

20 JUN 1964



296991

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 Febrero de 1964, con el N° 296.991

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO EN QUE SE FORMA UNA MEZCLA DE
POLIMERIZACION POLIMERIZANDO UN DIENO CONJUGADO
CON UN CATALIZADOR"

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar polímeros diénicos conjugados. En un aspecto, se refiere a un procedimiento para impedir o reducir sustancialmente la tendencia de algunos polímeros diénicos conjugados a fluir en frío.

5

En años recientes, se ha emprendido mucho trabajo de investigación al objeto de producir polímeros elásticos mejorados de dienos conjugados. Uno de los productos que ha atraído general atención, a causa de sus propiedades superiores, es un polibutadieno que contiene un por-

10



centaje elevado, v.g. por lo menos 35 por ciento, de adición cis-1,4. Otro polímero que ha logrado considerable importancia es un polibutadieno preparado por polimerización de butadieno-1,3 con un catalizador organolítico.

5 Las propiedades físicas de estos polímeros son de naturaleza tal, que son particularmente adecuados para la fabricación de neumáticos de automóviles y camiones y otros artículos para los que los polímeros sintéticos convencionales han sido hasta ahora comparativamente insatisfactorios. Sin embargo, se ha encontrado que determinados polímeros diénicos conjugados, incluyendo el cis-polibutadieno y polibutadieno catalizado con organolítico, tienen una tendencia a fluir en frío mientras están en estado sin vulcanizar. Aún cuando es posible reticular las moléculas de los polímeros, tal como se hace por vulcanizado convencional, para reducir el flujo en frío, esta opción no es conveniente en casos donde los polímeros han de ser combinados posteriormente en equipo triturador. La formación de cantidades relativamente grandes de gel, como resultado de la reticulación, reduce enormemente la facilidad con que los polímeros pueden mezclarse con otros materiales y fabricarse. Por lo tanto, es muy conveniente contar con un método de reducción de la tendencia de estos polímeros diénicos conjugados a fluir en frío cuando están en estado sin vulcanizar.

10
15
20
25

Un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la polimerización de dienos conjugados, con el cual los productos producidos tengan una tendencia reducida a fluir en frío.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar



un procedimiento para eliminar o reducir sustancialmente la tendencia del cis-polibutadieno y polibutadieno catalizado con organolítico a fluir en frío cuando están en el estado sin vulcanizar.

5 Otro objeto de la invención es también proporcionar polímeros diénicos conjugados mejorados, que tengan una tendencia reducida a fluir en frío en el estado sin vulcanizar

10 Otros y nuevos objetos y ventajas de la invencción se descubrirán a los expertos en el arte, tras considerar la exposición que se acompaña.

La presente invención se refiere a la producción de polímeros diénicos conjugados mejorados que tengan una tendencia reducida a fluir en frío. De esta
15 forma, la invención reside en una mejora en un proceso de polimerización de dienos conjugados con un sistema catalizador que comprende un compuesto organometálico, v.g. un catalizador formado por mezcla de un organometal y un compuesto de metal pesado o un catalizador organolítico.
20 Hablando en general, la mejora comprende la fase de adicción a la mezcla de polimerización de un compuesto que tiene la fórmula R_nM , en donde R es un radical hidrocarburo seleccionado del grupo consistente de radicales vinilo, alcohilo, cicloalcohilo y arilo, siendo vinilo
25 por lo menos dos de los radicales y conteniendo cada uno de los radicales restantes preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y M es un metal seleccionado del grupo consistente de silicio, germacio, estaño y plomo. Los radicales alcohilo, cicloalcohilo y arilo pueden conte-
30 ner sustituyentes hidrocarburoados. Se ha encontrado que



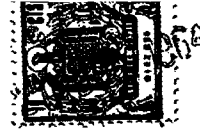
20

añadiendo el agente de tratamiento de esta invención a la mezcla de polimerización antes de la inactivación del catalizador, el producto elástico obtenido tiene una tendencia reducida a fluir en frío.

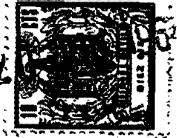
5 Los productos que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención pueden definirse amplia-
mente como polímeros de dienos conjugados que contienen de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 8, átomos de carbono por molécula. Ejemplos de estos monómeros incluyen el
10 butadieno-1,3, isopreno, piperileno, 2,3-dimetilbutadie-
no-1,3, octadieno-1,3, 4,5-dietiloctadieno-1,3 y simila-
res. Estos dienos conjugados pueden polimerizarse para formar homopolímeros o pueden polimerizarse mezclas de los dienos para formar copolímeros. Pueden prepararse
15 también polímeros diénicos conjugados polimerizando los dienos con uno o más monómeros copolimerizables conte-
niendo mono-vinilideno, como el estireno, 2-metilestire-
no, vinilnaftaleno, o similares, con el dieno conjugado que esté presente en mayor cantidad. Sin embargo, la
20 presente invención es particularmente aplicable a un pro-
cedimiento para polimerizar butadieno-1,3 con un sistema catalizador seleccionado del grupo consistente de, (1)
un catalizador formado por mezcla de materiales que com-
prenden un organometal y un componente que contenga yodo,
25 y (2) un catalizador a base de litio, es decir, litio me-
tal y/o un compuesto organolítico.

La tendencia del producto de polimerización a fluir en frío se elimina o se reduce sustancialmente, incorporando a la mezcla de polimerización, en cualquier
30 momento anterior a la interrupción de la reacción de po-

