

25 FEB. 1965

305897

P.- 27.900

A7921C

Blanket-Case 13585/13629

LB(AIS)



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 11 de noviembre de 1964, con el nº 305.897

en

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 PARA PREPARAR POLIMEROS DE DIENOS CONJUGADOS"

Esta invención se refiere a la preparación de polímeros de dienos conjugados, incluidos los homopolímeros y los copolímeros de dienos conjugados, así como los copolímeros de dienos conjugados con otros compuestos no saturados.

Es sabido que los compuestos de organolitio o de organosodio pueden ser utilizados como catalizadores para la polimerización de dienos conjugados, bien sea solos o con monómeros copolimerizables, tales como hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo. Un tipo de producto que ha atraído recientemente una atención considerable, es un copolímero



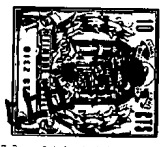
5 en bloque que se prepara en presencia de catalizadores de organolitio. En uno de los métodos para su preparación, una mezcla de un dieno conjugado y de un hidrocarburo aromático substituído por vinilo, se pone en contacto con un compuesto de organolitio en presencia de un diluyente hidrocarbonado. Aunque estos copolímeros en bloque tienen muchas aplicaciones útiles, es conveniente con frecuencia, para ciertos usos, obtener polímeros de tipo casual o irregular, es decir, sin un criterio bajo. Uno de los métodos que se han propuesto para la producción de estos copolímeros casuales lleva consigo la incorporación de cantidades menores o mayores de un disolvente polar, tal como un éter, al diluyente hidrocarbonado utilizado en el procedimiento de obtención del copolímero en bloque. Cuando se lleva a cabo el procedimiento en presencia de un disolvente polar, el polímero obtenido es un copolímero irregular caracterizado por la presencia de numerosos grupos vinilo en la configuración molecular, frecuentemente en una proporción tan elevada como de 15 un 70% o más de los posibles teóricamente. Estos productos de copolímeros casuales tienen muchas aplicaciones importantes en el campo de los polímeros, pero para muchas aplicaciones, por ejemplo para la fabricación de cubiertas, es conveniente con frecuencia obtener polímeros con un bajo contenido de vinilo. 20

Mediante la invención es posible producir copolímeros casuales con un bajo contenido de vinilo.

25 La invención hace posible también controlar el contenido de vinilo de los homopolímeros de dienos conjugados, así como el contenido de vinilo de la parte de dieno conjugado de los copolímeros casuales.

30 También es sabido que los compuestos de organosodio pueden ser utilizados como catalizadores para la polimerización de dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno. Sin embargo, la utilización de estos compuestos como catalizadores para polimerizar dienos

25



5 conjugados, no ha sido enteramente satisfactoria debido a que las velocidades de conversión son generalmente bajas. Como resultado de ello, los procedimientos de polimerización que utilizan compuestos de organosodio no han sido utilizados extensamente en una escala comercial, aunque el efecto catalítico de los compuestos ha sido conocido durante muchos años. La presente invención proporciona, también, un sistema catalítico basado en compuestos de organosodio, el cual es eficaz para polimerizar dienos conjugados a velocidades de conversión elevadas.

10 La presente invención reside en el descubrimiento de un nuevo sistema catalítico para ser utilizado en un procedimiento para la preparación de polímeros de dienos conjugados. El catalizador puede ser empleado en la polimerización de dienos conjugados solos o en mezcla con hidrocarburos aromáticos substituidos por vinilo. Hablando en términos generales, el procedimiento de polimerización de esta invención comprende la operación de poner en contacto, en una zona de polimerización, un dieno conjugado, bien sea solo o en mezcla con otro dieno conjugado o con un hidrocarburo aromático substituido por vinilo, con un catalizador que forma al ser mezclado, un primer componente que comprende (1) un compuesto de organolitio o un compuesto de organosodio de una determinada fórmula, y (2) un segundo componente que es un compuesto orgánico de litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, de una fórmula determinada, con la condición de que cuando el primer componente es un compuesto de organo sodio, el segundo componente puede ser únicamente un compuesto orgánico de litio, y que cuando el primer componente es un compuesto de organolitio, el segundo componente no puede ser un compuesto orgánico de litio. Cuando se opera de acuerdo con este procedimiento, se pueden obtener copolímeros casuales que tengan un contenido de vinilo mucho más bajo que cuando se emplea un compuesto polar, tal como un éter, como agente de imprevisión o irregularización.

