17 JUN 1964

P- 26.475

A 76.104

Case 12990 MB(AMS)

298331

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 6 de Abril de 1.964, con el núm. 298.331

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR 1,3-BUTADIENO"

==========

Esta invención se refiere a nuevos polímeros de 1,3-butadieno. En un aspecto, se refiere a un método para producir un polímero de 1,3-butadieno que tiene una tendencia reducida a fluir en frío. En otro aspecto, se refiere a un método para mejorar la aptitud de los polímeros de 1,3-butadieno para ser tratados.

Durante los últimos años se ha llevado a cabo una gran cantidad de trabajos de investigación con el objeto de producir polímeros cauchoides mejorados. Uno de los productos que ha atraído la atención general debido a

sus propiedades superiores, es un polibutadieno que contiene un elevado porcentaje de adición cis 1,4, por ejemplo, de por lo menos un 85%. Las propiedades físicas de este polímero son de tal naturaleza que es particularmente adecuado para la fabricación de cubiertas para automóviles y para camiones, y otros artículos para los cuales los polímeros sintéticos habituales han sido hasta ahora comparativamente no satisfactorios. Sin embargo, en el tratamiento del polímero, particularmente en el envasado, transporte y almacenamiento, se han encontrado cierto número de dificultades debido a la tendencia del polímero a fluir en frío cuando se encuentra en un estado no vulcanizado. Por ejemplo, si en los envases utilizados para almacenar el polímero se producen grietas o perforaciones, el polímero se saldrá de los envases con la consiguiente pérdida o contaminación y pegado de los envases apilados uno con otro. Se ha descubierto, también, que el cis-polibutadieno es frecuentemente difícil de tratar. Es esencial que un polímero sea apto para ser tratado, puesto que, de otro modo, su uso queda seriamente limitado.

La presente invención proporciona una composición de polibutadieno que contiene un elevado porcentaje de adición cis 1,4, la cual tiene una reducida tendencia a fluir en frío cuando se encuentra en estado no vulcanizado y que posee unas características de tratamiento mejoradas.

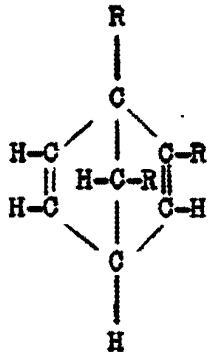
La presente invención se refiere a la producción de polímeros de 1,3-butadieno que tienen una reducida tendencia a fluir en frío y que poseen caracteristicas

298331

de tratamiento mejoradas. Así, la invención se refiere a una mejora en un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno con un sistema catalítico que se forma por mezclado de componentes que comprenden un componente órgano-metálico y un componente iodado. En general, la mejora comprende añadir a la mezcla de polimerización una cantidad menor de un norbornadieno. Por análisis infrarrojo se determina que el producto obtenido de esta reacción de polimerización es un copolímero de 1,3-butadieno y un norbornadieno, en el cual por lo menos el 85% de las unidades de butadieno por ejemplo, del 85 al 98% y más, tienen una configuración cis 1,4. Este nuevo copolímero tiene una tendencia muy reducida a fluir en frío mientras conserva todavía las propiedades físicas deseadas del cis-polibutadieno usual. Además, el copolímero de esta invención posee caracteristicas de tratamiento mejoradas. En la composición de los polímeros, por ejemplo, se requieren tiempos de mezclado más cortos. Esto se obtiene como resultado del hecho de que existe una acumulación de calor más rápida durante el mezclado en comparación con el cis-polibutadieno usual, lo que facilita la incorporación de los ingredientes de composición. Además, los nuevos copolímeros tienen mejores caracteristicas de extrusión y de amasado y presentan un tiempo de carbonización considerablemente más prolongado que los cis-polibutadienos preparados de acuerdo con los métodos anteriores. Cuando se mezclan los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de esta invención, con otros cauchos, por ejemplo con un copolímero de butadieno y estireno, las composiciones

resultantes tienen mejores caracteristicas de tratamiento que las preparadas con el cis-polibutadieno habitual. A los sistemas de polimerización empleados para producir cis-polibutadieno se han añadido otros compuestos cíclicos no saturados, tales como 1,5-ciclooctadieno, ciclododecatrieno, diciclopentadieno, norbornileno (biciclohepteno) y ciclooctatetraeno, pero estos materiales han resultado tener un efecto pequeño, si es que tienen alguno, sobre las propiedades de los productos polímeros. Eta completamente inesperado, por lo tanto, el descubrimiento de que la adición de un norbornadieno a los sistemas de polimerización daba como resultado la formación de un copolímero que tenía estas extraordinarias propiedades.

