

P. 24.919

A 71.252

Case 9445 JRH (AMS)

30 OCT 1963



289868

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 10 de julio de 1963, con el nº 289.868

en

ES P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY entidad norteamericana establecida en Bartlesville, Oklahoma, E.U.A., por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS EN BLOQUE"

-----

La presente invención se refiere a la preparación de polímeros de bloque, y más concretamente a un procedimiento para preparar nuevos polímeros de bloque de ciertos dienos conjugados y otros materiales no saturados.

5                   Es sabido que pueden prepararse diversos tipos de polímeros de diferentes materiales monoméricos, dependiendo el tipo concretamente formado, en general, del método seguido al poner en contacto los materiales en la zona de polimerización. Por ejemplo, pueden prepararse copolímeros, tal  
10 como copolímero butadieno-estireno, por la reacción simultánea



de los monómeros copolimerizables. También es posible preparar polímeros que se conocen generalmente como polímeros de injerto. Los polímeros de injerto resultan de la unión de un monómero a un polímero ya formado, en puntos distribuidos al azar a lo largo de la cadena polimérica. Puede obtenerse aún otro tipo de polímero siguiendo un método conocido como polimerización en bloque. Los polímeros, normalmente designados como polímeros de bloque, se forman polimerizando un monómero a continuación del final de un polímero, introduciendo el monómero en tal forma que esencialmente todas las moléculas co-reaccionantes entran en la cadena polimérica en este punto. El método concreto empleado en la preparación de los polímeros tiene gran influencia sobre las propiedades del producto obtenido. Así, copolímeros, polímeros de injerto y polímeros de bloque difieren grandemente en sus propiedades, incluso cuando el tanto por ciento en peso de cada uno de los materiales monoméricos contenidos en el polímero pueda ser el mismo en cada caso.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo para preparar polímeros de bloque de dienos conjugados y otros materiales monoméricos no saturados seleccionados.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar polímeros de bloque de monómeros seleccionados de entre (1) 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno e hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos, (2) vinil-piridinas y (3) haluros de vinilo, haluros de vinilideno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y esterres de homólogos de ácido acrílico; procedimiento que comprende poner inicialmente en contacto un primer monómero

289368



seleccionado de entre los monómeros de dichos grupos (1) y (2) con un catalizador correspondiente a la fórmula  $R(Li)_x$ , donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado de entre radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y x es un número entero de 1 a 4 inclusive, en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado de entre hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos, con objeto de formar un polímero de bloque de dicho monómero seleccionado; y, después de la polimerización de esencialmente todo dicho primer monómero seleccionado, poner en contacto dicho catalizador en presencia de dicho bloque polimérico y dicho diluyente hidrocarbonado (A) con un segundo monómero seleccionado de entre los monómeros de dichos grupos (1), (2) y (3) cuando dicho primer monómero es un monómero del grupo (1), o (B) con un segundo monómero seleccionado de entre los monómeros de dicho grupo (3) cuando dicho primer monómero es un monómero del grupo (2), siendo dicho segundo monómero distinto del empleado en dicho contacto inicial.

La presente invención proporciona también un polímero de bloque formado por bloques poliméricos de monómeros seleccionados de entre (1) 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno e hidrocarburos aromáticos vinil-sustituidos, (2) vinilpiridinas y (3) haluros de vinilo, haluros de vinilideno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y ésteres de homólogos de ácido acrílico, comprendiendo dicho polímero de bloque un primer bloque polimérico de al menos un monómero seleccionado de entre los monómeros de dichos grupos (1) y (2), y un segundo bloque polimérico de al menos un monómero seleccionado de entre los monómeros de dichos grupos (1), (2) y (3), siendo al menos un monómero de dicho



primer bloque polimérico distinto de al menos un monómetro de dicho segundo bloque polimérico.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que pueden prepararse polímeros de bloque de ciertos monómeros seleccionados en presencia de un catalizador organolítico. Los polímeros preparados por el procedimiento de la presente solicitud se distinguen de los copolímeros en que el producto polimérico final está constituido por bloques o segmentos. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el producto polimérico está constituido por bloques, cada uno de los cuales es un homopolímero de uno de los monómeros empleados en el procedimiento. Sin embargo, debe entenderse que los polímeros de bloque de la presente invención pueden incluir también bloques de copolímero y bloques de homopolímero, o solamente bloques de copolímero.

Es importante que los monómeros se pongan en contacto con el catalizador organolítico en la forma anteriormente descrita, porque en caso contrario no se forman los polímeros de bloque de la presente invención. Así, si se emplea una vinilpiridina del grupo (2) en el contacto inicial, el segundo monómero debe ser uno seleccionado de entre los incluidos en el grupo (3), ésto es, un haluro de vinilo, un haluro de vinilideno, acrilonitrilo, un éster de ácido acrílico o un éster de un homólogo de ácido acrílico. Sin embargo, cuando se emplea en el contacto inicial un monómero seleccionado del grupo (1), ésto es, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o un hidrocarburo aromático vinil-sustituido, el segundo monómero puede seleccionarse de entre los grupos (1), (2) y (3). Debe notarse que en ningún caso se utiliza en la fase inicial de contacto un monómero del grupo (3). En cualquiera de los méto-

289368



dos de carga anteriormente descritos, debe entenderse que se pueden emplear mezclas de monómeros seleccionados de entre los grupos de materiales descritos, para preparar los polímeros de bloque de la presente invención. La presente invención, en general, tiene como resultado la producción de polímeros de bloque que contienen dos o más bloques poliméricos individuales siendo al menos un monómero empleado en la formación de un bloque polimérico distinto de un monómero empleado en la formación de un bloque polimérico adyacente.

Si bien la presente invención es especialmente aplicable a la producción de polímeros formados por bloques homopoliméricos, pueden obtenerse otros productos poliméricos diferentes y no equivalentes siguiendo los métodos de otras realizaciones de la presente invención. Así, en un aspecto, se cargan simultáneamente un dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno, y un hidrocarburo aromático vinil-sustituído, tal como estireno, a una zona de reacción que contiene un diluyente hidrocarbonado y el catalizador organo-lítico. La polimerización que tiene lugar tiene como resultado la formación de un homopolímero del dieno, o de un copolímero que contiene, como máximo, un número muy pequeño de unidades estireno. Después de que la polimerización ha transcurrido hasta que, por ejemplo, se ha convertido un 50% del dieno, se carga a la zona de reacción un compuesto polar, tal como se describe a continuación. Debido a la adición del compuesto polar se forma un bloque de copolímero butadieno-estireno, dando como resultado, por tanto, un producto polimérico de bloque que comprende un bloque de polibutadieno y un bloque de copolímero butadieno-estireno.

Según otra realización de la presente invención, se carga un dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno, a una zo-

289868



na de reacción que contiene una mezcla disolvente que compren-  
de un hidrocarburo y un compuesto polar y el catalizador orga-  
nolítico. Se deja que polimerice una porción del butadieno, por  
ejemplo, 25%, después de lo cual se añade un segundo monómero,  
5 tal como un hidrocarburo aromático vinil-sustituído, a la zona  
de reacción. El producto polimérico de bloque resultante compren-  
de un bloque de homopolímero de butadieno y un bloque de copo-  
límero de butadieno y el otro monómero, por ejemplo, estireno.  
En otra realización más de la presente invención, se añaden un  
10 dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno, y un hidrocarburo aro-  
mático vinil-sustituído, tal como estireno, a una zona de reac-  
ción que contiene una mezcla disolvente que comprende un hidro-  
carburo y un compuesto polar. Se deja que la polimerización  
transcurra hasta una conversión del 100%, después de lo cual se  
15 introduce un dieno conjugado en la zona de reacción. El produc-  
to polimérico de bloque resultante comprende un bloque de co-  
polímero y un bloque de homopolímero. Como alternativa, puede  
emplearse como segunda carga una mezcla de monómeros distinta  
de la primera carga, de forma que produzca un producto polimé-  
rico de bloque que comprende bloques de copolímeros.

El compuesto organo-lítico empleado como cataliza-  
dor en el procedimiento de la presente invención corresponde a  
la fórmula  $R(Li)_x$ , donde R es un radical hidrocarburado selec-  
cionado de entre radicales alifáticos, cicloafáticos y aromá-  
25 ticos, y x es un número entero de 1 a 4, inclusive. La R de la  
fórmula tiene una valencia igual al número entero, y contiene  
de preferencia de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive, si bien  
cae dentro del ámbito de la presente invención el empleo de  
compuestos de peso molecular más elevado. Los ejemplos de estos  
30 compuestos incluyen metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio

289858



terc-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio,  
4-butilfenil-litio, p-tolil-litio, 4-fenil-butil-litio,  
ciclohexil-litio, 4-butilciclohexil-litio, 4-ciclohexil-  
butil-litio, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1-10-dilitio-  
5 decano, 120-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-di-  
litiobuteno-2, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,5-dilitionaftaleno,  
1,2-dilitio-1,2,-difeniletano, 9,10-dilitio-9,10-dihidroan-  
traceno, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitiopentano,  
1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,2,5-tri-  
10 litionaftaleno, 1,3,5-trilitioantraceno, 1,3,5,8-tetralitio-  
decano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitioci-  
clohexano y 1,2,3,5-tetralitio-4-hexilantraceno.

Los dienos conjugados que se emplean en la pre-  
paración de los polímeros de bloque de la presente invención  
15 son 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 la presen-  
te invención pueden ser cualquier hidrocarburo aromático vi-  
nil-sustituído. Debe entenderse que un compuesto que tenga  
20 un sustituyente en el átomo de carbono en posición alfa, tal  
como el alfa-metil-estireno, no es aplicable a la práctica  
de la presente invención. Los ejemplos de hidrocarburos aro-  
máticos vinil-sustituídos que pueden utilizarse ventajosamente  
incluyen estireno, 1-vinilnaftaleno y 3-metilestireno.

25 Con el término "vinilpiridinas" tal como aquí  
se emplea, se pretende designar las piridinas que contienen  
un radical vinilo como único sustituyente. Las vinil-piridi-  
nas que pueden emplearse incluyen 2-vinilpiridina, 3-vinil-  
piridina, y 4-vinilpiridina.

30 Como se ha indicado anteriormente, pueden em-



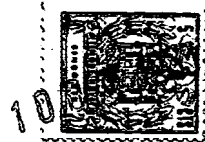
plearse haluros de vinilo y haluros de vinilideno en la práctica de la presente invención. Los ejemplos de haluros adecuados incluyen cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno. También pueden emplearse ésteres de ácido acrílico y ésteres de homólogos de ácido acrílico en la preparación de los polímeros de bloque de la presente invención. Los ejemplos de tales compuestos incluyen metacrilato de metilo, acrilato de etilo, etacrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de etilo, propacrilato de metilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, y metacrilato de fenilo.