295991



limerización, un agente de tratamiento que tenga la fórmula R_4M , en donde R y M representan lo que se ha descrito anteriormente. El agente de tratamiento se añade generalmente en una cantidad comprendida entre 0,005 a 5 milimoles por 100 partes en peso de monómero. El agente de tratamiento puede añadirse per se, pero se prefiere generalmente incorporarlo como disolución o suspensión en un hidrocarburo, preferiblemente un hidrocarburo similar al que se ha usado como diluyente en la polimerización. Ordinariamente se prefiere añadir una cantidad del agente de tratamiento comprendida entre 0,01 a 1,0 milimoles por 100 partes en peso de material monómero. Ejemplos de agentes de tratamiento adecuados incluyen el tetravinilsilano, metiltrivinilsilano, dietildivinilsilano, n-hexiltrivinilsilano, di-n-dodecildivinilsilano, ciclohexiltrivinilsilano, difenildivinilsilano, metilfenildivinilsilano, benciltrivinilsilano, tetravinilgermanio, etiltrivinilgermanio, dimetildivinilgermanio, n-butiltrivinilgermanio, di-n-decilvinilgermanio, ciclohexiltrivinilgermanio, benciltrivinilgermanio, tetravinilestaño, metiltrivinilestaño, dietildivinilestaño, n-hexiltrivinilestaño, di-n-dodecildivinilestaño, ciclohexiltrivinilestaño, difenildivinilestaño, metilfenildivinilestaño, benciltrivinilestaño, tetravinilplomo, etiltrivinilplomo, dimetildivinilplomo, n-octiltrivinilplomo, di-n-decildivinilplomo, ciclohexiltrivinilplomo, difenildivinilplomo, dibencildivinilplomo, etc. El efecto del agente de tratamiento en la reducción de la tendencia del polímero a fluir en frío depende de un número de factores, incluyendo el agente de tratamiento particular empleado, es decir, el número



ro de grupos vinilo presentes en el compuesto, el catali-
zador empleado en la preparación del polímero, el nivel
de catalizador y el monómero o combinación de monómeros
empleados en la polimerización. Ordinariamente, se re-
5 quiere sólo una pequeña cantidad de agente de tratamien-
to para producir una reducción significativa a fluir en
frío y los productos obtenidos están generalmente libres
de gel.

En la realización del procedimiento de es-
10 ta invención, el agente de tratamiento se añade a la mez-
cla de reacción de polimerización antes de la extinción
o interrupción de la reacción. En un método de operación,
se incorpora inicialmente el agente de tratamiento, y en-
tonces se lleva a cabo la polimerización de la forma em-
15 pleada ordinariamente con los sistemas catalizadores or-
ganometálicos. Aunque puede utilizarse cualquier proce-
dimiento adecuado de incorporación, se prefiere a menudo
añadir el monómero a un reactor que contiene diluyente y
a continuación introducir el catalizador y el agente de
20 tratamiento. Este método se utiliza frecuentemente cuan-
do el catalizador es el que se prepara mezclando un com-
puesto organometálico con un compuesto de metal pesado.
Sin embargo, el agente de tratamiento puede añadirse a la
mezcla de polimerización después que la polimerización ha
25 comenzado o al final de la polimerización, pero antes de
la inactivación del catalizador. Cuando se sigue este úl-
timo procedimiento, debe darse un tiempo de contacto su-
ficiente, para obtener la reducción necesaria a fluir en
frío. El tiempo dependerá generalmente de la temperatu-
30 ra de la mezcla de polimerización y ordinariamente está



en el intervalo de 5 minutos a 100 horas. Un intervalo adecuado de temperatura es de 100 a 120°C prefiriéndose una temperatura por encima de los 25°C.

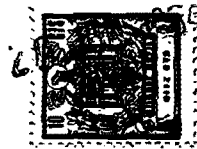
El empleo del agente de tratamiento de esta invención es particularmente aplicable al procedimiento de preparación de un polibutadieno que contenga un gran porcentaje de adición cis-1,4. El cis-polibutadieno puede prepararse polimerizando butadieno con un sistema catalizador que esté formado mezclando materiales que comprendan un compuesto organometálico y iodo, presente en estado libre o combinado. Este sistema de polimerización produce un cis-polibutadieno que posee propiedades físicas sobresalientes cuando está en estado vulcanizado, pero que tiene una tendencia a fluir en frío en el estado sin vulcanizar. La expresión "cis-polibutadieno", como se usa aquí, tiene por objeto incluir un polibutadieno que contenga por lo menos 85 por ciento de adición cis-1,4, v.g. de 85 a 98 por ciento y mayor.

El cis-polibutadieno puede prepararse por polimerización de butadieno-1,3 con alguno de un gran número de sistemas catalizadores estereoespecíficos diferentes. Se prefiere generalmente emplear un catalizador que se seleccione del grupo consistente de (1) un catalizador formado mezclando materiales que comprendan un compuesto organometálico que tenga la fórmula $R'_m M'$, en donde R' es un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcoarilo, aralcoholo, alcoholcicloalcoholo, cicloalcoholalcoholo, arilcicloalcoholo o cicloalcoholarilo, M' es aluminio, mercurio, cinc, berilio, cadmio, magnesio, sodio o potasio, y m es igual a la valencia del metal M', y tetra

296991



yoduro de titanio, (2) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organometálico que tenga la fórmula $R'_n M'^n$, en donde R' es un radical orgánico, como se definió anteriormente, M' es aluminio, magnesio, plomo, sodio o potasio, y n es igual a la valencia del metal M' , tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, (3) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organometálico que tenga la fórmula $R'_a M'^a$, en donde R' es un radical orgánico, como se definió anteriormente, M'^a es aluminio o magnesio y a es igual a la valencia del metal M'^a , un compuesto que tenga la fórmula TiX_b , en donde X es cloro o bromo y b es un número entero de 2 a 4, inclusive, y yodo elemental, (4) un catalizador formado mezclando materiales que comprenden un compuesto organometálico que tenga la fórmula $R'_x M^{iv}$, en donde R' es un radical orgánico, como se definió anteriormente, M^{iv} es aluminio, galio, indio o talio, y x es igual a la valencia del metal M^{iv} , un haluro de titanio que tenga la fórmula TiX_4 , en donde X es cloro o bromo, y un haluro inorgánico que tenga la fórmula $M^v I_c$, en donde M^v es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, y c es un número entero de 2 a 5, inclusive, y (5) un catalizador formado mezclando materiales que comprendan un compuesto orgánico que tenga la fórmula $R'_x M^{iv}$, en donde R' , M^{iv} y x son, como se determinó anteriormente, tetrayoduro de titanio, y un haluro inorgánico que tenga la fórmula $M^{vi} X_d$, en donde M^{vi} es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico o bismuto,



X es cloro o bromo, y d es un número entero de 2 a 5, inclusive. Los radicales R' de las fórmulas anteriormente mencionadas contienen preferiblemente hasta, e incluso, 20 átomos de carbono.