Los norbornadienos a los cuales se hace referencia con frecuencia como biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dienos, empleados en la práctica del presente procedimiento, pueden ser representados por la fórmula



en la cual R es hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, y en la cual por lo menos dos de los grupos R son hidrógeno. Se pre-

298331

fiere, con frecuencia, utilizar el mismo norbornadieno, el compuesto de acuerdo con la fórmula precedente, en la cual cada R es hidrógeno. De los derivados alcohílicos se prefiere utilizar, generalmente, los que están sustituidos en la posición 7. Ejemplos de estos últimos compuestos incluyen el 7-metilnorbornadieno, 7-etilnorbornadieno, 7-n-propilnorbornadieno, 7-isopropilnorbornadieno, 7-n-butilnorbornadieno y 7-ter-butilnorbornadieno. Otros ejemplos de norbornadienos que pueden ser empleados son 1-metilnorbornadieno, 2-metilnorbornadieno, 2-etilnorbornadieno, 1-isopropilnorbornadieno, 2-n-butilnorbornadieno y similares.

Como se ha mencionado arriba, solamente se añade al sistema de polimerización una cantidad menor del norbornadieno. La cantidad real utilizada dependerá, por lo menos en cierto grado, del tipo particular de producto deseado. La cantidad está, generalmente, en el margen de 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente en el margen de 0,05 a 2 partes en peso, por cada 100 partes en peso de monómero. El norbornadieno puede ser añadido como tal a la zona de polimerización, o bien puede ser cargado como una solución en un hidrocarburo, preferiblemente similar al hidrocarburo utilizado como diluyente de la polimerización.

El nuevo copolímero de esta invención puede ser preparado por polimerización de 1,3-butadieno y un norbornadieno con cualquiera de un gran número de sistemas catalíticos estereoespeeíficos. En general, se prefiere emplear un catalizador que esté seleccionado del grupo que consta de (1) un catalizador que se forma por mezclado de componentes que comprenden un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_mM, en la cual R es un radical alcohilo, cicloalcohilo,

298331

arilo, alcohilarilo, aralcohilo, alcohilcicloalcohilo, cicloalcohilalcohilo, arilcicloalcohilo o cicloalcohil arilo, M es aluminio, mercurio, zinc, berilio, cadmio, magnesio, sodio o potasio, y m es igual a la valencia del metal M, y tetraioduro de titanio, (2) un catalizador que se forma por mezclado de componentes que comprenden un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_nM', en la cual R es un radical orgánico como se ha definido arriba, M' es aluminio, magnesio, plomo, sodio o potasio, y n es igual a la valencia del metal M', tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio, (3) un catalizador que se forma por mezclado de componentes que comprenden un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_aM'' ó R_2AlH, en la cual R es un radical orgánico como se ha definido arriba, M'' es aluminio o magnesio y a es igual a la valencia del metal M'', un compuesto que tiene la fórmula TiX_b, en la cual X es cloro o bromo y b es un entero de 2 a 4 inclusive, y iodo elemental, ioduro de hidrógeno, ioduro de litio, un halogenuro de iodo, o un iodohidrocarburo, (4) un catalizador que se forma por mezclado de componentes que comprenden un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_xM''', en la cual R es un radical orgánico como se ha definido arriba, M''' es aluminio, galio, indio o talio, y x es igual a la valencia del metal M''', un halogenuro de titanio que tiene la fórmula TiX_4 en la cual X es cloro o bromo, y un halogenuro inorgánico que tiene la fórmula $M^{iv}I_c$, en la cual M^{iv} es berilio, zinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto,

y c es un entero de 2 a 5 inclusive, y (5) un catalizador que se forma por mezclado de componentes que comprenden un órgano-compuesto que tiene la fórmula R_xM''', en la cual R, M''' y x son como se han definido arriba, tetraioduro de titanio, y un halogenuro inorgánico que tiene la fórmula M^VX_d, en la cual M^V es aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico o bismuto, X es cloro o bromo, y d es un entero de 2 a 5 inclusive. Los radicales R de las fórmulas anteriormente mencionadas contienen, preferiblemente, hasta 20 átomos de carbono inclusive.

Los siguientes son ejemplos de sistemas catalíticos preferidos que pueden ser utilizados para polimerizar 1,3-butadieno a un cis 1,4-polibutadieno: triisobutilaluminio y tetraioduro de titanio; trietilaluminio y tetraioduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; dietilzinc y tetraioduro de titanio; dibutilmercurio y tetraioduro de titanio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo; trietilaluminio, tetrabromuro de titanio y iodo; n-amilsodio y tetraioduro de titanio; fenilsodio y tetraioduro de titanio; n-butilpotasio y tetraioduro de titanio; fenilpotasio y tetraioduro de titanio; n-amilsodio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; trifenilaluminio y tetraioduro de titanio; trifenilaluminio, tetraioduro 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; dietil