Como se ha mencionado anteriormente, la polimerización se efectúa en presencia del diluyente seleccionado del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos. Los hidrocarburos preferidos de estos tipos son los que contienen de 3 a 12 átomos de carbono, inclusive. Los ejemplos de hidrocarburos adecuados que pueden emplearse incluyen propano, iso-butano, n-pentano, isoctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, etilciclopentano, dimetilciclopentano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y naftaleno. También pueden emplearse mezclas de estos diversos materiales. También cae dentro del ámbito de la presente invención el empleo de un compuesto polar que no desactiva el catalizador organo-lítico, en mezcla con el diluyente hidrocarbonado. Se ha encontrado que el empleo de tales compuestos polares aumenta la velocidad a que se polimerizan los materiales monoméricos. Ejemplos de compuestos polares que pueden utilizarse ventajosamente son éteres, tioéteres (sulfuros) y aminas terciarias. Los ejemplos concretos de tales materiales polares incluyen dimetil éter,



5 dietil éter, etil metil éter, etil propil éter, di-n-propil éter, di-n-octil éter, anisol, dioxano, 1,2-dimetoxietano, dibencil éter, difenil éter, óxido de tetrametileno (tetra- hidrofurano), sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sul- furo de di-n-propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de me- til etilo, di-metil-etilamina, tri-n-propilamina, tri-n-bu- tilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, N-metil-N-etilanilina, N-metil-morfolina, piridina y quino- leina. Debe entenderse también que se pueden emplear mezclas  
10 de estos compuestos polares en la práctica de la presente invención. La cantidad de compuestos polares empleados en mezcla con el diluyente hidrocarbonado está generalmente comprendida en el intervalo de 0,005 a 50% en peso de la mezcla total.

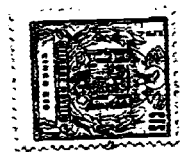
15 El procedimiento de polimerización de la pre- sente invención puede efectuarse a una temperatura compren- dida en el intervalo entre -80 a 150°C. Sin embargo, se pre- fiere efectuar el procedimiento a una temperatura compren- dida en el intervalo entre -20 a 80°C. La reacción de poli-  
20 merización puede efectuarse a presiones autógenas. General- mente es conveniente trabajar a presiones suficientes para mantener los materiales monómicos esencialmente en la fase líquida. De esta forma, la presión dependerá de los materia- les concretos que se estén polimerizando, del diluyente que  
25 se emplee y de la temperatura a que se va a efectuar la po- limerización. Sin embargo, pueden emplearse, si así se desea, presiones mayores, obteniéndose dichas presiones por algún método tal como la introducción en la reacción de un gas a  
30 presión que sea inerte respecto a la reacción de polimeriza- ción.



La cantidad de catalizador que se emplea en la preparación de los polímeros de bloque de la presente invención puede variar dentro de un margen bastante amplio. En general, se emplean en el procedimiento al menos 0,3 miliequivalentes, por ejemplo, de 0,3 a 100 miliequivalentes, del compuesto organo-lítico por 100 partes en peso de los monómeros totales que se van a polimerizar. Esto es, con un iniciador mono-lítico se emplean al menos 0,3 milimoles, mientras que con iniciadores di-, tri- o tetralíticos puede utilizarse una cantidad correspondientemente menor, esto es, 0,15, 0,10 ó 0,075 milimoles. El límite superior de la cantidad de compuesto organo-lítico a emplear depende en primer lugar de la viscosidad inherente que se desee para el polímero que resulta de la polimerización. La viscosidad inherente del polímero producido disminuye al aumentar las cantidades de compuesto organo-lítico. Un nivel de catalizador preferido es de 0,6 a 15 miliequivalentes de organo-litio por 100 partes en peso de monómeros totales cargados.

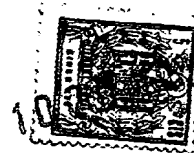
El procedimiento de polimerización de la presente invención se hace transcurrir cargando inicialmente los componentes del catalizador y el diluyente a una zona adecuada de reacción con presión. El monómero (o monómeros) seleccionado para ser polimerizado inicialmente, se carga a continuación a la zona de reacción. Se deja que la polimerización transcurra hasta que se ha polimerizado esencialmente todo este monómero, como lo indica, por ejemplo, la reducción de presión que tiene lugar en la zona de reacción. Después de completarse la polimerización de la carga inicial de monómero, se vuelve a introducir a presión en la zona de reacción otro monómero que es distinto del monómero cargado ini-

289858



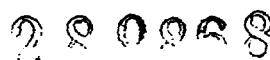
cialmente, y se deja de nuevo que la polimerización transcu-  
 rra hasta que se ha polimerizado esencialmente todo este úl-  
 timo material monomérico. Este método puede repetirse a con-  
 tinuación con cargas alternadas de monómeros diferentes, has-  
 ta que se obtiene un polímero de bloque de la composición  
 deseada. Es necesario, bien gastar esencialmente la totali-  
 dad de cada monómero cargado antes de cargar otro, o bien  
 eliminar el monómero sin polimerizar antes de añadir otro.  
 Así, debe entenderse que cae dentro del ámbito de la presen-  
 te invención el dejar que la polimerización transcurra sólo  
 hasta que se ha gastado una porción de una de las cargas de  
 monómero, después de lo cual se elimina de la zona de reac-  
 ción el resto de este monómero. A continuación se añade otro  
 monómero al catalizador y polímero en la zona de reacción.  
 Cuando se emplea un dieno conjugado como carga inicial de  
 monómero, suele preferirse el empleo de un monómero que no  
 sea un dieno conjugado, como segundo material de carga. Sin  
 embargo, puede emplearse como segunda carga un dieno con-  
 jugado distinto del que se cargó inicialmente.

Se sabe que diversos materiales desactivan la  
 composición catalítica de la presente invención. Estos ma-  
 teriales incluyen agua, mercaptanos, y aminas primarias y  
 secundarias. Es muy conveniente, por tanto, que los monó-  
 meros estén exentos de estos materiales, así como de otros  
 materiales que tienden a desactivar el catalizador. Puede  
 emplearse cualquiera de los medios conocidos para la elimi-  
 nación de tales contaminantes. Asimismo, se prefiere que el  
 diluyente empleado en el procedimiento esté esencialmente  
 libre de impurezas tales como agua, oxígeno y similares.  
 En relación con ésto, es conveniente eliminar aire y humedad



del recipiente de reacción en el que se efectúa la polimerización. Si bien se prefiere efectuar la polimerización bajo condiciones anhidras o esencialmente anhidras, debe entenderse que se puede tolerar alguna cantidad de agua en la mezcla de reacción. Sin embargo, la cantidad de agua que puede tolerarse en la mezcla es insuficiente para desactivar completamente el catalizador.

Después de completarse la reacción de polimerización, o después de que la polimerización se ha efectuado hasta el grado deseado, se trata toda la mezcla de reacción para desactivar el catalizador y recuperar el producto polimérico. Si bien debe entenderse que se puede emplear cualquier método adecuado, un método para realizar el tratamiento deseado incluye la adición de un material desactivador del catalizador, tal como agua, un alcohol, por ejemplo alcohol etílico o alcohol isopropílico, un ácido orgánico o inorgánico. Generalmente se prefiere añadir solo una cantidad de material desactivador del catalizador que es suficiente para desactivar el catalizador sin originar la precipitación del polímero disuelto. También se ha encontrado ventajosa la adición de un antioxidante, tal como fenil-beta-naftilamina, a la solución del polímero, antes de la precipitación del polímero. Después de la adición del material desactivador del catalizador y del antioxidante, el polímero presente en la solución puede precipitarse a continuación por adición de un exceso de un material tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Debe entenderse que la desactivación del catalizador y precipitación del polímero pueden realizarse en una sola fase. El polímero precipitado puede recuperarse a continuación por filtración, decantación,






o algún método similar. Con objeto de purificar más el polímero, el polímero separado se puede disolver de nuevo en un disolvente adecuado, y precipitarse otra vez por adición de un alcohol. A continuación, el polímero se recupera otra vez por algún medio de separación adecuado, como se ha indicado anteriormente, y se seca. En esta fase de purificación puede emplearse cualquier disolvente hidrocarbonado adecuado para disolver de nuevo el polímero. El diluyente y el alcohol pueden separarse en todos los casos, por ejemplo, por destilación fraccionada, y volverse a utilizar en el procedimiento. Como se ha indicado anteriormente, cae dentro del ámbito de la presente invención el empleo de un antioxidante en el procedimiento, para evitar la oxidación del polímero. El antioxidante puede añadirse a la mezcla de reacción antes de la precipitación del polímero, a la solución del polímero disuelto de nuevo, o al diluyente en el que después se va a disolver de nuevo el polímero.

Puede obtenerse un conocimiento más completo de la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, con los que no se pretende, sin embargo, limitar indebidamente la presente invención.

#### EJEMPLO I

Se realizó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno-estireno mediante el procedimiento de la presente invención.

Las soluciones de n-butil-litio empleadas en estas experiencias se prepararon de la siguiente manera. Se barrió con nitrógeno previamente purificado un matraz de tres bocas, de 1000 mililitros, provisto de un condensador de reflujo, un embudo de goteo con una salida lateral de gases, y un agitador de gran velocidad, y se cargó con 200 mililitros

10 OCT. 

de éter de petróleo seco y libre de olefinas y 3,8 g de alambre de litio que se cortó en longitudes de aproximadamente 0,5 cm. A continuación se montó el embudo de goteo, y se cargó en el embudo de goteo una solución de 23 g de 1-clorobutano en 100 ml de éter de petróleo. A continuación se puso en funcionamiento el agitador, y se llevó a gran velocidad, después de lo cual se añadió la solución de clorobutano, sin refrigerar, a una velocidad suficiente para mantener un reflujo suave. Cuando se completó la adición de la solución de clorobutano, se continuó la agitación durante 1 a 2 horas, después de lo cual se dejó reposar la mezcla durante la noche. El contenido del matraz se transfirió a continuación a un recipiente, mediante un dispositivo de succión adecuado, a través de una tubería de acero inoxidable de 1/8" (3,2 mm). A continuación se centrifugó el recipiente, y la solución sobrenadante de n-butil-litio se hizo pasar cuidadosamente a presión a una botella seca llena de nitrógeno. El análisis mostró que la solución era aproximadamente 0,462 molar respecto a n-butil-litio.

Las experiencias de polimerización aquí descritas se realizaron en botellas de bebidas de 200 g y 340 g que, en primer lugar, se cargaron con la cantidad apropiada de disolvente de la reacción seco. Se dispersó nitrógeno previamente purificado a través de un tubo de vidrio fritado, y se hizo burbujear a través del disolvente a la velocidad de 3 lts. por minuto durante 3 a 20 min. Para cargas de 10 a 20 g de monómero, las botellas se taparon en primer lugar con juntas de goma y tapones metálicos, y el monómero y el alcohol-litio se introdujeron, en este orden, mediante una aguja hipodérmica. Antes de tapar se pesaron e introdujeron grandes cargas de monómero. Las botellas cargadas se agitaron

289858



agitaron a continuación en baños de temperatura constante durante el tiempo de polimerización requerido.