5 Los siguientes son ejemplos de sistemas catalizadores preferidos que pueden utilizarse para polimerizar butadieno-1,3 a cis-polibutadieno-1,4: trisobutilaluminio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio y tetrayoduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; dietilcinc y tetrayoduro de titanio; dibutilmercurio y tetraioduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo; trietilaluminio, tetrabromuro de titanio y iodo; n-amilsodio y tetrayoduro de titanio; fenilsodio y tetrayoduro de titanio; n-butilpotasio y tetrayoduro de titanio; fenilpotasio y tetrayoduro de titanio; n-amilsodio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trifenilaluminio y tetrayoduro de titanio; trifenilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de titanio; trifenilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo; tri-alfa-naftilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo; tribencilaluminio, tetrabromuro de titanio y iodo; difenilcinc y tetrayoduro de titanio; di-2-tolilmercurio y tetraioduro de titanio; triciclohexilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; etilciclopentilcinc y tetrayoduro de titanio; tri(3-isobutilciclohexil)aluminio y tetrayoduro de titanio; tetraetilplomo, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio; trimetilfenilplomo, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio;

10
15
20
25
30



5
10
15
20
25

nio; difenilmagnesio y tetrayoduro de titanio; di-n-pro-
pilmagnesio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de ti-
tanio; dimetilmagnesio, tetracloruro de titanio y yodo;
difenilmagnesio, tetrabromuro de titanio y yodo; metil-
etilmagnesio y tetrayoduro de titanio; dibutilberilio y
tetrayoduro de titanio; dietilcadmio y tetrayoduro de ti-
tanio; diisopropilcadmio y tetrayoduro de titanio; tri-
isobutilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de
antimonio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio
y triyoduro de aluminio; triisobutilaluminio, tetrabromu-
ro de titanio y triyoduro de aluminio; trietilaluminio,
tetracloruro de titanio y triyoduro de fósforo; tri-n-
dodecilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro
de estaño; trietilgalio, tetrabromuro de titanio y tri-
yoduro de aluminio; tri-n-butilaluminio, tetracloruro de
titanio y triyoduro de antimonio; triciclopentilaluminio,
tetracloruro de titanio y tetrayoduro de silicio; trife-
nilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de galio;
triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloru-
ro de estaño; triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio
y tricloruro de antimonio; triisobutilaluminio, tetraio-
duro de titanio y tricloruro de aluminio; triisobutilalu-
minio, tetrayoduro de titanio y tetrabromuro de estaño;
trietilgalio, tetrayoduro de titanio y tribromuro de alu-
minio; trietilaluminio; tetrayoduro de titanio y tricloru-
ro de arsénico; y tribencilaluminio, tetrayoduro de tita-
nio y tetracloruro de germanio.

30

El proceso de polimerización para la prepa-
ración de cis-polibutadieno generalmente se realiza en
presencia de un diluyente hidrocarburado, que no sea per



judicial al sistema catalizador. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen los hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos, entendiéndose que también pueden utilizarse mezclas de estos materiales. Ejemplos específicos de diluyentes hidrocarbureados incluyen el benceno, tolueno, n-butano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etc. Con frecuencia se prefiere emplear hidrocarburos aromáticos como diluyente.

10 La cantidad de catalizador empleado en la polimerización de butadieno-1,3 a cis-polibutadieno puede variar en un intervalo bastante amplio. La cantidad del organometal usado en la formación de la composición del catalizador está generalmente comprendida entre 0,75
15 a 20 moles por mol del componente que contiene halógeno, es decir, un haluro metálico con o sin un segundo haluro metálico o iodo elemental. La proporción molar empleada realmente en una polimerización dependerá de los componentes particulares empleados en el sistema catalizador.
20 Sin embargo, generalmente se prefiere una proporción molar de 1:1 a 12:1 del compuesto organometálico al componente que contiene halógeno. Cuando se utiliza un catalizador que comprende un compuesto organometálico y más de un haluro metálico, v.g. tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio, tetracloruro o tetrabromuro de titanio y yoduro de aluminio, la proporción molar del tetracloruro o tetrabromuro al yoduro generalmente está en el
25 intervalo de 0,05:1 a 5:1. Con un sistema catalizador que comprenda un compuesto organometálico, un cloruro o bromuro de titanio y yodo elemental, la proporción molar de ha
30



luro de titanio a yodo generalmente está en el intervalo de 10:1 a 0,25:1, preferiblemente 3:1 a 0,25:1. La concentración de la composición total del catalizador, es decir, de organometal y de componente que contiene ha
5 lógeno, generalmente está en el intervalo de 0,01 a 10 peso por ciento, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 peso por ciento, basado en la cantidad total de butadieno-1,3 agregado al sistema reactor.

El procedimiento para preparar cis-polibutadieno puede realizarse a temperaturas que varíen en un
10 intervalo bastante amplio, v.g. de -73 a 120°C. Generalmente se prefiere operar a una temperatura de -35 a 70°C. La reacción de polimerización puede realizarse a presión autógena o a cualquier presión adecuada, suficiente para
15 mantener la mezcla de reacción sustancialmente en la fase líquida. De este modo la presión dependerá del diluyente particular empleado y de la temperatura a la que se realiza la polimerización. Sin embargo, pueden emplearse presiones mayores si se desea, siendo obtenidas estas
20 presiones por algún método adecuado, como poner bajo presión al reactor con un gas que sea inerte respecto a la reacción de polimerización.

El agente de tratamiento de esta invención es también especialmente aplicable al procedimiento para
25 la polimerización de butadieno-1,3 con litio metal y/o un compuesto organolítico. Los polibutadienos preparados con un catalizador a base de litio contienen generalmente de 35 a 48 por ciento de adición cis-1,4 de 45 a 55 por ciento de adición trans-1,4, y 6 a 10 por ciento de adición-1,2. La presente invención es particularmente
30



aplicable a polibutadienos de baja viscosidad inherente, preparados por este método. Tales polímeros generalmente tienen una viscosidad inherente en el margen de 0,75 a 3. Aún cuando los polibutadienos de viscosidad inherente baja poseen propiedades sobresalientes, tienen una
5 tendencia a fluir en frío cuando están en el estado sin vulcanizar.