magnesio, tetracloruro de titanio y ioduro de hidrógeno; difenilmagnesio, tetrabromuro de titanio y ioduro de hidrógeno; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y ioduro de hidrógeno; dietilmagnesio, tetracloruro de titanio y ioduro de litio; tri-n-butilaluminio, tetrabromuro de titanio y ioduro de litio; hidruro de diisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y ioduro de litio; difenilamgnesio, tetracloruro de titanio y tricloruro de iodo; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y monocloruro de iodo; hidruro de difenilaluminio, tetrabromuro de titanio y tribromuro de iodo; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y ioduro de isobutilo; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y iodoformo; dietilmagnesio, tetrabromuro de titanio y ioduro de metilo; difenilzinc y tetraioduro de titanio; di-2-tolilmercurio y tetraioduro de titanio; triciclohexil aluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; etilciclopentilzinc y tetraioduro de titanio; tri(3-isobutilciclohexil)aluminio y tetraioduro de titanio; tetraetilplomo, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; trimetilfenilplomo, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; difenil magnesio y tetraioduro de titanio; di-n-propilmagnesio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; dimetilmagnesio, tetracloruro de titanio y iodo; difenilmagnesio, tetrabromuro de titanio y iodo; metiletilmagnesio y tetraioduro de titanio; dibutilberilio y tetraioduro de titanio; dietilcadmio y tetraioduro de titanio; diisopropilcadmio y tetraioduro de titanio; triisobutil aluminio, tetracloruro de titanio y trioduro

de antimonio; triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y triioduro de aluminio, triisobutil aluminio, tetrabromuro de titanio y trioduro de aluminio; trietilaluminio, tetracloruro de titanio y trioduro de fósforo; tri-n-dodecilaluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de estaño; trietilgalio, tetrabromuro de titanio y trioduro de aluminio; tri-n-butilaluminio, tetracloruro de titanio y triioduro de antimonio; triciclopentil aluminio, tetracloruro de titanio y tetraioduro de silicio; trifenil aluminio, tetracloruro de titanio y triioduro de galio; triisobutil aluminio, tetraioduro de titanio y tetracloruro de estaño; triisobutil aluminio, tetraioduro de titanio y tricloruro de antimonio; triisobutil aluminio, tetraioduro de titanio y tricloruro de aluminio; triisobutilaluminio, tetraioduro de titanio y tetrabromuro de estaño; trietilgalio, tetraioduro de titanio y tribromuro de aluminio; trietil aluminio, tetraioduro de titanio y tricloruro de arsénico; y tribencil aluminio, tetraioduro de titanio y tetracloruro de germanio.

El procedimiento de polimerización de esta invención se realiza, generalmente, en presencia de un diluyente hidrocarbonado que no sea nocivo para el sistema catalítico. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos, entendi'endose que se pueden utilizar también mezclas de estos materiales. Ejemplos específicos de diluyentes hidrocarbonados incluyen benceno, tolueno, n-butano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y similares. Se prefiere,

298331

frecuentemente, emplear hidrocarburos aromáticos como diluyentes.

La cantidad del catalizador empleado para copolimerizar 1,3-butadieno y un norbornadieno puede variar a lo largo de un margen muy amplio. La cantidad de órgano-metal utilizado para formar la composición catalizadora está generalmente, en el margen de 0,75 a 20 moles por mol del componente halogenado, es decir, un halogenuro metálico con o sin un segundo halogenuro metálico o iodo elemental. La relación molar utilizada en realidad en una polimerización dependerá de los componentes particulares empleados en el sistema catalítico. Sin embargo, una relación molar preferida es, generalmente, de 1:1 a 12:1 del compuesto órgano metálico respecto del componente halogenado. Cuando se utiliza un catalizador preparado a partir de un compuesto órgano metálico y de más de un halogenuro metálico, por ejemplo tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio, tetracloruro o tetrabromuro de titanio y ioduro de aluminio, la relación molar del tetracloruro o tetrabromuro respecto del ioduro está, generalmente, en el margen de 0,05:1 a 5:1. Con un sistema catalítico formado a partir de un compuesto órgano-metálico, un cloruro o bromuro de titanio y iodo elemental, ioduro de hidrógeno, ioduro de litio, un halogenuro de iodo o un iodohidrocarburo, la relación molar de halogenuro de titanio a componente iodado está, generalmente en el margen de 10:1 a 0,25:1, preferiblemente de 3:1 a 0,25:1. La concentración de la composición catalítica total, es decir, del órgano-metal y del componente halogenado, está en general en el margen de

238331

0,01 a 10 por ciento en peso, preferiblemente en el margen de 0,01 a 5 por ciento en peso, basado en la cantidad total de 1,3-butadieno cargada al sistema del reactor.

El procedimiento de esta invención puede ser llevado a cabo a temperaturas que varían a lo largo de un margen muy amplio, por ejemplo de -73 a 121ºC. Habitualmente, se prefiere operar a una temperatura en el margen de -34,5 a 71ºC. La reacción de polimerización puede ser realizada bajo presión autógena o a cualquier presión adecuada suficiente para mantener la mezcla de reacción esencialmente en fase líquida. La presión dependerá, por lo tanto, del diluyente particular empleado y de la temperatura a la cual se lleva a cabo la polimerización. Sin embargo, se pueden emplear presiones más elevadas, si se desea, obteniéndose estas presiones mediante algún método adecuado tal como la puesta an presión del reactor con un gas que sea inerte con respecto a la reacción de polimerización.