Para terminar la polimerización se añadieron de 50 a 100 ml de una solución en benceno o tolueno que contenía aproximadamente un 5% en peso de alcohol isopropílico y un 2% en peso de fenil-beta-naftilamina. La amina se añadió para que actuase como antioxidante. El polímero elastómero se precipitó a continuación por adición de un exceso de alcohol isopropílico, después de lo cual el polímero se secó en una estufa de vacío.

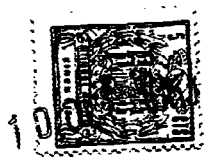
En estas experiencias se empleó la siguiente receta de polimerización.

	<u>Partes en peso</u>
1,3-butadieno	75 o 100
Estireno	25 o 100
Ciclohexano*	390
n-butil-litio**	0,16 (2,5 milimoles)
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	3 o 6

\* Antes de su empleo, se hizo burbujear nitrógeno previamente purificado a través del ciclohexano, durante 30 min. a 3 l/min, y otra vez después de haber sido cargado en la botella, durante 5 min, a esta misma velocidad.

\*\* Se empleó una solución 0,462 molar de n-butil-litio en pentano.

En estas experiencias, el ciclohexano se cargó siempre en primer lugar, mientras que los otros mate-



riales se cargaron en varios órdenes diferentes. En este ejemplo, y en los siguientes, cuando se prepararon los polímeros de bloque de la presente invención, se polimerizó una carga individual de monómero esencialmente hasta el fin, antes de
   
 5 añadir otra carga de monómero. Los resultados de estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla I. En la Tabla I, las abreviaturas Bd, Est y BL designan, respectivamente, 1,3-butadieno, estireno y butil-litio. Los tiempos que se muestran en la tabla indican según los casos, el intervalo entre
   
 10 cargas, o el período desde la última carga hasta que se terminó la polimerización.

TABLA I

\*

	<u>Experiencia nº</u>		<u>Tiempo total de reacción, horas</u>	<u>Conversión, %</u>
15	1	Bd y BL-3 horas-Est-3 horas	6	100
	2	1/2 Bd y BL-2 horas-Est-2 horas-1/2 Bd-2 horas	6	92
	3 (control)	Bd y BL-6 horas	6	72
	4 (control)	Bd y BL-3 horas	3	70
	5 (control)	Est y BL-6 horas	6	100
20	6 (control)	Est y BL-3 horas	3	100

\* En este ejemplo, y en los siguientes, indica tanto por ciento de monómeros totales convertidos en polímero.

Las propiedades de los polímeros anteriormente preparados se exponen a continuación en la Tabla II.
   
 25

289868

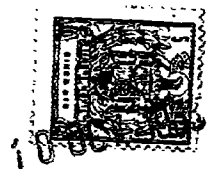


TABLA II

Polímero de la experiencia nº	Aspecto del polímero	Indice de refracción a 25°C (1)	Viscosidad inherente	Contenido en estireno (2) % en peso	
5	1	elástómero	1,537	0,88	24-26
	2	elastómero	1,5350	0,97	23,2
	3	blando, claro	1,5182	1,08	0
	4	blando, claro	-	-	0
	5	blanco, sólido	-	0,34	-
10	6	blanco, sólido	-	-	-

(1) Las determinaciones del índice de refracción se hicieron, en este ejemplo y en los siguientes, en muestras que no contenían antioxidante.

15 (2) Determinado mediante un gráfico del índice de refracción frente al contenido en estireno.

Nota: Los guiones indican, en esta tabla y en las siguientes, que la propiedad no se determinó.

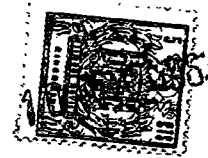
20 Las experiencias 1 y 2, que se efectuaron de acuerdo con la presente invención, produjeron productos elastómeros.

En las experiencias anteriores, ninguno de los polímeros contenía gel.

EJEMPLO II

25 Se hizo otra serie de experiencias siguiendo el método del Ejemplo I. El orden de carga se varió en estas experiencias, salvo en el caso del disolvente, que siempre se cargó en primer lugar. Estas experiencias se realizaron de acuerdo con la siguiente receta.

289868



Receta

		<u>Partes en peso</u>
	1,3-butadieno	75
5	Estireno	25
	Ciclohexano*	390
	n-butil-litio*	0,16 (2,5 milimoles)
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	6 horas
10	*Véanse las notas en la receta del Ejemplo I.	

Los resultados de estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla III. Las abreviaturas empleadas en la Tabla III son las mismas empleadas en el Ejemplo I.

15 TABLA III

Experiencia n°	<u>Orden de carga y método</u>	<u>Conversión %</u>
7	Bd y BL-3 horas-Est-3 horas )	
8	Bd y BL-3 horas-Est-3 horas )	99
20 9	1/2 Bd y BL-2 horas-Est-2 horas- 1/2 BD-2 horas )	
10	1/2 Bd y BL-2 horas-Est-2 horas- 1/2 BD-2 horas )	97

25 Las propiedades físicas de los anteriores polímeros se muestran a continuación en la Tabla IV. Se aprecia que se combinaron los productos poliméricos de cada conjunto de experiencias que se llevaron a cabo por métodos idénticos, y que se midieron las propiedades del producto combinado.

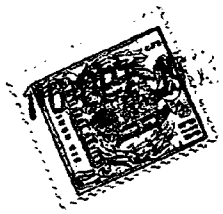


TABLA IV

Polímero de las experiencias n <sup>o</sup>	Viscosidad inherente	Indice de refracción a 25°C (1)	Contenido en estireno, % en peso
7 y 8	0,85	1,5360	24,6
9 y 10	0,92	1,5362	25,0

(1) Véase nota al pié de la Tabla II.

Los polímeros de las experiencias 7 y 8, y 9 y 10, se fraccionaron a continuación, mediante extracción con un disolvente, para determinar si se había producido polímeros homogéneos. Tal como aquí se emplea, el término "polímero homogéneo" significa un polímero en el que las fracciones de pesos moleculares diferentes tienen esencialmente el mismo contenido por término medio en estireno combinado.

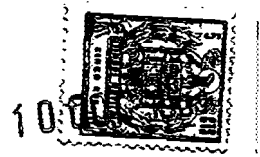
El método seguido consistió en disolver aproximadamente 20 g de polímero cuya homogeneidad se iba a analizar, en aproximadamente un litro y medio de tolueno. A continuación se añadió una cantidad finita de alcohol metílico para originar la precipitación de una porción del polímero disuelto. Después de dejarlo reposar durante aproximadamente 24 horas, la fase precipitada se separó, y el polímero se recuperó de esta fase separando el tolueno en un baño de agua caliente. A continuación, el polímero se secó en una estufa de vacío. Cada fracción se precipitó y recuperó de esta forma, y a continuación se analizó. Los resultados se exponen en la Tabla V.

Los polímeros así preparados se sometieron también a un método de oxidación que destruyó las moléculas poliméricas que contenían insaturación (polibutadieno). Este método



de oxidación se basa en el principio de que las moléculas  
 poliméricas que contienen enlaces etilénicos, cuando se  
 disuelven en p-diclorobenceno y tolueno, pueden romperse  
 en fragmentos por reacción con hidroperóxido de terc-butilo,  
 catalizada con tetróxido de osmio. Las moléculas poliméricas  
 saturadas o los fragmentos moleculares tales como poliesti-  
 reno o las unidades de poliestireno en polímeros de bloque  
 que no contienen enlaces etilénicos, permanecen intactas.  
 Los fragmentos pequeños (aldehidos de bajo peso molecular)  
 y los fragmentos de poliestireno de bajo peso molecular  
 del bloque de copolímero son solubles en etanol mientras  
 que el poliestireno de alto peso molecular no atacado, pro-  
 cedente del bloque de homopolímero de estireno, es insoluble  
 en etanol. De esta forma es posible realizar una separación  
 del poliestireno de alto peso molecular que constituye el  
 bloque de homopolímero del polímero de bloque.

Se cortaron en pequeños trozos aproximadamente  
 0,5 g del polímero que se iba a someter al método de oxi-  
 dación, pesados con un error menor de un miligramo, y se  
 cargaron a un matraz de 125 ml.; a continuación se cargaron  
 al matraz de 40 a 50 g de p-diclorobenceno, y el contenido  
 del matraz se calentó a 130°C. El matraz se mantuvo a esta  
 temperatura hasta que se disolvió el polímero presente .  
 La solución se enfrió a continuación a 80 a 90°C, y se  
 añadieron 8,4 ml. de una solución acuosa de hidroperóxido  
 de terc-butilo al 71,3% en peso. A continuación se añadió al  
 contenido del matraz 1 ml. de tetróxido de osmio en tolueno  
 0,003 molar, y la solución resultante se calentó a entre 110  
 y 115°C, durante 10 minutos. A continuación se enfrió la so-  
 lución a entre 50 y 60°C, después de lo cual se añadieron



20 ml de tolueno, y la solución se vertió lentamente sobre  
250 ml de etanol que contenía unas pocas gotas de ácido  
sulfúrico concentrado. El poliestireno se coaguló separán-  
dose de la solución, y este polímero se recuperó y secó. La  
5 cantidad de poliestireno recuperado de esta forma se muestra  
en la última columna de la Tabla V. Se aprecia que en el caso  
de las experiencias 7-8 y 9-10 se recuperaron 22,6 y 21,8%  
en peso de poliestireno. Las medidas del índice de refracción  
10 de los mismos polímeros mostraron una incorporación de 24,6  
y 25,0% en peso de estireno. De esta forma se ve que con el  
método de degradación oxidativa no se recupera todo el po-  
liestireno disponible. La diferencia del análisis de esti-  
reno por el índice de refracción y por degradación oxidativa  
15 ha resultado ser aproximadamente del 3% en el caso concreto  
de este polímero de bloque. Estos datos indican que los pro-  
ductos de las experiencias 7-8 y 9-10 eran polímeros de blo-  
que formados por bloques de homopolímero de 1,3-butadieno y  
estireno.

289858



TABLA V

Polímero de las experiencias nº	Fracción	% en peso del original	Viscosidad inherente	Índice de refracción a 25°C (1)	Contenido en estireno, % en peso	Poliestireno recuperado por degradación oxidativa, % en peso
7 y 8	Original	100	0,85	1,5360	24,6	22,6
	1	46	0,97	1,5355	24,0	no medido
	2	38	0,85	1,5369	25,5	no medido
9 y 10	Original	100	0,92	1,5362	25,0	21,8
	1	42	0,94	1,5369	25,5	no medido
	2	48	0,88	1,5379	27,0	no medido
	3	10	0,49	-	-	no medido

(1) Véase nota al pie de Tabla II.