Los compuestos organolíticos adecuados para uso en la polimerización tienen la fórmula RLi_x , en
10 donde R es un radical hidrocarburo seleccionado del grupo consistente de radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y x es un número entero de 1 a 4, inclusive. La R de la fórmula tiene una valencia igual al número entero, y preferiblemente contiene de 1 a 20 átomos
15 de carbono, inclusive, aunque pueden utilizarse compuestos de peso molecular mayor. En la preparación de polibutadieno, se prefiere utilizar un compuesto alcoholítico, tal como n-butillitio, como catalizador. Ejemplos de otros compuestos organolíticos adecuados incluyen el
20 metillitio, isopropillitio, tert-octillitio, n-decillitio, fenillitio, naftil-litio, 4-butilfenillitio, p-tolillitio, 4-fenilbutillitio, ciclohexillitio, 4-butilciclohexillitio, 4-ciclohexilbutillitio, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeico
25 sano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitiobuteno-2, 1,8-dilitiodeceno-3, 1,4-dilitiobenceno, 1,5-dilitionaftaleno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 9,10-dilitio-9,10-dihidroantraceno, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,2,5-trilitionaftaleno, 1,3,5-trilitioantra
30



ceno, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioei-
cosano, 1,2,3,5-tetralitiociclohexano, 1,2,3,5,-tetralitio-
4-hexilantraceno, etc.

El procedimiento empleado en la prepara-
5 ción de polibutadieno con catalizador organolítico pue
de realizarse a una temperatura en el margen de -73 a
120°C preferiblemente de -18 a 82°C. La reacción de po
limerización puede realizarse a presiones autógenas. Co
múnmente es preferible operar a una presión suficiente
10 para mantener la mezcla de reacción en la fase líquida.
La polimerización se lleva a cabo en presencia de un di
luyente hidrocarburado similar al utilizado en el proce
dimiento de polimerización de cis-polibutadieno, descri
to anteriormente. La presión real empleada en el proce
15 dimiento dependerá del diluyente particular empleado y
la temperatura a la que se realiza la polimerización.

Un polibutadieno que tenga una viscosidad
inherente deseada puede prepararse fácilmente variando
la concentración del compuesto organolítico. Por ejem-
20 plo, con un sistema completamente seco y ninguna otra im
pureza presente que destruyan el compuesto organolítico,
se requiere generalmente unos 2,5 milimoles de cataliza
dor por 100 gramos de monómero para conseguir un políme
ro que tenga una viscosidad inherente de 0,75, y se re-
25 quiere generalmente unos 0,30 milimoles de catalizador
por 100 gramos de monómero para la producción de un polí
mero que tenga una viscosidad inherente de 3,0. Se ha
encontrado que para operaciones prácticas es necesario
aproximadamente 0,3 mhm o más de catalizador, como lim-
30 piador del sistema.



Se conocen varios materiales que son perjudiciales para el catalizador empleado en la preparación de polímeros diénicos conjugados. Estos materiales incluyen el anhídrido carbónico, oxígeno y agua. Generalmente se prefiere, por lo tanto, que el butadieno y el diluyente estén libres de estos materiales, así como de otros materiales que tiendan a desactivar al catalizador. Además, es preferible eliminar el aire y la humedad del recipiente de reacción en el que se realice la polimerización. Una vez terminada la reacción de polimerización o una vez concluido el periodo de tratamiento, durante el cual el agente de tratamiento de esta invención se pone en contacto con la mezcla de polimerización, la mezcla de polimerización es tratada entonces para desactivar al catalizador y recuperar el polímero elástico. Un método adecuado para lograr este resultado implica la separación por arrastre con vapor del diluyente del polímero. En otro método adecuado, un material que desactiva al catalizador, como un alcohol, se añade a la mezcla a fin de desactivar el catalizador y causar la precipitación del polímero. El polímero entonces se separa del alcohol y del diluyente por cualquier medio conveniente, como decantación o filtración. Se ha encontrado que es ventajoso añadir un antioxidante, como el 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-tert-butilfenol), a la disolución de polímero antes de recuperar el polímero.

Un conocimiento más completo de la invención puede obtenerse remitiéndose a los siguientes ejemplos ilustrativos, los cuales, sin embargo, no van encaminados a ser indebidamente limitativos de la invención.

296991



EJEMPLO I

El butadieno se polimerizó en una serie de experimentos, utilizando n-butillitio como catalizador. Se emplearon en los experimentos de la invención cantida
5 des variables de tetravinilsilano, y se realizó un experimento de control en el que no estuvo presente el tetra
vinilsilano. Se utilizó la fórmula siguiente:

FORMULA

10	Butadieno-1,3, partes por peso	100
	Ciclohexano, partes por peso	780
	<u>n</u> -butillitio, mhm (1)	1,4
	Tetravinilsilano (TVS), mhm (1)	variable
	Temperatura, °C	50
	Conversión, %	100

15 (1) Milimoles por 100 partes de butadieno

Se incorporó primero el ciclohexano, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Entonces se añadió el butadieno, seguido de catalizador de n-butillitio. En los dos primeros ensayos, se incorporó
20 inicialmente el tetravinilsilano, mientras que en el ter
cer ensayo se añadió después de 4,5 horas. El cuarto en
sayo fué un ensayo de control, en el que no se añadió te
travinilsilano. El tiempo total de reacción en cada en
sayo fué 18 horas. Todas las polimerizaciones se inte
25 rumpieron con alcohol isopropílico, en el que se disol
vió 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol), sien
do suficiente la cantidad empleada para proporcionar una
parte por peso del antioxidante por 100 partes de caucho. Los polímeros fueron entonces coagulados con alcohol iso
30 propílico, separados y secados. Los resultados obtenidos

296991



en los ensayos se muestran en la siguiente Tabla I:

T A B L A I

Ensayo nº	TVS, mm	Visc. (4) Inh.	Gel (5) %	Flujo frío (6) mg/min.
1	0,15 (1)	2,84	0	0,2
2	0,40 (1)	4,08	23 (3)	0,0
3	0,40 (2)	3,96	0	0,0
4	-	2,13	0	18,3

10

(1) Incorporado inicialmente.

(2) Incorporado después de 4,5 horas.

(3) Gel muy suelto. El índice de hinchamiento en tolueno fué 285.

15

(4) Una décima de gramo de polímero se colocó en una jaula de alambre hecha de tela metálica de 80 mallas, y la jaula se colocó en 100 ml de tolueno contenidos en una botella de boca ancha de 115 gramos. Después de permanecer a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se quitó la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de porosidad grado C para eliminar todas las partículas sólidas presentes. La solución resultante se pasó a través de un viscosímetro tipo Medalia soportado en un baño de 25°C.