15

20

25

30 Asimismo, regulando la cantidad de los componentes utilizados en la pre-

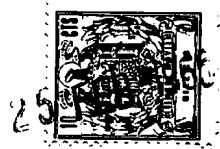


paración del catalizador, es posible controlar la estructura del polímero (contenido de vinilo) de los homopolímeros de dienos conjugados, así como la porción de dieno conjugado de los copolímeros casuales.

5 Cuando el sistema catalítico incluye un compuesto de organosodio, los monómeros se polimerizan a velocidades de conversión elevadas. Esto era completamente inesperado puesto que los compuestos de organosodio dan velocidades de conversión bajas cuando se utilizan solos como catalizadores.

10 El sistema catalítico de esta invención incluye, más en particular, como primer componente, un compuesto de organo litio que tiene la fórmula $R(Na)_x$ o un compuesto de organolitio que tiene la fórmula $R(Li)_x$, donde R es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y x es un entero de 1 a 4 inclusive. El radical R de la fórmula
15 contiene, preferiblemente, de 1 a 20 átomos de carbono, aunque está dentro del alcance de la invención el utilizar compuestos de peso molecular más alto. Ejemplos de compuestos de organolitio que pueden ser utilizados incluyen metillitio, isopropillitio, n-butillitio, butilo secundario-litio, butilo terciario-litio, n-decillitio, fenillitio, naftillitio, 4-butillitio, para-tolillitio, 4-fenilbutillitio, ciclohexillitio, 4-butilciclohexillitio, 4-ciclohexilbutillitio, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitio-2-butenos, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,4-dilitiobenceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitio-ciclohexano, 4,4'-dilitiobifenilo, y similares. Ejemplos de compuestos de organosodio que pueden ser utilizados incluyen metilsodio, isopropilsodio, n-butilsodio, butilo secundario-sodio, octilo terciario-sodio, n-decilsodio, fenilsodio, naftilsodio, 4-butilfenilsodio, para-tolilso-

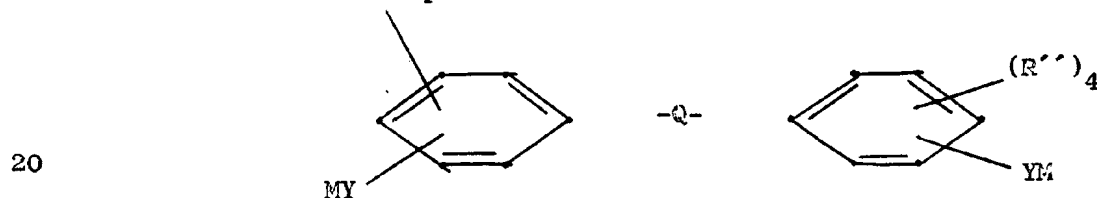
20
25
30



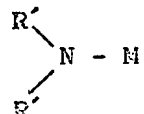
A
 dio, 4-fenilbutilsodio, ciclohexilsodio, 4-butilciclohexilsodio, 4-ciclohexilbutilsodio, disodimetano, 1,4-disodiobutano, 1,10-disodiodecano, 1,20-disodioeicosano, 1,4-disodiociclohexano, 1,4-disodio-2-buten
 no, 1,8-disodio-3-deceno, 1,4-disodiobenceno, 1,2-disodio-1,2-difeniletano, 1,2-disodio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trisodiopentano, 1,5,15-trisodioeicosano, 1,3,5-trisodiociclohexano, 1,3,5,8-tetrasodio-decano, 1,5,10,20-tetrasodioeicosano, 1,2,4,6-tetrasodiociclohexano, 4,4'-disodiobifénilo y similares.