El procedimiento de esta invención puede ser realizado como procedimiento discontinuo cargando 1,3-butadieno y el norbornadieno en un reactor que contiene catalizador y diluyente. Aunque se puede utilizar cualquier procedimiento de carga adecuado, se prefiere con frecuencia añadir los monómeros a un reactor que contiene diluyente e introducir, después, los componentes del catalizador. Ha de entenderse que está dentro del alcance de la invención el formar previamente el catalizador por mezclado de los componentes del catalizador dentro de un recipiente separado de preparación del catalizador

298331

La mezcla resultante puede ser introducida seguidamente en el reactor que contiene los monómeros y el diluyente, o bien se pueden añadir estos últimos materiales después del catalizador. El procedimiento puede ser realizado de una manera continua, manteniendo en el reactor las concentraciones de reaccionantes arriba mencionadas durante un tiempo de permanencia adecuado. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia variará, como es natural, dentro de límites muy amplios, dependiendo de variables tales como la temperatura, la presión, la proporción de componentes del catalizador y la concentración del catalizador. El tiempo de permanencia en un procedimiento continuo cae, generalmente, dentro del margen de un segundo a 2 horas cuando se emplean condiciones dentro de los márgenes especificados. Cuando se utiliza un procedimiento discontinuo, el tiempo de reacción puede ser tan elevado como de 24 horas o más.

Se conocen diversos materiales que son perjudiciales para el catalizador empleado en el presente procedimiento. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por lo tanto, es conveniente, usualmente, que el butadieno, el norbornadieno y el diluyente sean liberados de estos materiales, así como de otros materiales que puedan tender a inactivar el catalizador. Es conveniente, además, eliminar el aire y la humedad del recipiente de reacción en el cual ha de llevarse a cabo la polimerización.

Después de completar la polimerización en la cual se prepara el copolímero de butadieno y un norbornadieno, se trata seguidamente la mezcla de reacción para inactivar el catalizador y recoger el polímero cauchoide.

298331

Se puede emplear cualquier método adecuado para realizar el tratamiento de la mezcla de reacción. En un método, el polímero se recupera separando el diluyente desde el polímero con vapor de agua. En otro método adecuado, se añade a la mezcla un material inactivador del catalizador, tal como un alcohol, para inactivar el catalizador y provocar la precipitación del polímero. El polímero se separa seguidamente del alcohol y del diluyente mediante cualquier método adecuado, tal como por decantación o por filtración. Con frecuencia se prefiere añadir inicialmente sólo una cantidad del material inactivador del catalizador que sea suficiente para inacativar el catalizador sin provocar la precipitación del polímero. Se ha descubierto que es ventajoso añadir un antioxidante, tal como 4,4'-metileno-bis(2,6-di-ter-butilfenol) a la solución de polímero, antes de recuperar el polímero. Después de la adición del material inactivador del catalizador y del antioxidante, el polímero presente en la solución puede ser separado seguidamente mediante la adición de un exceso de un material tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Como es natural, debe comprenderse que está dentro del alcance de la invención el emplear otros métodos adecuados para recuperar el polímero. El polímero se seca después de separarlo del agua y del alcohol y del diluyente por filtración o por otros medios adecuados.

Los copolímeros producidos de acuerdo con esta invención son polímeros cauchoides. Los polímeros pueden ser compuestos mediante los diversos métodos que han sido utilizados anteriormente para componer cauchos sintéticos

y naturales. Para componer los cauchos de esta invención se pueden utilizar, de igual manera, los aceleradores de la vulcanización, agentes de vulcanización, agentes de refuerzo y cargas, tales como los que han sido empleados en los cauchos naturales o sintéticos. También está dentro del alcance de esta invención el mezclar los polímeros con otro material polimérico, tal como caucho natural, cis 1,4-poliisopreno, polietileno y similares. Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de esta invención tienen un elevado contenido de cis y esta propiedad los hace muy adecuados para aplicaciones que requieren una baja histéresis, una elevada elasticidad y un punto de congelación bajo. En general, los productos tienen utilidad en aplicaciones en las cuales se utilizan los cauchos naturales y sintéticos. Son adecuados en particular para uso en la fabricación de cubiertas de automóviles y de camiones y de otros artículos de caucho, tales como juntas obturadoras.

Se puede obtener un entendimiento más completo de la invención con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, los cuales, sin embargo, no tratan de ser indebidamente limitadores de la invención.