22

20000000





Los valores de la Tabla V muestran que los polímeros de bloque preparados de acuerdo con la presente invención eran polímeros homogéneos, esto es, el contenido en estireno de las fracciones es aproximadamente el mismo que el del polímero total.

### EJEMPLO III

Se realizó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de 1,3-butadieno y acrilonitrilo, por una polimerización catalizada con butil-litio. El butil-litio empleado en estas experiencias se preparó tal como se ha descrito en el Ejemplo I, y las experiencias de polimerización se efectuaron en botellas de bebidas, tal como se ha descrito anteriormente. Las recetas de polimerización empleadas fueron las siguientes:

#### Recetas

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Butadieno	0	50-100	75-50
Acrilonitrilo	100	100-50	25-50
Ciclohexano <sup>a</sup>	390	390	390
n-butil-litio <sup>b</sup>	variable	variable	variable
Temperatura, °C	50	50	50
Tiempo, horas	21,5	21,5	21,5

a - Se hizo burbujear nitrógeno previamente purificado durante 30 min en una bombona de 3,785 lts. y otra vez en cada botella de bebidas de 200 g durante



5 minutos, empleando una velocidad de nitrógeno de 3 lts. por minuto.

b - 0,252 M, en pentano.

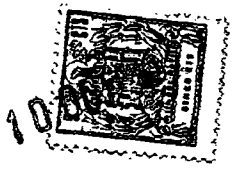
5 c - El butadieno se cargó en la botella en estas experiencias y se inició la polimerización. Después de un tiempo de reacción de 3 horas se cargó el acrilonitrilo. En las recetas A y B, se cargó al principio de la experiencia todo el monómero que se iba a emplear.

10 Los resultados de estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla VI.

289868

TABLA VI

Experiencia nº	Butil-litio		Partes de butadieno	Partes de acrilonitrilo	Aspecto	Después de la iniciación	Conversión %	Aspecto del producto
	Receta	Ml de solución 0,252 M						
11	A	15	5,95	0	100	Precipitado amarillo inmediato	21	Polvo amarillo
12	A	10	4,0	0	100	Precipitado amarillo inmediato	14	Polvo amarillo
13	A	5	2,0	0	100	Precipitado amarillo inmediato	7	Polvo amarillo
14	B	10	4,0	90	10	Precipitado marfil inmediato	9	Polvo amarillo
15	B	10	4,0	75	25	Precipitado amarillo inmediato	14	Polvo amarillo
16	B	10	4,0	50	50	Precipitado amarillo inmediato	14	Polvo amarillo
17	B	5	2,0	75	25	Precipitado amarillo inmediato	5	Polvo amarillo
18	B	5	2,0	50	50	Precipitado amarillo inmediato	6	Polvo amarillo
19	C	10	4,0	75	25	Solución amarilla	91	Polvo Rojo, elastomero
20	C	10	4,0	50	50	Solución amarilla	32	Rojo, elastomero
21	C	5	2,0	75	25	Solución amarilla	78	Naranja, elastomero
22	C	5	2,0	50	50	Solución amarilla	43	Naranja, elastomero



22  
20  
21  
22  
22  
22

25



En las experiencias anteriores puede observarse que el hecho de cargar butadieno y acrilonitrilo al comienzo de la experiencia (Receta B) tuvo como resultado la precipitación inmediata de un polímero similar a un homopolímero de acrilonitrilo (Receta A). Asimismo, puede observarse por las experiencias que emplean la Receta C que se producen polímeros de bloque cuando se carga inicialmente butadieno, seguido por el acrilonitrilo.

Se evaluaron ciertas propiedades de los polímeros preparados en las experiencias que emplean la Receta C. Los resultados de estas experiencias se dan a continuación en la Tabla VII.

TABLA VII

Polímero de	Indice de	Contenido	Acrilonitrilo	Visc.
la experien-	refracción	en nitróge-	lo % en pe-	Gel
cia nº	a 25° C	no, % en peso	so (aprox.)	inh.
19	1,5210	4,8	18	0,49 9*
20	1,5218	-	no calculado	0,23 0
21	1,5190	1,8	7	0,71 0
22	1,5188	-	no calculado	0,58 0

\* Indice de hinchamiento = 20

EJEMPLO IV

Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de 1,3-butadieno y 2-vinilpiridina por el método de carga intermitente de la presente invención.

El butil-litio empleado en estas experiencias, que se preparó de la misma forma descrita en el Ejemplo I,

289868



se cargó en cada una de las experiencias de polimerización como solución 0,310 molar en ciclohexano. Las recetas de polimerización para estas experiencias fueron las siguientes:

5

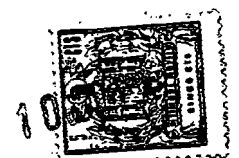
Recetas de polimerización

		Partes en peso, salvo indicación			
		<u>contraria</u>			
	<u>Ingrediente</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
10	1,3-butadieno	50	75	85	95
	2-vinilpiridina	50	25	15	5
	Ciclohexano	780	780	780	780
	n-butil-litio	4mmoles*	4 mmoles*	4 mmoles*	4
15	Temperatura, °C	50	50	50	mmoles* 50
	Tiempo total, horas	5,5	5,5	5,5	5,5

\*Milimoles por 100 partes de monómeros.

En cada una de las experiencias que empleaban las anteriores recetas se cargó la cantidad adecuada de ciclohexano a una botella de polimerización, tras lo cual se añadió la cantidad adecuada de butadieno. A continuación se inició la polimerización, cargando el butil-litio. La polimerización del butadieno se efectuó durante 4,5 horas, introduciéndose al cabo de este tiempo la 2-vinilpiridina en cada botella. Después de una hora, se terminó la polimerización añadiendo 16 partes en peso de alcohol isopropílico por 100 partes en peso de monómero total. La adición de este material originó la precipitación del polímero. A continuación se determinaron las conversiones evaporando el disolvente del polí-

30



mero coagulado.

Los resultados de estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Experiencia nº	Receta	Conversión %	Índice de refracción a 25°C	% en peso de vinilpiridina en polímero
5	A	98	-	-
	B	100	1,5333	24,9
10	C	98	1,5267	15
	D	96	1,5210	4,9

EJEMPLO V

Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de isopreno-estireno, de acuerdo con el método de los ejemplos anteriores. Las recetas de polimerización para estas experiencias se exponen a continuación.

Receta

	<u>Partes</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
20	Isopreno (MBd)	75	75	75	75
	Estireno (E)	25	25	25	25
	Ciclohexano	390	390	390	390
	Etil éter	nada	25	nada	25
	n-butil-litio (BL)	variable	0,26	variable	0,26
25	Temperatura, °C	50	50	50	50
	Tiempo (total), horas	8	8	8	8
	Orden de carga	Como se muestra en la Tabla IX			
	Tiempo entre incrementos	4,0	4,0	2,67	2,67

Los resultados de las experiencias que se hicieron de acuerdo con estas recetas se exponen a continuación en la Tabla IX.

289868

Tabla IX

Experiencia nº	Rece- ta	Butil-litio <sup>d</sup> P%M	Orden de carga del monómero <sup>a</sup>	Incremento, partes Iso- Esti- preno reno	Conver- sión,%	Visco- sidad inhe- rente	Índice de refracción a 25°C	Conte- nido en es- tireno	Poliestireno re- cuperado por de- gradación oxi- dativa,% en peso	Visc. inh.
27	A	0,26	4,0 MBd-E	75 25	102	0,53	1,5361	24,5	21,7	0,15
28	A	0,19	3,0 MBd-E	75 25	103	0,91	1,5353	23,0	-	-
29	C	0,26	4,0 MBd-E-MBd	37,5 25	103	0,55	1,5354	23,5	20,7	0,14
30	C	0,19	3,0 MBd-E-MBd	37,5 25	103	0,78	1,5359	24,0	-	-
31	B	0,26	4,0 MBd-E	75 25	103	0,51	1,5328	22,0	21,9	0,12
32	D	0,26	4,0 MBd-E-MBd	37,5 25	101	0,72	1,5327	21,5	21,5	0,18

a. El orden total de carga fué ciclohexano-etil éter-incremento de monómero-butil-litio-incrementos de monómero.

b. Determinado en un gráfico de índice de refracción frente a contenido en estireno.

c. Tal como se describe en el Ejemplo II.

d. P%M - partes por cien partes de monómero

M%M - milimoles por cien partes de monómero.

e. Valores superiores al 100% debido a un ligero exceso de carga de isopreno.

280868





El polímero de la experiencia 29 se extrajo para determinar su homogeneidad, siguiéndose el método descrito en el Ejemplo II. Estos datos de extracción se exponen a continuación en la Tabla X.

5

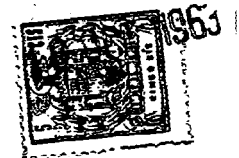
Tabla X

	<u>Fracción</u>	<u>% en peso</u>	<u>Vis. inh.</u>	<u>Indice de re- fracción a 25°C</u>	<u>Contenido en estireno, % en peso</u>
	Original	100	0,59	1,5364	25,0
10	I	41,5	0,69	1,5330	20,0
	II	8,8	0,57	1,5337	21,0
	III	9,6	0,50	1,5348	22,5
	IV	7,5	0,52	1,5350	23,0
	V	10,5	0,46	1,5362	24,5
15	VI	14,0	0,45	1,5382	27,5
	VII	1,9	0,19	-	-
	Pérdida	6,2			

20 Cuando se procedió de acuerdo con la presente invención, como en la experiencia 29, los datos muestran que se recuperó como producto un polímero homogéneo.

EJEMPLO VI

25 Se efectuó una experiencia en la que se preparó un polímero de bloque de butadieno y estireno por el método de carga intermitente de la presente invención. El butil-litio se preparó de la misma forma descrita en el Ejemplo I. Se cargó en el recipiente la cantidad adecuada de ciclohexano y dietil éter, tras lo cual se añadió el butadieno. A continuación se inició la polimerización añadiendo 30 el butil-litio. La polimerización del butadieno se efectuó



5 durante tres horas, introduciéndose el estireno al cabo de este tiempo. Después de un período de 14 horas, se terminó la polimerización por adición de un alcohol que originó la precipitación del polímero. La receta de polimerización empleada en esta experiencia fué la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	75
Estireno	25
10 Ciclohexano	390
Diethyl éter	25
n-butyl-litio	0,19 (3,0 milimoles)
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	17 (total)

15 Los resultados de esta experiencia se exponen a continuación en la Tabla XI.

TABLA XI

Conversion, %	100
20 Viscosidad Mooney, ML-4	38
Viscosidad inherente	1,09
Indice de refracción a 25°C	1,5319
Estireno combinado, %	21,0
25 Insaturación por análisis infrarrojo, %	
cis	20
trans	30
vinilica	27

30 El polímero de bloque preparado tal como se

285808



ha descrito anteriormente, y una muestra de un copolímero butadieno-estireno preparado por una polimerización en emulsión típica, se convirtieron en materiales de caucho elaborado de acuerdo con las siguientes recetas:

5

Recetas de elaboración

	Partes en peso		
	Polimero de bloque	Copolimero butadieno-estireno (3)	
	A	B	
10	Polimero	100	100
	Negro de horno de alta abrasión	50	50
	Oxido de zinc	3	3
	Acido esteárico	1	1
15	Antioxidante (1)	1	1
	Aceite aromático (plastificante)	10	10
	Azufre	1,75	1,75
	Acelerador de vulcanización (2)	1,2	1,2

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

20

(2) N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida

25

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

30

Se determinaron las propiedades físicas de los materiales elaborados en crudo y de los materiales elaborados curados a 152,8°C durante 30 min. y envejecidos en estufa

durante 25 horas a 100°C. Estas propiedades se exponen a continuación en la Tabla XII.