10 El otro componente empleado para preparar el presente catalizador puede ser definido más precisamente, como un compuesto orgánico de sodio, potasio, rubidio o cesio, de la fórmula indicada a continuación, cuando el primer componente es un compuesto de organolitio. Estos compuestos están seleccionados del grupo que consta de compuestos que tienen las fórmulas siguientes:

- 15 (1) R'M,
 (2) R'(YM)_n,
 (3) (R')₄



- (4) R'''(C - YM)_n,
 " Y
 (5) R''' - Y - C - YM
 " Y

- 25 (6) 

30 en las que R' está seleccionado del grupo que consta de radicales alifá



1-naftilpotasio, 4-tolilpotasio, bencil sodio, 4-butilo terciario -6,7-dii
sopropil-2-naftilpotasio, o los correspondientes compuestos de litio.

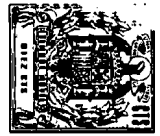
Las fórmulas (2) y (3) definen las sales de meta
les alcalinos de los alcoholes monovalentes y polivalentes, fenoles mo
5 novalentes y polivalentes, incluidos los bis-fenoles y los análogos de
azufre de los precedentes, que pueden ser utilizados en la preparación
del presente sistema catalizador. Los ejemplos específicos de los com
puestos representados por la fórmula (2) incluyen las sales de litio, so
dio, potasio, rubidio y cesio del alcohol metílico, alcohol etílico, al
10cohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol ter-butílico, alcohol
ter-amílico, alcohol n-hexílico, alcohol ciclohexílico, alcohol eicosíli
co, alcohol 2-butenílico, alcohol 4-metilciclohexílico, alcohol 3-hexení
lico, alcohol 2,5-decadienílico, alcohol 3-ciclopentenílico, alcohol 4,6-
di-n-butyldecílico, alcohol 4,8-dodecadienílico, alcohol alítico, 1,3-di
15hidroxihexano, 1,5,9-trihidroxitridecano, 1,6-dihidroxi octano, 1,9,15-
trihidroxipentadecano, alcohol bencílico, alcohol 3(4-tolil)propílico,
fenol, catequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, 1-naftol, 2-naftol,
2,6-di-tert-butyl-4-metilfenol (Ionol), 2,4,6-tri-ter-butylfenol, 2,6-di-
ter-butyl-4-fenilfenol, 2,6-di-sec-butyl-4-metilfenol, etanotiol, 1-buta
20notiol, 2-pentanotiol, 2-isobutanotiol, bencenotiol (tiofenol), 1,12-do
decanoditiol, 5,9-di-n-propil-1,14-tetradecanoditiol, 2-naftalenotiol,
ciclohexanotiol, 2,5-di-n-hexil-6-ter-butylbencenotiol, 2,6-di-ter-butyl-
4 (4-tolil)bencenotiol, 3-metilciclohexanotiol, 2-naftalenotiol, benceno-
metanotiol, 2-naftalenometanotiol, 1,8-octanoditiol, 1,10-decanoditiol,
25 1,4-bencenoditiol y similares. Ejemplos específicos de compuestos adecua
dos que corresponden a la fórmula (3) son las sales de litio, sodio, po
tasio, rubidio y cesio de 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ter-butylfenol),
2,2'-isopropilideno-bis(6-ciclohexil-p-cresol), 4,4'-isopropilideno-bis
(2,6-diciclofenol), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilfenol), 2,2'-metile
30no-bis(6-bencil-p-cresol), 2,2'-etilideno-bis(5-isopropilfenol), 1,1-bis



(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis[2-hidroxi-3-(3-tolil)]ciclopentano, 2,2'-etilideno-bis(4-etil-6-terhexiltiofenol), 2,2'-propilideno-bis(3,5-dimetil-6-ciclopentiltiofenol), 4,4'-tio-bis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-ditio-bis(2-n-propil-6-ter-butilfenol), 4,4'-tritio-bis(2,6-dimetil-6-isopropilfenol) y similares. Ejemplos específicos de las sales de metales alcalinos de los ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos y los análogos de azufre representados por la fórmula (4), incluyen las sales de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio del ácido isovalérico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido oléico, ácido ricinoléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido gadoléico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido dimetil-ciclohexano-3,5-dicarboxílico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido pimélico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido hendecano-1,11-dioico, ácido 1,8,16-hexadecanotricarboxílico, ácido 3,3,7,7-tetrametilnonano-1,5,9-tricarboxílico, ácido 4-pentil-2,5-heptadieno-1,7-dioico, ácido 2-naftoico, ácido 1-naftalenoacrílico, ácido hexanotiónico, ácido 2,2-dietilbutanoetiólico, ácido decanotiónico, ácido tridecanotionotiólico, ácido 4-tetradonentiónico, ácido tiolbenzoico, ácido tiono-1-naftoico, y similares.