EJEMPLO I

Se realizó una serie de ensayos en los cuales se copolimeriza 1,3-butadieno con cantidades variables de norbornadieno, utilizando un catalizador formado por mezcla de triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo. Se realizaron también ensayos de control en los cuales el norbornadieno no estaba presente en el sistema de polime-

298331

rización. En los ensayos se empleó la siguiente receta:

Receta	Partes en peso
1,3-butadieno	100
Tolueno	1000
Norbornadieno (NBD)	variable
Triisobutilaluminio (TBA)	variable
Iodo (I_2)	variable
Tetracloruro de titanio (TTC)	variable
Proporción molar de TBA/I_2/TTC	6/2/1
Temperatura, ºC	5
Tiempo, horas	2

El procedimiento seguido en cada uno de los ensayos fue cargar el tolueno primeramente en el reactor. Después de purgar el reactor con nitrógeno, se introdujo el 1,3-butadieno. Seguidamente, se añadió norbornadieno, seguido por el triisobutilaluminio y el iodo, estando cada uno de los tres materiales disueltos en tolueno. Seguidamente, se enfrió la mezcla hasta 5ºC, después de lo cual se cargó el tetracloruro de titanio. Al cabo de un período de polimerización de dos horas se terminó la reacción por adición de una parte en peso de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ter-butilfenol) disuelto en una mezcla de volúmenes iguales de alcohol isopropílico y tolueno. Seguidamente, se coaguló el polímero en alcohol isopropílico, se separó y se secó. Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la Tabla I.

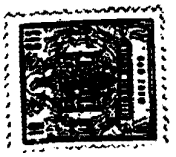


TABLA I

Ensayo Nº	TBA mhm(1)	I_2 mhm (1)	TTC mhm(1)	NBD phm(2)	Conversion %	Fluidez(3) en frio mg/min	ML-4 (4) a 100ºC
1	2,2	0,734	0,367	0	72	7,3	43
2	2,4	0,8	0,4	0	64	21	23
3	2,6 c	0,866	0,433	0	62	30	20
4	2,8	0,933	0,467	0	62	34	17
5	2,2	0,734	0,367	0,1	66	5,5	34
6	2,4	0,8	0,4	0,1	60	13	29
7	2,6	0,866	0,433	0,1	62	17	24
8	2,8	0,933	0,467	0,1	62	23	18
9	2,2	0,734	0,367	0,2	70	1,7	48
10	2,4	0,8	0,4	0,2	65	5,3	33
11	2,6	0,866	0,433	0,2	62	9,3	27
12	2,8	0,933	0,467	0,2	60	15	20
13	2,4	0,8	0,4	0,4	65	2,0	30
14	2,6	0,866	0,433	0,4	58	7,7	28
15	2,8	0,933	0,467	0,4	58	9,2	22
16	3,0	1,0	0,5	0,4	58	15	19
17	2,4	0,8	0,4	0,6	67	0,0	60
18	2,6	0,866	0,433	0,6	60	1,1	42
19	2,8	0,933	0,467	0,6	56	3,1	27
20	3,0	1,0	0,5	0,6	60	9,4	22
21	2,6	0,866	0,433	0,8	58	0,0	43
22	2,8	0,933	0,467	0,8	58	0,6	34
23	3,0	2,0	0,5	0,8	90	0,0	-
24	3,2	1,07	0,533 c	0,8	59	3,6	25

(1) Milimoles por 100 g de butadieno

(2) Partes en peso por 100 partes en peso de butadieno

298331

(3) La fluidez en frío se midió por extrusión del caucho a través de un orificio de 6,35 mm, a una presión de 0,25 kg/cm^2 y a una temperatura de 50ºC. Después de dejar en reposo durante 10 minutos hasta alcanzar el estado sólido, se midió la velocidad de extrusión y los valores se registraron en miligramos por minuto.

(4) ASTM-D1646-61, viscosímetro Mooney, rotor grande, 100ºC, 4 minutos.

Los datos de la tabla precedente demuestran que copolimerizando 1,3-butadieno con norbornadieno, se obtiene un producto que tiene una tendencia muy reducida a fluir en frío:

EJEMPLO II

Se realizaron dos series de ensayos, en los cuales se variaron los tiempos de polimerización. En una serie de ensayos se polimerizó una mezcla de 1,3-butadieno y norbornadieno, mientras que en la otra serie no había presente norbornadieno en el sistema. En los ensayos se utilizó la siguiente receta.

Receta	Partes en peso
1,3-butadieno, partes en peso	100
Tolueno, partes en peso	1000
Tri-isobutilaluminio (TBA), mhm	2,5
Iodo (I_2), mhm	0,8
Tetracloruro de titanio (TTC) mhm	0,4
Norbornadieno (NBD), phm	0,1 ó 0
Temperatura, ºC	5
Tiempo, horas	variable

El procedimiento seguido en los ensayos fue el mismo descrito en el Ejemplo I. Los resultados obtenidos se exponen a continuación en la Tabla II.