TABLA XII

Receta	Materiales elaborados en bruto		Curado de 30 min. a 153,8°C		Envejecimiento en estufa, 24 horas a 100°C	
	A	B	A	B	A	B
Viscosidad Mooney (1)						
ML-4	38	52				
MS 1-1/2 a 100°C	43	36				
Chamuscado a 137,8°C (2)						
Mínimo ML-4	34	37				
Elevación de 5 puntos, minutos	16,8	26				
Extrusión a 121,1°C (3)						
cm/min	216	110,5				
g/min	122,0	110				
g/cm	0,57	0,925				
Clasificación	12	11				
x 10 <sup>4</sup> moles/cc (4)			1,47	1,52		
Deformación permanente por compresión, % (5)			19,7	20,9		
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (6)			176	100,5	165	246
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (6)			195	260	210	390
Alargamiento, % (6)			330	555		
Resistencia máxima a la tracción a 93,3°C, kg/cm <sup>2</sup> (6)			77	129		
Histéresis, T, °C (7)			46	33	44	27
Resiliencia, % (7)			53,6	69,5	56,1	64,6
Vida en flexión, M (7)			4,6	31,4	1,3	3,3
Dureza Shore, A (B)						
26,7°C			81	60	84,5	66
100°C			70	55,5	75	63,5
Abrasión NBS, rev/ 0,025 (9)			12,42	9,09		



2 00 00 00 00



- (1) ASTM D-927-55T.
- (2) El chamuscado se determina en un viscosímetro Mooney a 137,8°C, empleando el rotor grande (ML-4). El tiempo de chamuscado es el tiempo requerido para que el valor Mooney se eleve una cantidad dada por encima del mínimo. El método es esencialmente el mismo descrito por Shearer y otros, India Rubber World 117, 216,9 (1947).
- (3) La extrusión se efectúa a 121,1°C, siguiendo esencialmente el mismo método descrito por Garvey y otros, Ind & Eng. Chem 34, 1309 (1942). En lo que respecta al número de "clasificación", el 12 designa un producto extruido que se considera como perfectamente formado, mientras que numerales más bajos indican productos menos perfectos.
- (4) Determinado por el método de hinchamiento de Kraus, tal como se da en Rubber World, Octubre 1946. Este valor es el número de cadenas efectivas de red por unidad de volumen de caucho. Cuanto mayor sea el número, más entrecruzado (vulcanizado) está el caucho.
- (5) ASTM 395-55
- (6) ASTM D412-51T
- (7) ASTM D623-55T
- (8) ASTM D676-55T
- (9) ASTM D394-47 (Método B) (NBS = National Bureau of Standards).

Un examen de los datos que se muestran en la Tabla XII indica que el polímero de bloque de la presente invención y el copolímero de butadieno-estireno preparado por polimerización en emulsión, tienen propiedades físicas



diferentes, si bien contienen aproximadamente la misma cantidad de estireno combinado. La gran extrusionabilidad del polímero de bloque de la presente invención es una de sus propiedades importantes, puesto que esta propiedad hace que el polímero sea especialmente adecuado para ciertos empleos, tal como recubrimiento de cables. La gran extrusionabilidad puede atribuirse al bloque de estireno del final de las cadenas poliméricas, que se comporta como un plastificante termoplástico del polímero. El polímero de bloque era termoplásticos, y no presentó contracción en el moldeo. Estas propiedades hacen que el polímero de bloque sea especialmente adecuado para su empleo en la preparación de artículos moldeados. También se observa por los datos de la Tabla XII que el polímero de bloque presentó mayor dureza y mayor resistencia a la abrasión que el copolímero butadieno-estireno.

#### EJEMPLO VII

Se efectuó una experiencia en la que se preparó un polímero de bloque cargando en la botella de polimerización como carga inicial, la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	100
Ciclohexano <sup>a</sup>	780
Dilitioestilbeno <sup>b c</sup> (milimoles)	3,34

a Secado sobre alúmina, a continuación por flujo de nitrógeno en contracorriente.

b 0,175 molar en éter y tetrahidrofurano.

c 1,2-dilitio-1,2-difeniletano.

El disolvente ciclohexano se cargó en la botella



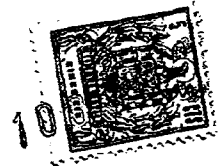
de polimerización, y se hizo burbujear nitrógeno seco a la  
velocidad de 3 lts. por minuto durante cinco minutos, des-  
pués de lo cual se introdujo el butadieno y se añadió al  
catalizador. Se dejó que la polimerización transcurriese  
5 a 50°C durante 2 horas. En este momento se separó una  
muestra (Muestra A, 48,3 g) y se trató con alcohol para  
desactivar el catalizador. A continuación se añadieron a  
la botella 25 g de estireno. Se continuó la polimerización  
durante otras 2 horas a 50°C, después de lo cual se añadió  
10 alcohol para desactivar el catalizador.

La solución de la Muestra A que pesaba 48,3 g  
representaba un 23,9% de la carga original y, haciendo el  
cálculo tomando como base el butadieno presente en la carga,  
debería producir 5,4 g de polímero para una conversión del  
15 100%. Al coagular y recuperar el polímero, se obtuvieron  
5,4 g. Así, la polimerización original fué cuantitativa.  
Un cálculo similar sobre la carga de estireno indicó que,  
para una conversión cuantitativa, se deberían obtener  
22,6 g de polímero de bloque. La coagulación y recuperación  
20 del polímero produjo 23,2 g, o sea una cantidad ligeramente  
mayor de la teórica, lo que se debe probablemente a una  
ligera sobrecarga de estireno.

Se midió la viscosidad inherente del polímero  
de la Muestra A (polibutadieno) y del polímero de bloque.  
25 Los valores fueron los siguientes:

Viscosidad inherente del polímero de	
la Muestra A	0,75
Viscosidad inherente del polímero	
de bloque	0,84

30 El contenido en gel y el índice de hinchamiento de ambos



polimeros eran cero.

La experiencia anterior demuestra que se obtuvo una conversión del 100% en ambas fases de polimerización.

5

Se hicieron otras dos experiencias empleando la misma receta, método de carga, y tiempo de polimerización. Al final de la polimerización inicial se añadieron 33,3 partes de estireno a una botella, y la polimerización en la otra botella se terminó con alcohol. Se continuó la polimerización en la botella a la que se había añadido estireno durante otras dos horas a 50°C, después de lo cual se terminó la polimerización con alcohol. Ambos polímeros se coagularon y recuperaron. La viscosidad inherente del polibutadieno fué 0,79 y la del polímero de bloque fué 0,82.

10

15

Ha de observarse que estos valores son esencialmente idénticos. El contenido en gel y el índice de hinchamiento eran cero.

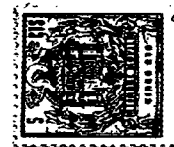
20

El polibutadieno era un líquido muy viscoso, y no se determinaron sus propiedades físicas. La evaluación de las propiedades del polímero de bloque (sin elaborar y sin curar) dió los siguientes datos:

	<u>Módulo al 300%</u>	<u>Resistencia a la tracción</u>	<u>Alargamiento</u>
	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(%)
25	24	76	870

30

Estas experiencias muestran la gran diferencia de las propiedades del polímero de bloque comparado con un polibutadieno. La diferencia de propiedades resulta ser aún menos corriente por el hecho de que los valores de viscosidad inherente eran esencialmente los mismos.



Se hizo otra experiencia empleando la misma receta para la polimerización inicial, excepto que se emplearon 4,67 milimoles de dilitioestilbeno como catalizador. Después de polimerizar a 50°C durante 2 horas, se separó una porción (Muestra B, 48,3 g) y se detuvo con alcohol. A continuación se añadieron 25 partes de estireno a la solución de polímero que quedó en la botella. Se continuó la polimerización durante 2 horas a 50°C, y en este momento se desactivó el catalizador con alcohol. Se determinaron la viscosidad inherente y conversión en la Muestra B y en el polímero de bloque de la polimerización total. La evaluación de las propiedades de este último se realizó sin elaborar y sin curar, y se determinó el contenido en poliestireno. Los datos de estas determinaciones se muestran a continuación en la Tabla XIII:

TABLA XIII

	Conver- sión, %	Visc. inh.	Módulo, (Kg/cm <sup>2</sup> )	Resisten- cia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento %	Contenido en estire- no, % en peso.
Muestra B*	100	0,58	-	-	-	-
Polímero de bloque	102	0,65	16,80	28,80	570	21,5

\* La muestra B produjo un polímero que era un líquido viscoso cuyas propiedades de módulo y resistencia a la tracción no pudieron determinarse.

En esta experiencia, la viscosidad inherente y propiedades físicas reflejan el mayor nivel de catalizador empleado. Esta experiencia se presenta para demostrar aún



más las desusadas propiedades del polímero de bloque, y también para mostrar el contenido en poliestireno del producto polimérico de bloque.

EJEMPLO VIII

5 Se realizó una experiencia en la que se preparó un polímero de bloque de butadieno-estireno cargando en primer lugar el estireno, y cargando seguidamente el butadieno. En esta experiencia se empleó la siguiente receta:

10

Partes en peso,  
salvo indicación contraria

Butadieno	70
Estireno	30
Ciclohexano	780
15 n-butil-litio*	2,5 milimoles
Temperatura, °C	50
Tiempo total, horas	11

20

\* El catalizador se cargó como solución 0,31 M en una mezcla n-pentano-ciclohexano que se preparó añadiendo ciclohexano a una solución 1,0 M de n-butil-,litio en n-pentano.