20

25

El viscosímetro se calibró previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la disolución del polímero a la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de porción soluble de la muestra original.

30



(5) La determinación del gel se hizo junto con la determinación de la viscosidad inherente. La jaula de alambre se calibró para retención de tolueno, para corregir el peso de gel hinchado y determinar exactamente el peso de gel seco. La jaula vacía se sumergió en tolueno y luego se la dejó escurrir tres minutos en una botella de boca ancha cerrada de 55 gramos. Un trozo de tela metálica doblado de un cuarto de pulgada en el fondo de la botella soportó la jaula con el mínimo contacto. Se pesó con una exactitud de 0,02 g. La botella conteniendo la jaula durante un periodo mínimo de secado de 3 minutos, después de lo cual se retiró la jaula y la botella se pesó otra vez con una exactitud de 0,02g. La diferencia entre las dos pesadas es el peso de la jaula más el tolueno retenido por ella, y restando el peso de la jaula vacía de este valor, se determina el peso de retención de tolueno, es decir, la calibración de la jaula. En la determinación del gel, después que la jaula conteniendo la muestra había permanecido durante 24 horas en tolueno, se retira la jaula de la botella con ayuda de pinzas y se coloca en la botella de 55 gramos. Se siguió el mismo procedimiento, para la determinación del peso de gel hinchado que el que se utilizó para la calibración de la jaula. El peso de gel hinchado se corrigió restando la calibración de la jaula.

(6) El flujo frío se midió por extrusión del caucho a través de un orificio de 6 mm, a una presión de 0,25 kg/cm² y a una temperatura de 50°C.



Después de dejarlo 10 minutos para alcanzar estado fijo, se midió la velocidad de extrusión y se informaron los valores en miligramos por minuto. Todos los valores de flujo frío mencionados en los ejemplos se determinaron por este método, a menos que se indique otra cosa.

Estos datos muestran que había una reducción pronunciada en flujo frío, en los ensayos en los que estaba presente el tetravinilsilano.

EJEMPLO II

Se emplearon cantidades variables de n-butillitio y tetravinilsilano en una serie de tres ensayos para la polimerización de butadieno. Se utilizó la siguiente fórmula:

FORMULA

Butadieno-1,3, partes por peso	100
Ciclohexano, partes por peso	780
n-butillitio, mhm (1)	variable
Tetravinilsilano (TVS), mhm (1)	variable
Temperatura, °C	
Tiempo total, horas	22
Conversión, %	100

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

El procedimiento fué el mismo que en el Ejemplo I, excepto que en dos ensayos el tetravinilsilano se incorporó seis horas después de la carga inicial de diluyente, monómero y catalizador. No se empleó tetravinilsilano en el tercer ensayo. Los resultados ob-

296991



tenidos se muestran a continuación en la Tabla II.

T A B L A II

Ensa yo no	BuLi mhm	TVS mhm	Visc. Inh.(1)	Gel, % (1)	Mooney (ML-4 a 100°C) (2)	Flujo frío, mg/min. (1)
1	2,0	0,2	2,11	0	40,2	0,0
2	2,0	0,1	1,89	0	22,6	4,95
3	1,3	-	2,63	0	70,4	16,5

(1) Ver notas al pie apropiadas de la Tabla I

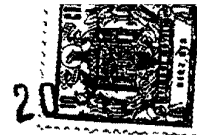
(2) Viscosímetro Mooney, ASTM D1646-61, rotor gran
de, 100°C, 4 minutos.

Los datos de la Tabla II muestran que aunque el producto del ensayo de control 3 tenía una viscosidad inherente y un valor Mooney mayores que los productos obtenidos de los otros ensayos, el flujo frío era elevado. El tetravinil- silano fué muy eficaz para reducir el flujo frío.

Los productos de los ensayos 1 y 2 y un polibutadieno 37,1-Mooney, preparados en presencia de n-butillitio, fueron combinados en una fórmula de goma para su perficie y fueron determinadas las propiedades de elaboración, así como las propiedades físicas de los vulcanizados. La fórmula de composición empleada y algunas propiedades de los materiales se muestran en la Tabla III.

T A B L A III

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Fórmula de composición, Partes por peso</u>			
Cáucho	100	100	100
Negro de horno de abrasión elevada	50	50	50



	Oxido de zinc	3	3	3
	Acido esteárico	1	1	1
	Flexamina (1)	1	1	1
	Resina 731D (2)	5	5	5
5	Philrich 5	5	5	5
	Azufre	1,75	1,75	1,75
	NCBS especial (4)	1,2	1,2	1,2

Propiedades del caucho crudo

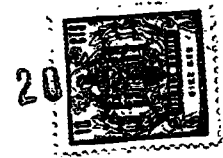
10	HL-4 a 100°C (5)	40,2	22,6	37,1
	Flujo frío, método de la placa de vidrio (6)	1,20	3,75	4,64

Propiedades de elaboración

15	Ms-1-½ compuesto a 100°C (7)	41,3	26,8	45
	Extrusión a 120°C			
	cm/minuto	157,5	161,3	147,3
	gramos/minuto	120,0	121,0	136,0
	grado (Molde Garvey)	12	12	7

Propiedades físicas, vulcanizado 30 minutos a 151°C.

	Ajuste de compresión, % (9)	21,5	24,6	20,0
	Módulo 300 %, kg/cm ² (10)	114	95	91
	Tensión, kg/cm ² (10)	188	172	197
	Alargamiento, % (10)	430	440	500
25	Tensión máx., kg/cm ² , 93°C (10)	91	98	91
	Constitución calorífica, T, °C (11)	13,8	13,6	12,3
	Elasticidad, % (12)	69,7	69,3	70,5
	Dureza Shore A (13)	64,0	63,5	65,5
30	Flexibilidad, miles de flexiones hasta fallo (14)	2,0	3,8	1,4



Horno envejecido 24 horas a 100°C

	Módulo 200 %, kg/cm ²	102	93,5	75,5
	Tensión, kg/cm ²	164	157	150
	Alargamiento, % (10)	285	290	300
5	Resistencia de calor, T, °C (11)	13,2	13,1	13,2
	Elasticidad, % (12)	77,1	77,7	75,9
	Dureza Shore A (13)	71,0	70,0	70,5

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

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

(3) Aceite aromático

(4) Sulfonamida de N-oxidietileno-2-benzotiacilo.