298331

T A B L A I I

Ensayo Nº	NBD phm	Tiempo horas	Conversion %	Fluidez(1) en frío mg/min.	Viscosidad inherente(2)	Gel, %	ML-4(1) a 100ºC
1	0	1,0	70	19	2,17	0	- -
2	0	2,0	73	12	- -	-	-
3	0	2,5	75	10	- -	-	-
4	0	3,0	76	8,1	2,23	0	-
5	0	19	93	2,9	-	-	35
6	0,1	1,0	68	7,3	2,22	0	-
7	0,1	2,0	72	5,1	2,30	0	-
8	0,1	2,5	75	4,0	-	-	-
9	0,1	3,0	76	3,6	2,25	0	-
10	0,1	19	95	0,0	-	-	46

(1) Véase la nota apropiada al pie de la Tabla I

(2) Se colocó una décima de gramo de polímero en una jaula de alambre hecha de tela metálica de 177 micras y la jaula se introdujo en 100 mililitros de tolueno contenido en un frasco de boca ancha de 113,7 mililitros de capacidad. Después de dejar en reposo a la temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC) durante 24 horas, se sacó la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de porosidad de grado C para eliminar cualesquiera partículas presentes. La solución resultante se hizo pasar a través de un viscosímetro del tipo Medalia soportado en un baño a 25ºC. El viscosímetro fue calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución de polímero a la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la parte soluble de la muestra original.

Los datos de la tabla precedente demuestran que la tendencia de cada uno de los productos a fluir en frío disminuia al prolongar el tiempo de polimerización. Cada uno de los ensayos 1 a 5) tenía un valor de fluidez en frío considera-

298331

blemente más elevado que el ensayo correspondiente en el cual había presente norbornadieno.

EJEMPLO III

Se realizó un ensayo en el cual se polimerizó una mezcla de butadieno y norbornadieno en presencia de un catalizador formado por mezcla de triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y iodo. También se llevó a cabo un ensayo de control, en el cual no había presente en el sistema nada de norbornadieno. La receta utilizada era la misma empleada en el Ejemplo II, a excepción de que se utilizaron 0,5 phm de norbornadieno en lugar de 0,1 phm. La temperatura de polimerización utilizada fue de 5ºC y el tiempo de polimerización fue de 2 horas. Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la Tabla III

T A B L A I I I

Ensayo Nº	NBD phm	Conversion %	Fluidez en frio mg/min.	ML-4 2 100ºC	Viscosidad inherente	Gel %	Microestructura % (2)		
							cis	trans	vinilo
1	0	84	6,7	40	2,42	0	94,6	2,1	3,3
2	0,5	77	0,0	61	2,75	0	95,0	1,8	3,2

(1) Véase la nota apropiada al pie de las Tablas I y II

(2) Se disolvieron muestras de los polímeros en disulfuro de carbono para formar una solución que tenía 25 gramos de polímero por litro de solución. Seguidamente, se determinó el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (porcentaje de transmisión) en un aspectrómetro infrarrojo de tipo usual. El porcentaje de insaturación total presente como trans 1,4, fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades compatibles: $\tau = \frac{E}{tc}$, donde

298331

ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles^{-1}-centímetros^{-1}) E = extinción (log I_0/I); t = longitud de la trayectoria (centímetros); y c= concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción fue determinada en la banda de las 10,35 micras y el coeficiente de extinción era 146 (litros-moles^{-1}-centímetros^{-1}) El porcentaje de insaturación total presente como 1,2- (ó vinilo) fue calculado de acuerdo con la ecuación anterior, utilizando la banda de las 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litros-moles-1-centímetros^{-1}). El porcentaje de insaturación total presente como cis 1,4- fue obtenido por sustracción de la trans 1,4- y la 1,2- (vinilo) determinadas de acuerdo con el procedimiento anterior a partir de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C_4 en el polímero.

Los datos de la tabla precedente demuestran que el copolímero de esta invención contenía aproximadamente la misma cantidad de adición cis 1,4 que el cis-polibutadieno usual.

EJEMPLO IV

Se realizaron tres ensayos en los cuales se polimerizón una mezcla de 1,3-butadieno y norbornadieno en presencia de un sistema catalítico de tri-isobutilaluminio-iodo-tetracloruro de titanio. La relación molar de estos ingredientes en cada uno de los ensayos fue de 6/1,5/1. También se preparó un cis-polibutadieno por polimerización de butadieno con un sistema catalítico igual, pero en ausencia de norbornadieno. Los cuatro polímeros obtenidos fueron compuestos de acuerdo con la receta mostrada a continuación.

Receta	Partes en peso
Polímero	100
Negro de humo (1)	50
Oxido de zinc	3
Acido esteárico	1
Flexamina (2)	1
Resina 731 (3)	5
Philrich5(4)	5
Azufre	1,75
NOBS especial (5)	1,0

(1) Negro de horno de abrasión elevada

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

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

(4) Aceite aromático

(5) N-oxidietileno-2-benzotiacil sulfenamida

Las propiedades físicas de los polímeros crudos, datos de tratamiento y propiedades de los vulcanizados (materiales curados durante 30 minutos a una temperatura de 152ºC) se presentan a continuación en la Tabla IV.