25

En esta experiencia, después de cargar el ciclohexano se cargó el estireno, seguido por la adición del catalizador. Al cabo de 5 horas se cargó el butadieno, y después de otras 6 horas se coaguló el producto polimérico de bloque vertiendo la mezcla de reacción en un exceso de alcohol isopropílico. La conversión en esta experiencia fué del 96,8%. El producto polimérico tenía una viscosidad inherente de 0,84 (libre de gel) y un índice de refracción a 25°C de 1,5370.

30

289868



EJEMPLO IX

Se efectuó otra experiencia en la que se siguió esencialmente el mismo método descrito en el Ejemplo VIII para preparar un polímero de bloque de butadieno-estireno. En esta experiencia se empleó la siguiente receta de polimerización:

		Partes en peso
		<u>salvo indicación contraria</u>
10	Butadieno	70
	Estireno	30
	Ciclohexano	780
	Tetrahidrofurano	5
	n-butil-lítico*	2,5. milimoles
15	Temperatura, °C	50
	Tiempo total, horas	7

\* Igual que en el Ejemplo VIII.

En esta experiencia se cargó la cantidad adecuada de ciclohexano y tetrahidrofurano, después de lo cual se introdujeron el estireno y el butadieno, en este orden. El estireno se polimerizó durante 5 horas, mientras que el butadieno se polimerizó durante 2 horas. La conversión en esta experiencia fué del 100%, y la viscosidad inherente del polímero fué de 0,74 (libre de gel).

El polímero de esta experiencia se separó a continuación en fracciones por extracción con un disolvente, siguiendo el método descrito en el Ejemplo II. Los resultados de este fraccionamiento se muestran a continuación en la Tabla XIV.

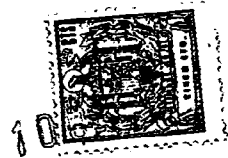


TABLA XIV

	<u>Fracción</u>	<u>% en peso del original</u>	<u>Viscosidad inherente*</u>	<u>Indice de refracción a 25° C.</u>
	Original	100	-	1,5318
5	1	38,0	0,80	1,5287
	2	3,4	0,80	1,5290
	3	5,5	0,81	1,5290
	4	2,7	0,74	1,5288
	5	3,3	0,78	1,5290
10	6	27,6	0,80	1,5290
	7	5,25	0,79	1,5290
	8	1,88	0,62	1,5291
	9	10,1	0,75	1,5292
	pérdida	2,1		

15 \* libre de gel

Los datos de la Tabla XIV muestran que el polímero de bloque de butadieno-estireno era un polímero homogéneo.

EJEMPLO X

20 Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno y estireno, por iniciación con 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, al que se designa aquí también como dilitioestilbeno. El dilitioestilbeno se preparó por reacción de trans-estilbeno con litio.

25 Cada experiencia de polimerización se efectuó en una botella de bebidas de 800 g. En primer lugar se cargaron en la botella el diluyente y uno de los monómeros, después de lo cual se cargó el iniciador. El dilitioestilbeno se cargó como solución en una mezcla de dietil --eter-tetrahidrofurano que contenía de 10 a 20% en peso de tetrahidrofurano.

30

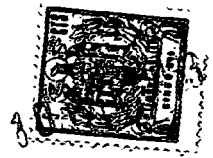


La botella se situó a continuación en un baño mantenido a la temperatura de polimerización deseada. Después de que se polimerizó completamente el primer monómero, la botella se retiró del baño, se cargó el segundo monómero, y la botella se volvió a situar en el baño, Cuando se polimerizó completamente el segundo monómero, la botella se retiró del baño, y se coaguló el polímero vertiendo el contenido de la botella en alcohol isopropílico. Antes de la coagulación, la solución de polímero se mezcló con una solución de fenil-beta-nafilamina que contenía una cantidad de este antioxidante correspondiente a un 2% en peso de la carga de butadieno.

Las recetas de polimerización y las condiciones de operación empleadas en estas experiencias fueron las siguientes:

		Partes en peso, salvo indicación contraria				
		A	B	C	D	E
	1,3-butadieno (Bd)	90	80	70	75	50
	Estireno (Est)	10	20	30	25	50
	Ciclohexano	1170	1170	1170	585	1170
20	Dilitioestilbeno, mmoles	*	*	*	*	*
	Temperatura, °C	50	50	50	50	50
	Método de carga					
	primer monómero	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd
	polimerización, horas	1 1/4	1	1	2	1 1/4
25	segundo monómero	Est	Est	Est	Est	Est
	polimerización, horas	2	1	1 1/4	2	1 3/4
	Tiempo total, horas	3 1/4	2	2 1/2	4	2 1/2
	Molaridad de la solución de iniciador	0,18	0,175	0,18	0,175	0,18

30                   \* Variable



Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XV. Los polímeros de bloque preparados en estas experiencias eran todos del tipo en el que el bloque central era un homopolímero de 1,3-butadieno y los dos bloques terminales eran poliestireno. Los números de la tabla que están inmediatamente debajo de cada uno de los números de la experiencia definen la composición del polímero de bloque, en tanto por ciento en peso.

TABLA XV

Experiencia nº	33	34	35	36	37
	5-90-5	10-80-10	15-70-15	12,5-75-12,5	25-50-25
Receta	A	B	C	D	E
Dilitioestilbena, mmoles	1,80	3,75	3,75	2,5	6,5
Conversión, %	100	100	100	100	99
Valor Mooney, ML-4	30	33,5	42	-	55
Viscosidad inherente*	1,57	0,88	0,63	0,84	0,36
Contenido en estireno, % en peso, por el método ultravioleta	10,7	20,0	32,0	21,5	50,9

\* Todos estos polímeros estaban libre de gel.

Para determinar el contenido en estireno por el método ultravioleta, en primer lugar se purifican los polímeros para eliminar el antioxidante, bien sea por un método de reprecipitación, o por destilación extractiva con un azeótropo etanol-tolueno. Después de esta purificación, se disuelve en cloroformo una muestra del polímero en la que se va a hacer la determinación, para formar una solución que contiene 0,2 g por 100 ml de solución. Al mismo tiempo, se disuelve en cloroformo una muestra de poliestireno comercial, para formar una



solución que contiene 0,8 g por 100 ml de solución. A continuación, las dos soluciones se exploran bajo luz ultravioleta, en el intervalo entre 240 y 330 milimicras. El punto de lectura real del contenido en estireno se toma como 262 milimicras. La cantidad de estireno presente en el polímero de bloque se calcula a continuación comparando la altura de la cresta del espectro ultravioleta del polímero de bloque con la altura de la cresta del espectro ultravioleta del poliestireno, empleando el coeficiente específico de extinción que se calculó para la muestra de poliestireno.

El polímero de la experiencia 33 se separó en fracciones por extracción con un disolvente, siguiendo el método descrito en el Ejemplo II. Los resultados de este fraccionamiento se muestran a continuación en la Tabla XVI.

TABLA XVI

<u>Muestra</u>	<u>% en peso del original</u>	<u>Indice de refracción a 25°C</u>	<u>Viscosidad inherente</u>
Original	100	1,5225	1,57
1	24,1	1,5210	1,75
2	9,2	1,5211	1,67
3	14,5	1,5216	1,65
4	13,0	1,5217	1,52
5	17,0	1,5222	1,44
6	4,9	1,5225	1,41
7	1,5	1,5231	1,33
8	5,3	1,5249	1,15
Pérdida	10,5		

Los datos de la Tabla XVI muestran que el polímero de bloque de la experiencia 33 era un polímero homogéneo.

289868



El polímero de bloque de la experiencia 35 se sometió a ensayo para determinar sus propiedades de elasticidad. Con el polímero se hicieron planchas, por compresión, a una temperatura de entre 104,4 y 126,7°C, tras lo cual se cortaron de dichas planchas probetas para medida de resistencia a la tracción. Estas probetas se estiraron a continuación en un aparato de ensayos, Instron, con una velocidad de cruceta de 50,8 cm por minuto. Los resultados de estas pruebas se muestran a continuación en la Tabla XVII.

TABLA XVII

	<u>Experiencia 35</u>
Esfuerzo correspondiente al límite elástico, kg/cm <sup>2</sup> (1)	17,8
Alargamiento aproximado en el límite elástico, % (1)	30
Esfuerzo máximo o de rotura, kg/cm <sup>2</sup> (1)	85
Alargamiento a la rotura, % (1)	760

(1) ASTM D-412-51T.

El polímero de la experiencia 35 se elaboró con 0,5 partes de peróxido de dicumilo por 100 partes de polímero. A continuación, el polímero elaborado se curó a 153,8°C, después de lo cual se determinaron las propiedades esfuerzo/fatiga del polímero. Los resultados de estas pruebas se exponen a continuación en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

	<u>Experiencia 35</u>
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (1)	40
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (1)	93
Alargamiento, % (1) 289868	740



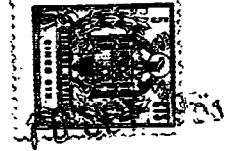
(1) ASTM D-412-51T.

EJEMPLO XI

Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque con gran contenido en estireno, y a continuación se evaluaron sus propiedades como plásticos. El método empleado para efectuar estas experiencias fué esencialmente el mismo descrito en el Ejemplo X. Estos polímeros de bloque eran también del tipo en que el bloque central era un homopolímero de 1,3-butadieno, y los bloques terminales eran poliestireno. Los tres numerales que se muestran inmediatamente debajo de los números de la experiencia en la Tabla XIX que sigue, representan el tanto por ciento en peso de los bloques de polímero contenidos en la composición polimérica. Al efectuar estas experiencias, en primer lugar se cargó el diluyente, después de lo cual se añadió el butadieno. El iniciador (dilitioestilbeno) se cargó a continuación, y se polimerizó completamente el butadieno. A continuación se cargó el estireno, y después de que todo el estireno se había polimerizado, el polímero de bloque resultante se coaguló descargando la mezcla de reacción en un exceso de alcohol isopropílico. La receta empleada en estas experiencias fué la siguiente:

	Partes en peso salvo indicación con- traria
	<hr/>
Butadieno	variable
Estireno	variable
Ciclohexano	1170
Dilitioestilbeno*, milimoles	0,7
Temperatura, °C	50
Tiempo total (horas)	4
Butadieno	28
Estireno	838

28 838



\* Cargado como solución 0,199 M en una mezcla de dietil éter y tetrahidrofurano.

Los resultados de estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla XIX. En las experiencias se mezcló un 1% en peso, tomando como base el contenido en butadieno, de 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-m-cresol), con los grumos húmedos después de la coagulación.

TABLA XIX

Experiencia nº	38 37,5-25-37,5	39 40-20-40	40 42,5-15-42,5	41 45-10-45	42 47,5-5-47,5
Partes de butadieno en peso	25	20	15	10	5
Partes de estireno en peso	75	80	85	90	95
15 Conversión, %	98	97	97,5	100	100
Viscosidad inherente (1)	2,28	2,70	2,24	1,95	4,58
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (2)	115	164	262	385	260
20 Alargamiento, % (2)	17	33	35	2	1,9
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (3)	4100	7500	12700	18900	27000
Impacto Izod, m.kg/cm muestra (4)	0,8	0,067	0,0225	0,0114	0,0175

25 (1) Todos los polímeros estaban libres de gel.