(5) Viscosímetro Mooney, ASTM D1646-61, rotor grande, 100°C, 4 minutos.

(6) El método está basado en la alteración en la zona de contacto de cuatro cilindros circulares rectos de caucho comprimidos entre dos placas de vidrio. La proporción de flujo frío es la relación de la superficie de contacto final y la original. Cuatro píldoras, de aproximadamente 11,4 mm de diámetro y lo mismo en altura, se miden con un micrómetro de mano y se registran como milésimas de pulgada. Se obtiene el diámetro medio y se eleva al cuadrado. Se utilizan para el ensayo placas de vidrio de 75 x 100 mm que pesen por término medio de

296991



26 a 27 gramos, que han sido limpiadas y pulimenta
das con tejido de silicona para lentes. Se colocan
cuatro pastillas de caucho en los ángulos de un rec
tángulo de 38 x 50 mm dentro de la placa de vidrio.
5 Encima de las pastillas se coloca otra placa de vi
drio, de forma que esté exactamente sobre la placa
del fondo y encima se coloca una placa de plomo de
75 x 100 mm de 160 gramos. Al conjunto se le deja
en quietud 18 horas a 44,5°C, después de lo cual se
10 quita el peso de plomo y se observa la zona de con
tacto a través de la placa de vidrio. La primera me
dida se toma por la dimensión mayor de la zona de
contacto y una segunda medida se toma a ángulos rec
tos de la primera. Las ocho medidas (dos por cada
15 pastilla) se anotan y promedian para obtener un diá
metro medio final. El valor se eleva al cuadrado y
se divide por el diámetro medio inicial elevado al
cuadrado para obtener el flujo frío.

(7) Viscosímetro Mooney, ASTM D1646-61,
20 rotor pequeño, 100°C, 1,5 minutos.

(8) Extrusionador Royle nº 1/2 con molde
Garvey. Ver Ind. Eng. Chem. 34, 1309 (1942). En
cuanto a las cifras de "grado", 12 designa un produc
to extruído que se considera perfectamente formado,
25 mientras que los números mas bajos indican produc
tos menos perfectos.

(9) Método B (modificado), ASTM-D395-61.
Se utilizan dispositivos de compresión con separado
res de 8,25 mm para proporcionar una compresión es
tática de 35 por ciento para la pastilla de 12 mm.
30



El ensayo duró 2 horas a 100°C más descando de 1 hora a 100°C.

(10) Tensor Scott L-6, ASTM D412-61T. Se hicieron ensayos a 44,5°C a menos que se indicara otra cosa.

(11) ASTM D623-58. Método A, Flexómetro Goodrich, carga de 10kg/cm², embolada de 4,45 mm. La probeta es un cilindro circular recto de 18 mm de diámetro y 25,4 mm de altura.

(12) ASTM D945-59 (modificado), Oscilógrafo Yerzley. La probeta es un cilindro circular recto de 18 mm de diámetro y 25,4 mm de altura.

(13) ASTM D676-59T. Durómetro Shore, tipo A.

(14) ASTM D813-59 (modificado). Flexionador DeMattia. Una probeta perforada es sometida a una acción de flexión a una velocidad constante bajo ciertas condiciones de embolada y temperatura, y se mide la velocidad de aumento del agrietamiento. El aparato DeMattia se emplea en estos ensayos con una embolada de 76 mm, probeta de 76 mm de anchura con 3 taladros en surco y 500 flexiones por minuto a 100°C. Los resultados se indican en miles de flexiones hasta rotura completa.

Los datos de la Tabla III muestran que puede obtenerse polibutadieno con buena resistencia al flujo frío, buena procesabilidad y buenas propiedades físicas, usando tetravinilsilano en la fórmula de polimerización. La procesabilidad de los polímeros de tetravinilsilano fué superior a la de los de control.

296991



EJEMPLO III

Se hicieron dos series de ensayos para la polimerización de butadieno, utilizando un producto de reacción de litio-metilnaftaleno, como catalizador, en una serie, y n-butillitio en la otra. Se emplearon, en cada serie de ensayos, cantidades variables de tetravinilestaño. Se utilizó la siguiente fórmula de polimerización:

FORMULA

Butadieno-1,3, partes por peso	100
Ciclohexano, partes por peso	780
Catalizador, mhm (1)	variable
Tetravinilestaño (TVE), mhm (1)	variable
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	6
Conversión, %	100

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno.

El catalizador de litio-metilnaftaleno empleado en una serie de ensayos se preparó haciendo reaccionar un exceso de alambre de litio con metilnaftaleno (mezcla comercial de alfa y beta-metilnaftalenos, obtenidos de la Reilly Tar and Chemical Company) en éter dietílico. Al final de la experiencia el exceso de litio se separó de la mezcla de reacción, que fué entonces inyectada en unos 3,5 volúmenes de aceite mineral caliente (unos 90°C) purgando con nitrógeno (aceite mineral USP Heavy White). La vasija estaba dotada de un tubo de entrada de nitrógeno, de medios para agitación mecánica, y un tren de traps para condensar el éter que se eliminó. La temperatura se mantuvo a 88-93°C durante una hora. La

296991



suspensión enfriada de éter libre se diluyó con n-pentano hasta aproximadamente, 0,15 molar.

En ambas series de ensayos de polimerización se cargó primero el ciclohexano, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Se añadió entonces el butadieno, seguido del catalizador. Después de un periodo de reacción de 6 horas, se añadió tetravinilestaño a algunos de los ensayos como una solución 0,1 molar en n-pentano. Las mezclas se agitaron durante 12 horas a 50°C. Todas las polimerizaciones fueron interrumpidas con alcohol isopropílico en el que se disolvió 2,2' -metileno-bis(4-metil-6-tert-butilfenol), siendo suficiente la cantidad empleada para proporcionar una parte por peso de antioxidante por 100 partes de caucho. Los polimeros se coagularon entonces con alcohol isopropílico, se separaron y secaron. Los resultados de los ensayos se manifiestan a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

Ensayo. No	Catalizador Tipo	TVE		Visc. Inh. (1)	Gel % (1)	Flujo frio mg/min (1)
		mhm	mhm			
1	Li-metilnaft.	2,0	0,05	2,07	9	1,45
2	Li-metilnaft.	2,0	0,50	3,85	39	0,90
3	Li-metilnaft.	2,0	-	1,91	0	55,5
4	Bu-Li	1,0	0,05	3,06	0	0,45
5	Bu-Li	1,0	0,25	3,21	0	0,90
6	Bu-Li	1,0	-	2,17	0	38,0

(1) Ver notas apropiadas al pie de la Tabla I.

