencia en frío, mientras no se indique lo contrario, se midió extruyendo el polímero a través de un orificio de 6,4 mm a una presión de 0,246 Kg/cm² y a una



temperatura de 50° C. Después de dejar 10 minutos para
alcanzar el estado estacionario, se midió la velocidad de
extrusión, anotando los valores en miligramos por minuto.
En el método de placa de vidrio para la determinación de
5 la fluencia en frío, se cortaron cuatro cilindros de 1,14
x 1,14 cm. de una placa de caucho moldeada por compresión,
y se situaron verticalmente entre dos placas de vidrio de
7,6 x 10,2 cm que pesaban por término medio 26-27 gramos.
Los cilindros se situaron en los ángulos de un rectángulo
10 de 3,8 x 5,1 cm en el centro de las placas, y el empareda-
do así formado se pesó con una placa de plomo de 7,6 x 10,2
cm que pesaba 160 gramos. Después de dejarlo durante 18
horas a 26,7° C, se retiró el peso y se midió el área de
contacto aumentada entre los cilindros y la placa superior.
15 La fluencia en frío anotada es la relación entre el área
final y el área inicial de contacto entre los cilindros de
caucho y la placa de vidrio.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
E.U.A., el día 9 de agosto de 1962, bajo el núm. 215.773,
20 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Método de preparar un polímero ramificado que com-
30 prende polimerizar por lo menos un monómero que es un dieno



conjugado o un compuesto aromático sustituido por vinilido en presencia de un iniciador de organo-monolitio y reaccionar el polímero terminado en litio resultante con un compuesto que tiene por lo menos tres lugares reactivos capaces de reaccionar con el enlace carbono-litio del polímero en forma tal que se produce un polímero ramificado por reacción entre dicho compuesto y una multiplicidad de moléculas de polímero.

2.- Método de acuerdo con el punto 1 en que el polímero terminado en litio resultante reacciona con 0,1 a 1,5 equivalentes basados en el litio del polímero de dicho compuesto que tiene por lo menos tres lugares reactivos.

3.- Método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que el polímero terminado en litio reacciona con 0,5 a 1 equivalentes de un compuesto que tiene por lo menos tres lugares reactivos.

4.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que dicho compuesto tiene por lo menos tres lugares reactivos que están seleccionados del conjunto formado por los grupos epóxido, isocianato, aziridinilo, aldehído, cetona, anhídrido y éster.

5.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3 en que dicho compuesto que tiene por lo menos tres lugares reactivos contiene átomos de halógenos.

6.- Método de acuerdo con el punto 5 en que el compuesto es un tetrahaluro de silicio o un trihalosilano.

7.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el iniciador de organolitio tiene la fórmula RLi en que R es un radical alifático, cicloalifático, o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de car-



bono.

5 8.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el polímero de dieno se obtiene de un dieno conjugado que tiene de 4 a 8 átomos de carbono por molécula.

9.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el iniciador de organolitio es n-butil-litio.

10 10.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que la reacción se efectúa a una temperatura entre 38 y 121° C.

11.- Método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que dicho compuesto que tiene lugares reactivos es un polímero de hidrocarburo epoxidado.

15 12.- Método de preparar un polímero ramificado.

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

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

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Pat. P. A.

289481

A.F.A.