(2) ASTM D-412-51-T. La muestra de la experiencia 42 se estiró a 0,127 cm/min; Todas las demás muestras se estiraron a 1,27 cm/min.

(3) ASTM D790-49T

30 (4) ASTM D-256-56

289368



EJEMPLO XII

5 Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque que contenían un bloque central de polibutadieno y bloques terminales de poliestireno. Las recetas empleadas en estas experiencias fueron las siguientes:

		<u>Partes en peso, salvo indicación contraria</u>				
Experiencia nº		<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
10	Butadieno	90	80	70	60	50
	Estireno	10	20	30	40	50
	Ciclohexano	1170	1170	1170	1170	1170
	Dilitioestilb- beno, mili- moles*	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
15	Temperatura, °C	50	50	50	50	50
	Tiempo (total), horas	4	4	4	4	4

20 \* 0,199 M en una mezcla (90/10 en peso) de dietiléter/tetrahidrofurano.

25 Las experiencias se realizaron cargando el ciclohexano, butadieno y dilitioestilbeno en este orden. Después de que el butadieno se había polimerizado durante 2 horas, se cargó el estireno y se dejó que polimerizase durante 2 horas. Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XX.

289868



TABLA XX

	<u>Experiencia nº</u>	<u>Conversión %</u>	<u>Índice de refracción a 25°C</u>	<u>Viscosidad inherente</u>
5,	43	98,5	1,5128	1,35
	44	98,5	1,5285	1,18
	45	99	1,5361	1,06
	46	97,5	1,5430	0,94
	47	96,5	1,5504	0,91

10 \* Libre de gel.

Con los polímeros de estas experiencias se prepararon probetas para medida de resistencia a la tracción, y se estiraron para determinar su resistencia a la tracción. Los resultados de estos ensayos se muestran a continuación en la Tabla XXI.

15

TABLA XXI

Resistencia a la tracción del polímero sin elaborar a la temperatura del ensayo, kg/cm<sup>2</sup> (1)

	<u>Experiencia nº</u>	<u>-1°C</u>	<u>25°C</u>	<u>60°C</u>
20	43	41	9,5	1,13
	44	132	39,4	12,7
	45	240	155	70,5
	46	290	186	96,5
25	47	375,5	275	176

(1) ASTM D-412-51T.

Por los datos de la Tabla XXI se observa que la resistencia a la tracción de los polímeros de bloque aumentó al aumentar el contenido en estireno.

30



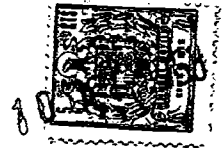
### EJEMPLO XIII

Se efectuó otra serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque que contenían un bloque central de polibutadieno y bloques de poliestireno terminales. En la experiencia 50, que se muestra a continuación en la Tabla XXII, se cargó suficiente estireno junto con el butadieno, para formar un bloque central que contenía 10 partes de estireno por cada 70 partes de butadieno. Así, el polímero de bloque final contenía un bloque central de copolímero que comprende un copolímero de butadieno-estireno en proporción de 70/10, y bloques terminales de poliestireno, que contenían cada uno 10 partes de estireno. La receta empleada en estas experiencias fué la siguiente:

	Partes en peso <u>salvo indicación contraria</u>
Butadieno (Bd)	variable
Estireno (Est)	variable
Ciclohexano	1170
Dilitioestilbena, milimoles*	variable
Temperatura, °C	50
Tiempo	variable

\* Cargado como solución 0,182 M en una mezcla de dietil éter y tetrahidrofurano, excepto en la experiencia 50, en la que la molaridad fué 0,178.

En todas estas experiencias, con la excepción anteriormente mencionada para la experiencia 50, se cargó en primer lugar el butadieno y se dejó que polimerizase, después de lo cual se cargó el estireno. Los resultados de



estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII

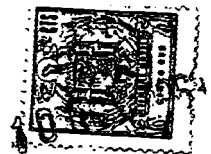
5	Experiencia nº	48		49		50	
		5 Est-90 Bd-5 Est	15 Est-70 Bd-15 Est	10 Est-70/10	10 Est-70/10		
	Partes en peso Bd	90	70	70	70		
	Partes en peso Est	10	30	30	30		
10	Dilitioestilbeno, milimoles	1,10	3,0	3,2	3,2		
	Tiempo de polimerización, horas Bd	1 1/2	1 1/2	3	3		
	Tiempo de polimerización horas Est	1 1/2	1 1/2	2	2		
	Conversión, %	100	99,5	100	100		
15	Valor Mooney, ML-4	76	63	72	72		
	Viscosidad inherente (1)	2,03	0,69	0,87	0,87		
	Contenido en estireno, por ultravioleta (2)	10,2	-	31,3	31,3		

(1) Libre de gel

20 (2) Determinado tal como se ha descrito en el Ejemplo X.

25 Los polímeros de bloque preparados en las anteriores experiencias se elaboraron y curaron. La receta de elaboración empleada fué la siguiente:

289868



Partes en peso

	Polimero	100
	Carga (1)	50
	Oxido de zinc	3
5	Acido esteárico	2
	Antioxidante (2)	1
	Resina desproporcionada	3
	Azufre	2,5
	Difenilguanidina	1,5
	Disulfuro de benzotiazilo	0,75
10	Trietanolamina	1,0

(1) Véase la carga concreta en la Tabla XXVIII.

(2) Mezcla física que contenía 65% en peso de un producto complejo de reacción diarilamino-cetona y 35% en peso de N,N'-difenil-p-fenilendiamina.

15

Los materiales elaborados se curaron a 153,8°C durante 45 minutos, y se determinaron las propiedades físicas. Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XXVIII.

20

TABLA XXVIII

Experiencia nº	<u>48</u>		<u>49</u>		<u>50</u>	
Viscosidad Mooney, ML-4	76		63		72	
Carga, p% x 10 <sup>4</sup> (3)	50(1)	50(2)	50(1)	50(2)	50(1)	50(2)
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (4)	2,00	2,50	1,00	1,35	1,15	1,15
25 Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (4)	51,5	63,5	104	113	94,5	93,5
Alargamiento, % (4)	68,5	83	137,5	140	151	138
Resiliencia, % (5)	400	410	410	390	470	460
30 Histéresis, T, °C (5)	77,0	72,0	51,0	49,3	58,0	68,7
	23	28	82	74	56	74

289868



- (1) Carga mineral de caolín (silicato de aluminio) de tipo duro, de blanco a color crema, vendido por R. T. Vanderbilt Co. con el nombre de Dixie Clay.
- (2) Sílice hidratada.
- 5 (3) Véase nota (4), al pie de la Tabla XII del Ejemplo VI.
- (4) ASTM D412-51T.
- (5) ASTM D632-55T.

EJEMPLO XIV

10 Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque, y se evaluaron sus propiedades. Las recetas de polimerización y las condiciones de operación empleadas en estas experiencias son las siguientes:

15 Partes en peso, salvo indicación contraria

	A	B
Butadieno (Bd)	70	70
Estireno (est)	30	30
Ciclohexano	1170	1170
20 Tetrahidrofurano	1,4	1,4
Dilitioestilbeno, milimoles	3,25	3,25
Temperatura, °C	50	50
Tiempo (total), horas	5	5
25 1ª carga de polimerización Bd	70	68
Tiempo, horas	3	3
2ª carga de polimerización	30 Est	2 Bd/30 Est
Tiempo, horas	2	2

30 \* Cargado como solución 0,218 M en mezcla de dietil éter y tetrahidrofurano.

289868



Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

5	Experiencia nº	<u>51</u>	<u>52</u>
		15/70/15	1/15-68-1/15
	Polímero de bloque, composición	Est-Bd-Est	Bd/Est-Bd-Bd/Est
	Receta	A	B
10	Viscosidad Mooney, ML-4	48	28
	Viscosidad inherente*	0,93	0,76
	Índice de refracción a 25°C	1,5360	1,5366
	Peso molecular**	31000	31000

\*Todos los polímeros estaban libres del gel

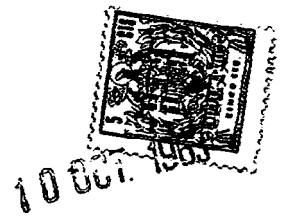
15 \*\* Estimado por el nivel de iniciador.

A partir de los datos de la Tabla XXIV se observa que debido a la formación de los bloques terminales copolimerizando una pequeña cantidad de butadieno con el estireno, se produjo un amplio cambio en el valor ML-4.

20 Se determinaron las propiedades de resistencia a la tracción de los polímeros de bloque de las experiencias 51 y 52, en las porciones sin curar y sin elaborar. Estas propiedades se muestran a continuación en la Tabla XXV.

TABLA XXV

25	Experiencia nº	<u>51</u>	<u>52</u>
	Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (1)	23,2	20,4
	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (1)	53,5	47,0
	Alargamiento, % (1)	690	730
30	Recuperación elástica, %	97,8	97,8



(1) ASTM D412-51T.

EJEMPLO XV

5 Se efectuaron varias experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno y estireno. Estos polímeros de bloque contenían un bloque central de poliestireno que constituía 75 partes de cada 100 partes de polímero, y bloques terminales de polibutadieno conteniendo cada uno 12,5 partes por 100 partes de polímero. Estas experiencias se  
10 efectuaron de acuerdo con las siguientes recetas.

	<u>Partes en peso, salvo indicación contraria</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Butadieno (Bd)	25	10
Estireno (Est)	75	90
15 Ciclohexano	1170	1170
Dilitioestilbena, mmoles*	variable	variable
Temperatura, °C	50	50
Tiempo (total), horas	6	6

20 \* Cargado como solución 0,218 M en una mezcla de dietil éter y tetrahidrofurano.

En estas experiencias, el estireno se cargó en primer lugar, y se polimerizó durante tres horas, después de  
25 lo cual se cargó el butadieno y se polimerizó durante tres horas. Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla XXVI. En esta tabla se incluyen también propiedades físicas de los polímeros.