(2) producto de reacción de litio-metilnaftaleno

Los datos de la Tabla IV demuestran que el tetravinilestaño produjo una reducción drástica en la tendencia al

296991



flujo frío del polibutadieno preparado con un iniciador de mono- o dilitio..

EJEMPLO IV

5 El tetravinilestaño se añadió a un sistema para la polimerización de butadieno en presencia de n-butillitio como catalizador. En el primer ensayo el compuesto organoestánnico se añadió después de un tiempo de polimerización de 45 minutos, y se continuó la reacción durante un tiempo total de 21 horas. En un segundo 10 ensayo el compuesto se añadió después de 5,5 horas, y la reacción se continuó durante un tiempo total de 21,5 horas. Por lo demás, el procedimiento seguido fué el mismo que el descrito en el Ejemplo III. Un ensayo de control 15 se realizó, en el que no estaba presente el tetravinilestaño. Se empleó la siguiente fórmula para la polimerización:

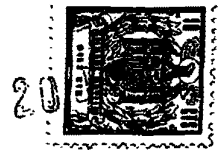
F O R M U L A

Butadieno-1,3, partes por peso	100
20 Ciclohexano, partes por peso	1000
<u>n</u> -butillitio, mm (1)	1,6
Tetravinilestaño (TVE), mm (1)	variable
Temperatura, °C	50
25 Conversión, %	100

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

Los resultados obtenidos en los ensayos se muestran a continuación en la Tabla V.

296991



T A B L A V

Ensa yo No	TVE mhm	Visc. Inh. (1)	Gel % (1)	Flujo frío mg/min (1)
1	0,5	1,96	0	8,1
2	0,5	1,89	0	16,2
3	-	1,34	0	188,0

(1) Ver notas apropiadas al pie de la Tabla I.

Los datos de la Tabla V muestran que hubo una pronuncia
da reducción en el flujo frío en los ensayos en los que
10 el tetravinilestaño estuvo presente.

EJEMPLO V

Se realizó un ensayo en el que se polimeri
zó butadieno-1,3 en presencia de n-butillitio. El proce
15 dimiento seguido en el ensayo fué similar al del Ejemplo
III excepto en que el tetravinilestaño se incorporó inicial
mente en el reactor. Se utilizó la siguiente fórmula:

FORMULA

20	Butadieno-1,3, partes por peso	100
	Ciclohexano, partes por peso	780
	n-butillitio, mhm (1)	1,0
	Tetravinilestaño, mhm (1)	0,25
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	19
25	Conversión, %	100

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

El producto de polibutadieno, que se recuperó como se
describió en el Ejemplo III, tenía las propiedades que
se muestran a continuación en la Tabla VI.

30

296991



T A B L A VI

Viscosidad inherente (1)	3,35
Gel, % (1)	0
Flujo frío, mg/min. (1)	0,08

5 (1) ver notas apropiadas al pie de la Tabla I

Como puede verse por los datos de la Tabla VI, el producto no tenía sustancialmente tendencia a fluir en frío.

EJEMPLO VI

10 El tetravinilestaño se incorporó inicialmente a un sistema para la polimerización de butadieno en presencia de un catalizador formado por mezcla de triisobutilaluminio, iodo y tetracloruro de titanio. El producto de polibutadieno obtenido contenía aproximadamente un 95 por ciento de adición-cis-1,4. Se empleó

15 la siguiente fórmula:

FORMULA

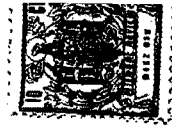
20	Butadieno-1,3, partes por peso	100
	Tolueno, partes por peso	1000
	Triisobutilaluminio, mhm (1)	2,6
	Iodo, mhm (1)	0,76
	Tetracloruro de titanio, mhm (1)	0,43
	Tetravinilestaño (TVE), mhm (1)	variable
25	Temperatura, °C	5
	Tiempo, horas	72
	Conversión, %	100

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

Se incorporó primero el tolueno, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Se añadió entonces el

30 butadieno, seguido del tetravinilestaño (solución 0,1 mo

296991



lar en n-pentano), triisobutilaluminio, iodo y tetraclo-
ruro de titanio en este orden. Los tres últimos de los
ingredientes citados se incorporaron como soluciones de
tolueno.

5 Se hicieron tres ensayos, incluyendo un en-
sayo de control realizado en ausencia de tetravinilesta-
ño. Al final de la polimerización, cada reacción fué in-
terrupta con alcohol isopropílico al que se añadió el
antioxidante 2,2-metileno-bis(4-metil-6-tert-butilfenol)
10 disuelto en una mezcla de alcohol isopropílico y tolueno
a volumen 50/50. Se utilizó una parte en peso de antio-
xidante por 100 partes de polímero. Los productos fueron
coagulados con alcohol isopropílico, separados y secados.
Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la
15 Tabla VII.

T A B L A V I I

Ensayo No	TVT mhm	Visc. Inh. (1)	Gel, % (1)	Flujo frío (1) mg/min.
20 1	0,2	2,40	0	1,8
2	0,4	3,18	0	0,0
3	-	2,09	0	12,5

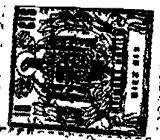
(1) Ver notas apropiadas al pie de la Tabla I

Estos datos muestran que el flujo frío del cis-polibutadieno
25 puede reducirse a un valor insignificante si está presen-
te el tetravinilestaño en el sistema de polimerización.

EJEMPLO VII

Se realizaron una serie de ensayos en los
30 que el butadieno-1,3 se polimerizó con un catalizador for-

296991



21
 mado por una mezcla de triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo elemental. Los productos de polibutadieno contenían aproximadamente un 95 por ciento de adición cis-1,4. Se empleó la siguiente fórmula:

5

FORMULA

	Butadieno-1,3, partes por peso	100
	Tolueno, partes por peso	1000
	Triisobutilaluminio (TBA), mhm (1)	variable
	Iodo (I ₂), mhm (1)	variable
10	Tetracloruro de titanio (TCT), mhm (1)	variable
	Tetravinilestaño (TVE), mhm (1)	variable
	Temperatura, °C	5
	Tiempo, horas	21

15

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

El procedimiento seguido fué el mismo que el descrito en el Ejemplo VI. Las cantidades de materiales usadas y los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla VIII.