298331

T A B L A I V

	1	2	3	Control
Norbornadieno, phm	0,4	0,4	0,5	0,0
Conversión, %	79	84	62	-
Mooney (ML-4 a 100ºC)(1)	47	37	33,5	45
Fluidez en frío, mg/minuto(1)	0,5	0,6	1,2	1,4
Mooney de los polímeros compuestos (MS-1-1/2 a 100 ºC (2)	38,5	32	30,5	43
Tiempo de carbonización, minutos hasta un aumento de viscosidad Mooney de 5 puntos (3)	23,8	25,4	26,4	16,6
Extrusión a 121ºC (4) mm/minuto	736,6	779,8	889	876,3
gr/minuto	90,5	94	99,5	95
rendimiento (hilera Garvey)	8	11	12	5+
Tieipo de mezclado en Banbury a una temperatura de vaciado de 149ºC, segundos	350	285	270	365
Propiedades físicas de los vulcanizados				
x 10^4, moles/cm3 (5)	2,02	1,90	1,93	2,13
Módulo al 300% kg/cm^2 (6)	87,5	82,6	81,9	92,4
Tracción kg/cm^2 (6)	181,3	191,1	191,1	190,4
Alargamiento, % (6)	480	520	530	485
Acumulación de calor T, ºC (7)	45,2	47,7	49,2	45,5
Elasticidad, % (8)	76,5	76,3	76,0	76,5
Dureza Shore A (9)	61	60,5	61	64

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

(2) ASTM D1646-61, viscosímetro Mooney, rotor pequeño, 100ºC, 1,5 minutos.

(3) ASTM D1646-61, Viscosímetro Mooney, rotor grande, carbonización en minutos hasta un aumento de 5 puntos por encima de la Mooney mínima.

298331

(4) Extrusor Royle nº 1/2 con hilera Garvey. Véase Ind. Eng. Chem. 34, 1309 (1942). En lo que respecta a la cifra de "rendimiento" 12, designa un producto extruído que se considera que está perfectamente formado, mientras que los números inferiores indican productos menos perfectos.

(5) Determinado por el método de hinchamiento de Kraus como se indica en Ruber World, Octubre 1956. Este valor es el número de cadenas de reticulación efectivas por unidad de volumen de caucho. Cuanto más elevado es un número, más reticulado (vulcanizado) está el caucho.

(6) ASTM D4 12-61T. Máquina de tracción de Scott L-6. Los ensayos se efectúan a 26,7ºC, a menos que se indique de otro modo.

(7) ASTM D623-58. Método A, Flexómetro de Goodrich, carga de 10,01 kg/cm², carrera de 4,5 mm. La probeta de ensayo es un cilindro circular recto de 17,8 mm de diámetro y de 25,4 mm de altura.

(8) ASTM D945-59 (modificado). Oscilógrafo de Yerzley. La probeta de ensayo es un cilindro circular recto de 17,8 mm de diámetro y de 25,4 mm de altura.

(9) ASTM D676-59T. Durómetro Shore, Tipo A.

Los tres polímeros preparados de acuerdo con la presente invención tenían valores de fluidez en frío inferiores y mejores propiedades de tratamiento que el polímero de control. Para estos tres cauchos el tiempo de carbonización fue más prolongado, el rendimiento de la extrusión fue mejor, el tiempo de mezclado en Banbury fue más corto y la maniobra de la amasadora fue mejor que para el caucho de control. Las propiedades físicas de los cuatro materiales vulcanizados eran similares.

EJEMPLO V

Los tres polímeros de esta invención y el polímero de control, como se han descrito en el Ejemplo IV,

fueron mezclados cada uno de ellos con un caucho de butadieno y estireno que estaba plastificado con un aceite de refinación altamente aromático. El caucho de butadieno/estireno, el cual había sido preparado por polimerización en emulsión a 5ºC, tenía un contenido de estireno combinado de un 23,5 por ciento en peso y un valor Mooney (ML-4 a 100ºC) de 51. La cantidad de aceite plastificante empleada fue de 37,50 partes en peso por cada 100 partes en peso del caucho de butadieno/estireno. Se compusieron cada una de las mezclas y se determinaron las propiedades de tratamiento. La receta de composición empleada y las propiedades de tratamiento observadas se indican a continuación en la Tabla V.

T A B L A V

	1	2	3	Control
Receta de composición, partes en peso				
Copolímero de butadieno norbornadieno	50	50	50	-
Cis-polibutadieno	-	-	-	50
Caucho de butadieno/estireno (1)	68,75	68,75	68,75	68,75
Negro de horno de alta abrasión	50	50	50	50
Oxido de zinc	3	3	3	3
Acido esteárico	2	2	2	2
Wingstay 100 (2)	1	1	1	1
Resina D Age-Rite (3)	2	2	2	2
Cera de parafina	3	3	3	3
Azufre	1,75	1,75	1,75	1,75
NOBS Special (4)	1,0	1,0	1,0	1,0

298331

Propiedades de tratamiento

Tiempo de mezclado en Banbury para una temperatura de vaciado de 149ºC, seg.	300	280	270	420
Energía total, watios hora (5)	560	510	490	790
Mooney de la composición (MS-1-1/2 a 100ºC) (6)	28,5	25,0	25,0	30,0
Extrusión a 121ºC (6)				
milímetros/minuto	1137,9	1148,1	1168,4	1188,7
gramos/minuto	138,0	138,0	140,0	139,5
Rendimiento (Hilera Garvey)	11	12-	12-	10
Formación de banda en la amasadora (7)	10	10	10	3
Rendimiento de mezclado (7)	7	8	8	3

(1) Las 68,75 partes utilizadas contenían 50 partes en peso de caucho y 18,75 partes en peso de aceite de refinación altamente aromático.