Ejemplos específicos de los carbonatos de metales alcalinos y análogos de azufre representados por la fórmula (5), incluyen las sales de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio del ácido ter-butilcarbónico, ácido n-hexilcarbónico, ácido 3,5-dimetilhexilcarbónico, ácido n-dodecilcarbónico, ácido 4,4-dietilhexilcarbónico, ácido 3,6-difenilooctilcarbónico, ácido 7-dodecenilcarbónico, ácido 3-ciclohexenilcarbónico, ácido fenilcarbónico, éster orto-ter-amílico del ácido tiocarbónico, éster orto-tridecílico del ácido tionocarbónico, éster orto-eicosílico del ácido tionotiocarbónico, (ácido xántico), éster S-hexadecílico del ácido ditiocarbónico, éster S-(3-ciclohexenílico) del ácido tiolcarbónico, éster fenílico del ácido tritocarbónico, y similares.

30

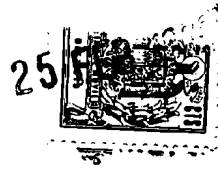


Ejemplos específicos de sales de metales alcalinos de aminas secundarias representadas por la fórmula (6) incluyen las sales de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio de dimetilamina, di-n-butilamina, metil-n-hexilamina, di(3,5-diethiloctil)amina, di(8-fenil)octilamina, di(3-hexenil)amina, difenilamina, dibencilamina, etil-4-tolilamina, n-propil-n-eicosilamina, y similares.

Se entienden que uno cualquiera o más de uno de los compuestos orgánicos que representan el segundo componente, pueden ser utilizados con uno o más de los compuestos $R(Li)_x$ ó $R(Na)_x$ para formar el presente sistema catalítico. Los derivados de los metales alcalinos de los compuestos que tienen funciones mixtas, pueden ser también empleados con los compuestos $R(Li)_x$ o $R(Na)_x$. Ejemplos de tales derivados incluyen las sales de metales alcalinos del ácido 10-hidroxidecanoico, ácido 8-mercapto-1-naftoico, 1-hidroxi-14-mercapto-8-tetradeceno, ácido 1-hidroxi-9-mercaptopentanodecanoico, ácido 2-ter-butyl-6-mercapto-1-naftoico, y similares.

La cantidad del compuesto de organolitio u organosodio empleado como primer componente para formar el sistema catalítico, puede variar a lo largo de un amplio margen. Generalmente, estará en el margen de 0,25 a 100 miliequivalentes de dicho primer componente por 100 partes en peso de monómeros totales cargados, prefiriéndose de 0,6 a 15 miliequivalentes de dicho primer componente por 100 partes de monómeros totales. Las cantidades relativas de los componentes primero y segundo pueden variar también, a lo largo de un margen bastante amplio. La cantidad del primer componente estará, generalmente, en el margen de 0,01 a 25 equivalentes (basados en los átomos de litio o sodio) por equivalente del segundo componente. Solamente se requiere una pequeña cantidad del segundo componente para producir un copolímero completamente casual o irregular de un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático sustituido por vinilo. Cuando se utiliza un éter, tal como éter dietíli-

3



co o tetrahidrofurano, como agente de imprevisión o irregularización para producir un copolímero casual, son necesarias, generalmente, mayores cantidades para obtener el efecto deseado.