20

T A B L A VIII

Ensayo No	TBA mhm	I ₂ mhm	TCT mhm	TVE mhm	Conv., %	Visc. Inh. (1)	Gel, % (1)	Flujo frío mg/min. (1)
1	3,0	0,52	0,3	0	69	2,73	0	4,96
25 2	4,2	0,73	0,42	0,5	35	2,45	0	0,87
3	4,2	0,73	0,42	0	73	1,95	0	40,3
4	6,0	2,63	1,5	0,5	95	1,77	0	4,3

(1) Ver notas apropiadas al pie de la Tabla I

30 En los ensayos de este Ejemplo se hizo una comparación de productos de viscosidades inherentes

296991



milares, preparados con y sin tetravinilestaño. La pre
sencia del compuesto organoestánnico causó una pronuncia
da reducción en la tendencia de los productos de los en
sayos 2 y 4 a fluir en frío.

5

EJEMPLO VIII

Se llevó a cabo una serie de ensayos en los
 que el butadieno-1,3 se polimerizó con un catalizador for
mado por mezcla de triisobutilaluminio, tetracloruro de
 10 titanio y tetrayoduro de titanio. Cantidades variables
 de tetravinilestaño estuvieron presentes durante las po
limerizaciones. Los productos de polibutadieno conte-
 nían más del 90 por ciento de adición cis-1,4. Se empleó
 la siguiente fórmula:

15

FORMULA

Butadieno-1,3, partes por peso	100
Tolueno, partes por peso	1000
Triisobutilaluminio, mhm (1)	3,0
Tetrayoduro de titanio (TIT), mhm (1)	variable
20 Tetracloruro de titanio (TCT), mhm (1)	variable
Tetravinilestaño (TVE), mhm (1)	variable
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	18

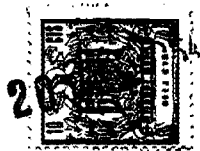
25

(1) Milimoles por 100 partes de butadieno

El procedimiento seguido fué el mismo que el descrito en
 el Ejemplo VI. Las cantidades de materiales usadas y los
 resultados obtenidos se muestran a continuación en la Ta-
 bla IX:

30

296991



T A B L A IX

Ensa yo Nº	TIT mhm	TCT mhm	TVE mhm	Conv., %	Visc. Inh. (1)	Gel. % (1)	Flujo frío, mg/min (1)	
5	1	0,5	0,5	0,0	82	2,40	0	5,1
	2	0,5	0,5	0,3	80	2,49	0	1,6
	3	0,5	0,5	0,5	77	2,53	0	0,6
	4	0,5	0,5	1,0	68	2,98	0	0
	5	0,25	0,25	0,0	80	2,43	0	6,7
	6	0,25	0,25	0,1	80	2,56	0	5,0
	7	0,25	0,25	0,3	66	2,71	0	1,2
10	8	0,25	0,25	0,5	61	3,03	0	0
	9	0,25	0,25	1,0	43	2,46	0	0

(1) Ver notas apropiadas al pie de la Tabla I.

Los datos precedentes muestran la significativa reducción en el flujo frío que se consigue cuando la polimerización se lleva a cabo en presencia de tetravinilestaño.

Como será evidente para los expertos en esta especialidad, pueden realizarse muchas variaciones y modificaciones de la invención, a la vista de exposición precedente. Se supone que tales variaciones y modificaciones entren dentro del espíritu o alcance de la invención.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 1 de Marzo de 1963, bajo el número 262.226, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento en que se forma una mezcla de polimerización polimerizando un dieno conjugado con un catalizador que comprende un compuesto órgano metálico, y a dicha mezcla de polimerización se le añade un compuesto que tiene la fórmula R_4M , en que R es un radical vinilo, alcoholo, cicloalcoholo o arilo, siendo vinilo al menos dos de dichos radicales, y M es silicio, germanio, estaño o plomo; y se recupera un polímero de
10 dienos conjugados que tiene una tendencia reducida a fluir en frío en estado sin vulcanizar.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que el agente de tratamiento que tiene la fórmula R_4M es añadido en una cantidad de 0,005 a 5 milimoles por 100 partes en peso de monómero de dieno conjugado.
20

3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que el dieno conjugado es 1,3-butadieno y el catalizador está formado mezclando materiales que comprenden un órgano metal y un componente que contiene yodo o es un catalizador a base de litio.
25

4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 en que dicho compuesto R_4M es añadido a dicha mezcla de polimerización después de que ha sido convertida una cantidad deseada de dicho 1,3-butadieno; y la mezcla
30



de polimerización resultante que contiene dicho compuesto R_4M es mantenida a una temperatura en el margen de 10 a 121°C durante un período en el margen de 5 minutos a 100 horas antes de la inactivación de dicho catalizador y de la recuperación del producto de polibutadieno.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho compuesto R_4M es añadido a dicha mezcla de polimerización en forma de solución en un disolvente que es el mismo que el diluyente para la reacción de polimerización.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicha polimerización se produce a una temperatura en el margen de -73° a 121°C y a una presión suficiente para mantener dicha mezcla de polimerización sustancialmente en la fase líquida.

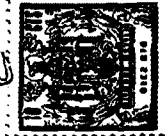
15 7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que todos los grupos R son grupos vinilo.

20 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho compuesto R_4M es tetravinilestano, tetravinilsilano, metiltrivinilestano, etiltrivinilgermanio o tetravinilplomo.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 3 ó 4 en que dicho catalizador está formado mezclando un trialcoholaluminio, tetracloruro de titanio y yodo o tetrayoduro de titanio.

30 10.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 3 ó 4 en que dicho catalizador es n-butillitio o un producto de reacción de metilnaftaleno con litio.

296991



11.- UN PROCEDIMIENTO EN QUE SE FORMA UNA
MEZCLA DE POLIMERIZACION POLIMERIZANDO UN DIENO CONJUGADO
CON UN CATALIZADOR.

5 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 seis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN 1964
P.A.
Alberto de Eizaburu
Por Poder

296991