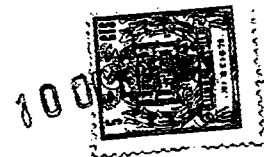


TABLA XXVI

Experiencia nº	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>
Receta	A	B	B	B
5 Dilitioestilbeno, milimoles	0,9	0,6	0,9	0,6
Conversión, %	99,5	96,5	96,7	96,5
Viscosidad inherente (1)	1,55	2,80	1,42	2,34
Propiedades físicas				
Resistencia a la				
10 tracción kg/cm <sup>2</sup> (2)	220	207	360	338
Alargamiento, % (2)	3	3	3	4
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (3)	17800	18500	23700	27300
Resistencia al impacto, m.kg/cm muesca (4)	0,041	0,063	0,022	0,025

- 15 (1) Libre de gel  
(2) ASTM D412-51T  
(3) ASTM D790-49T  
(4) ASTM D256-56

20

EJEMPLO XVI

25 Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno-estireno con gran contenido en estireno. En estas experiencias, se cargaron en primer lugar el diluyente y el butadieno, después de lo cual se añadió el iniciador. Después de un período de polimerización de 6 horas, se añadió el estireno. Al final de la polimerización, el polímero se coaguló vertiendo la mezcla de reacción en un exceso de alcohol isopropílico. Las recetas de polimerización empleadas en estas expe-

30



riencias fueron las siguientes:

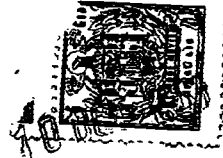
		Partes en peso, salvo indicación contraria			
		A	B	C	D
5	Butadieno (Bd)	25	25	10	25
	Estireno (Est)	75	75	90	75
	Ciclohexano	1170	780	780	780
	Tetrahidrofurano	2	0	0	0
10	n-butil-litio, milimoles	variable	variable	variable	variable
	Temperatura, °C	50	50	50	50
	Tiempo total, horas	24	8	8	21
	Tiempo del estireno, horas	18	2	2	15
15	Tiempo del butadieno, horas	6	6	6	6

Los resultados de estas experiencias se muestran a continuación en la tabla XXVII. Esta tabla incluye también propiedades físicas de los polímeros de bloque.

20

TABLA XXVII

Experiencia nº	57	58	59	60
Receta	A	B	C	D
n-butil-litio, mmoles	2,1	1,8	1,8	1,1
25 Conversión, %	100	100	98,2	98,5
Viscosidad inherente(1)	0,73	0,72	0,66	1,77
Propiedades físicas				
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (2)	131	104	192	109
Alargamiento, %	1	1	1,5	1
Módulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup> (3)	17100	16800	22400	16300
30 Resistencia al impacto (4) m.kg/cm muesca	0,014	0,016	0,017	0,033



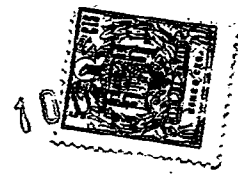
- (1) Libre de gel
- (2) ASTM D412-51T
- (3) ASTM D790-49T
- (4) ASTM D256-56

5. En las experiencias anteriores, las migas húmedas que se obtuvieron por coagulación con alcohol, se mezclaron con una solución de 4,4'-tiobis (6-terc-butil-m-cresol) en alcohol isopropílico, produciendo en el polímero una concentración de antioxidante del 1% en peso, tomando como base el butadieno. A continuación se secaron las muestras al vacío, a 57°C durante 24 horas, después de lo cual se cortaron en pequeños trozos y se secaron al vacío a 57°C durante otras 18 horas.

15 EJEMPLO XVII

Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno y 2-vinilpiridina. La receta de esta experiencia fué la siguiente:

	<u>Partes en peso</u> <u>salvo indicación contraria</u>
20 Butadieno (Bd)	variable
2-vinilpiridina (VP)	variable
Ciclohexano	1060
Dilitioestilbeno, milimoles	20
25 Temperatura, °C	50
Tiempo (total), horas	2
Tiempo de polimerización del butadieno horas	1
30 Tiempo de polimerización de la vinilpiridina, horas	1



En estas experiencias se cargó inicialmente el butadieno, después de lo cual se cargó la 2-vinilpiridina como solución en ciclohexano, al 10% en peso. Los resultados de estas experiencias se exponen en la Tabla XXVIII.

5

TABLA XXVIII

Experiencia nº	61	62	63	64
Partes de butadieno	90	95	98,5	99
Partes de vinilpiridina	10	5	1,5	1
10 Conversión, %	100	100	100	100
Aspecto	sólido	sólido	glutinoso pero firme	

EJEMPLO XVIII

Se efectuó una serie de experiencias en las que se prepararon polímeros de bloque de butadieno y acrilonitrilo. Las recetas de estas experiencias fueron las siguientes:

		Partes en peso	
		<u>salvo indicación contraria</u>	
20	Experiencia nº	65	66
	Butadieno (Bd)	90	70
	Acrilonitrilo (Ac)	10	30
	Ciclohexano	780	780
	Dilitioestilbeno, milimoles*	5,0	5,0
25	Temperatura, °C	30	30
	Purga con nitrógeno (3 lts/min), min/ml	0,083	0,083
	Tiempo de polimerización del Bd, horas	6	6
30	Tiempo de polimerización del Ac, horas	21	21

289868



\* Cargado como solución 0,256 M en una mezcla de dietil éter y tetrahidrofurano.

En estas experiencias se cargó inicialmente el diluyente, seguido por el butadieno y el catalizador. Después de un período de 6 horas se cargó el acrilonitrilo. Cuando se añadió el acrilonitrilo se formó, casi inmediatamente, un gel firme. Las conversiones obtenidas, en tanto por ciento, en las experiencias 65 y 66 fueron, respectivamente, 100 y 97.

Los polímeros de bloque producidos de acuerdo con la presente invención pueden ser materiales elastómeros o plásticos. En general, los polímeros son útiles en las aplicaciones en que se emplean polímeros plásticos y cauchos natural y sintético. Los polímeros pueden elaborarse por cualquiera de los métodos conocidos que se han venido empleando hasta ahora para la elaboración de cauchos y plásticos. En la operación de elaboración pueden emplearse ingredientes de elaboración, tales como cargas, tintes, pigmentos, agentes de curado o entrecruzamiento, reblandecedores, agentes reforzantes y similares. Para fabricar artículos acabados, los polímeros de bloque pueden moldearse o extruirse. Pueden emplearse ventajosamente en la fabricación de artículos tales como cubiertas para neumáticos de automóviles, juntas, recipientes, tubería y similares.

Según lo expuesto, se observa que puede prepararse una variedad de productos poliméricos de bloque, de acuerdo con la presente invención. Así, el procedimiento de la presente invención hace posible la obtención de un producto que varía, por ejemplo, desde materiales elastó-

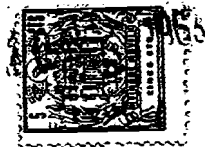


meros hasta plásticos, y que tiene un conjunto deseado de propiedades físicas. Si bien los polímeros de bloque contienen preferiblemente bien dos o bien tres bloques o segmentos de polímero, cae dentro del ámbito de la presente invención la preparación de polímeros que tienen cualquier número de bloques de polímero. La cantidad de un monómero en concreto en un bloque concreto de homopolímero, o en el caso de un bloque de copolímero, la cantidad de los monómeros que forman el bloque concreto de copolímero, es preferiblemente al menos un 5% en peso del peso total de la molécula de polímero de bloque. Debe entenderse que los polímeros de bloque preparados de acuerdo con la presente invención contienen el radical hidrocarbonado del compuesto organo-lítico empleado en la polimerización. Por ejemplo, cuando se emplea un compuesto tal como butil-litio, el radical butilo está localizado en un extremo de la molécula de polímero de bloque. En una polimerización que emplee como catalizador dilíticoestilbeno, el radical difeniletieno se incorpora en el bloque de polímero que se forma inicialmente.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para preparar polímeros en bloque, caracterizado por preparar polímeros en bloque partiendo de monómeros seleccionados de entre (1) 1,3-buta-



dieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos, (2) vinilpiridinas y (3) haluros de vinilo, haluros de vinilideno, acrilonitrilo, esterés de ácido acrílico y esterés de homólogos de ácido acrílico, que comprende el poner en contacto inicialmente un primer monómero seleccionado de los monómeros en dichos grupos (1) y (2) con un catalizador correspondiente a la fórmula  $R(Li)_x$ , en donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado de entre radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y x es un número entero de 1 a 4, inclusive, en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado de hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos de manera que se forme un bloque de polímero de dicho monómero seleccionado, y, después de la polimerización de sustancialmente la totalidad del mencionado primer monómero, poner en contacto dicho catalizador en presencia de dicho bloque de polímero y dicho diluyente hidrocarbonado (A) con un segundo monómero seleccionado de entre los monómeros en dichos grupos (1), (2) y (3) cuando dicho primer monómero es un monómero del grupo (1) o (B) con un segundo monómero seleccionado de entre los monómeros en dicho grupo (3) cuando dicho primer monómero es un monómero del grupo (2), siendo dicho segundo monómero diferente del monómero empleado en dicha puesta en contacto inicial.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que dichas fases inicial y subsiguiente de puesta en contacto se efectúan a una temperatura de entre  $-80$  a  $150^{\circ}C$  y preferiblemente a una temperatura de entre  $-20$  a  $80^{\circ}C$  y a una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en la fase líquida.



3. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho primer monómero es 1,3-butadieno y dicho segundo monómero es estireno, acrilonitrilo, o 2-vinilpiridina.

4. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho primer monómero es estireno y dicho segundo monómero es 1,3-butadieno o 2-vinilpiridina.

5. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho primer monómero es 2-metil-1,3-butadieno.

6. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador es n-butillitio, isopropillitio, fenillitio, n-decillitio, ciclohexillitio o 1,2-dilitio-1,2-difeniletileno.

7. - Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que dicho diluyente hidrocarbonado tiene mezclado con él de 0,005 a 50 por 100 en peso, sobre la base de la mezcla total, de un compuesto polar.

8. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que uno de dichos dienos conjugados se pone inicialmente en contacto con dicho catalizador en presencia de dicho diluyente hidrocarbonado y un compuesto polar, estando presente dicho compuesto polar en una cantidad de entre 0,005 a 50 por ciento en peso, sobre la base de la mezcla total, dejando que se polimerice una porción de dicho dieno conjugado preferiblemente al 25 por ciento del mismo y añadiendo luego dicho segundo



monómero a la zona de reacción, recuperando de dicha zona un polímero en bloque que comprende un bloque de homopolímero de dicho dieno conjugado y un bloque de copolímero de dicho dieno conjugado y segundo monómero.

5

9. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de añadir uno de dichos dienos conjugados y un hidrocarburo aromático vinilsustituído a la zona de reacción y ponerlos en contacto inicialmente con dicho catalizador en presencia de dicho diluyente hidrocarbonado y un compuesto polar, estando presente dicho compuesto polar en una cantidad de entre 0,005 a 50 por ciento en peso, sobre la base de la mezcla total, dejando que prosiga la polimerización hasta sustancialmente una conversión del 100 por cien y añadir luego un dieno conjugado a dicha zona de reacción, recuperando de dicha zona un polímero en bloque que comprende un bloque de copolímero y un bloque de homopolímero.

10

15

10. Procedimiento para preparar polímeros en bloque.

20

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

Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

9 0 OCT. 1961  
 Madrid,  
 P.A.  
 Alberto de Elzaburu  
 Por Poderes

fb.

289868