(2) Mezcla de diaril-p-fenileno diaminas

(3) Trimetildihidroquinolina polimerizada

(4) N-oxietileno-2-benzotiacil sulfenamida

(5) Energía total requerida para la operación de mezclado

(6) Véanse las notas apropiadas al pie de la Tabla IV.

(7) Basado en una escala de rendimiento de 0 a 10, siendo mejor un número elevado.

Los datos de la Tabla V demuestran que las mezclas preparadas con los polímeros de esta invención proporcionaron composiciones que tenían propiedades de tratamiento mucho mejores que la composición preparada con el polímero de control. Así, las mezclas preparadas con los copolímeros presentes requerían un tiempo de mezclado más corto y una absorción de energía menor para el mezclado, se descomponían

298331

con mayor facilidad como indican los valores Mooney de la composición, tenían un rendimiento de extrusión más elevado, una mejor formación de bandas en la amasadora, y un rendimiento de mezclado superior. Cuando se curaron los materiales durante 30 minutos a 152ºC, las propiedades físicas de los vulcanizados fueron similares.

EJEMPLO VI

Se realizan ensayos en los cuales se polimerizan mezclas de 1,3-butadieno y diversos norbornadienos con sistemas catalíticos formados por mezcla de un órgano metal y un componente que contiene iodo. El procedimiento seguido para realizar los ensayos es esencialmente el mismo que el descrito en el Ejemplo I. Los componentes utilizados para preparar el catalizador y los monómeros copolimerizados en los ensayos se indican a continuación en la Tabla VI.

T A B L A V I

Ensayo Nº	Componentes del catalizador	Monómeros
1	Triisobutilaluminio Tetraioduro de titanio	1,3-butadieno 7-metilnorbornadieno
2	Trietilaluminio Tetracloruro de titanio Tetraioduro de titanio	1,3-butadieno 7-n-butilnorbornadieno
3	Difenilmagnesio Tetracloruro de titanio Iodo	1,3-butadieno 1-etilnorbornadieno
4	Triisobutilaluminio Tetracloruro de titanio Trioduro de aluminio	1,3-butadieno 2-metilnorbornadieno
5	Triisobutilaluminio Tetracloruro de titanio Ioduro de hidrógeno	1,3-butadieno 2-n-propilnorbornadieno
6	Trietilaluminio Tetracloruro de titanio Iodo	1,3-butadieno norbornadieno

El análisis infrarrojo de los productos de los ensayos precedentes demuestra la presencia de unidades en el polímero atribuíbles al compuesto cíclico, lo que indica que los productos son copolímeros de 1,3-butadieno y un norbornadieno Los copolímeros tienen una reducida tendencia a fluir en frio en el estado no vulcanizado y poseen unas buenas propiedades de tratamiento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 29 de Abril de 1963 bajo el número 276.166 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

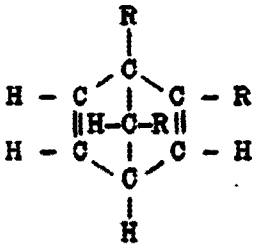
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente

298331

de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno con un catalizador que forma al mezclarlo compuestos que comprenden un compuesto organometálico y un compuesto que contiene yodo, efectuándose la polimerización en presencia de una pequeña cantidad de un norbornadieno que tiene la fórmula siguiente:



en que R es hidrógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, y en que al menos dos de dichos grupos R son hidrógeno.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que dicha polimerización se produce a una temperatura en el margen de -73,3 a 121,1 ºC y a una presión suficiente para mantener un diluyente hidrocarbonado en la fase líquida.

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que dicha pequeña cantidad es de 0,01 a 10 partes en peso de un norbornadieno por 100 partes en peso de dicho 1,3-butadieno.

4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 en que la cantidad de norbornadieno está en el margen de 0,05 a 2 partes en peso por 100 partes de butadieno.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que la temperatura de polimerización

está en el margen de -34,4 a 71,1ºC.

6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 en que dicho norbornadieno es norbornadieno, 7-metilnorbornadieno, 1-etilnorbornadieno o 2-metilnorbornadieno.

7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho catalizador es tal que forma al mezclarlo compuestos que constan esencialmente de un trialcohilaluminio, tetracloruro de titanio y yodo.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6 en que dicho catalizador es tal que forma al mezclarlo compuestos que constan esencialmente de un trialcohilaluminio, tetracloruro de titanio y tetrayoduro de titanio.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6 en que dicho catalizador es tal que forma al mezclarlo compuestos que constan esencialmente de un trialcohilaluminio y tetrayoduro de titanio.

10.- Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno.

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

La presente Memoria consta de 29 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUN 1964

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

298331

DBF.