Los monómeros que se polimerizan de acuerdo con el presente procedimiento están seleccionados del grupo que consta de (1) al menos un dieno conjugado y (2) una mezcla de dienos conjugados y de hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo. Los dienos conjugados que pueden ser utilizados contienen, preferiblemente, de 4 a 12 átomos de carbono por molécula e incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y 4,5-dietil-1,3-butadieno. Los hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo que pueden ser empleados incluyen cualquier hidrocarburo aromático substituído por vinilo, en el cual el grupo vinilo esté unido a un átomo de carbono del núcleo. Se entiende que un compuesto que tiene un substituyente sobre el átomo de carbono alfa, tal como alfa-metilestireno, no es aplicable para la práctica de la presente invención. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo que se prefieren frecuentemente, son estireno, 1-vinilnaftaleno y 3-metilestireno (3-viniltolueno). Ejemplos de otros compuestos que pueden ser utilizados ventajosamente, incluyen 3,5-dietilestireno, 4-n-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-(4-n-hexilfenil)estireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinil-naftaleno, 3,6-di-para-tolil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 8-fenil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno, y similares.

El procedimiento de esta invención se refiere, en particular, a la preparación de homopolímeros y copolímeros cauchoides de dienos conjugados. Variando la cantidad del segundo componente

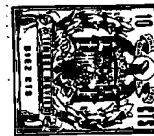
30 587



7
5
10
15
empleado para formar el catalizador, es posible regular la estructura (contenido de vinilo) del producto polímero, El procedimiento es aplicable, especialmente, para la producción de copolímeros completamente casuales o irregulares, es decir, que no contienen un bloque de polímero del aromático substituído por vinilo. Estos copolímeros casuales de un dieno conjugado y de un hidrocarburo aromático substituído por vinilo, tienen un bajo contenido de vinilo, frecuentemente inferior al 10%. Cuando los copolímeros casuales se preparan a partir de butadieno y estireno, el contenido de vinilo está, generalmente, en el margen de 5 a 15% y, con frecuencia, es inferior al 10%. En el caso de los copolímeros de isopreno/estireno, los productos tienen, generalmente, un contenido de vinilo (predominantemente adición 3,4) en el margen de 5 a 20 por ciento. El homopolímero cauchoides así como los productos copolímeros casuales o irregulares están, generalmente, exentos de gel y tienen unas excelentes propiedades físicas que los hacen particularmente adecuados para utilizarlos en la fabricación de cubiertas para automóviles y camiones. Sin embargo, variando la cantidad de catalizador empleado en el procedimiento de polimerización, se pueden preparar también polímeros líquidos.

20
25
30
La cantidad de dieno conjugado y de hidrocarburo aromático substituído por vinilo empleada para la preparación de los copolímeros completamente casuales, puede variar a lo largo de un margen bastante amplio, por ejemplo de 5 a 95 partes en peso de dieno conjugado, y de 95 a 5 partes en peso de hidrocarburo aromático substituído por vinilo, ambas basadas en 100 partes en peso de monómeros totales. En la preparación de copolímeros casuales cauchoides, se prefiere, generalmente, emplear de 95 a 50 partes en peso de dieno conjugado y de 5 a 50 partes en peso de hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo. Se entiende que se pueden utilizar para preparar copolímeros casuales, mezclas de dienos conjugados, así como mezclas de los hidrocarburos aromáticos substituídos por vinilo.

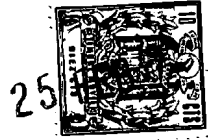
305897



El procedimiento de polimerización de esta invención puede ser realizado a cualquier temperatura dentro del margen de aproximadamente -80 a 150°C, pero se prefiere operar en el margen de -20 a 80°C. La reacción de polimerización puede ser realizada bajo presiones autógenas. Es conveniente, por lo general, operar a una presión suficiente para mantener los materiales monómeros substancialmente en fase líquida. La presión dependerá, por lo tanto, de los materiales particulares que están siendo polimerizados, del diluyente empleado, y de la temperatura a la cual se realiza la polimerización. Sin embargo, se pueden emplear, si se desea, presiones superiores, obteniéndose estas presiones mediante algún método adecuado, tal como la puesta a presión del reactor con un gas que sea inerte para la reacción de polimerización.

El procedimiento de esta invención se realiza, generalmente, en presencia de un diluyente hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos. Los hidrocarburos preferidos de estos tipos son parafinas y cicloparafinas que contienen de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, inclusive. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen propano, isobutano, n-pentano, isooctano, n-dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y similares. Se entiende que se pueden utilizar también, mezclas de dos o más de estos diluyentes hidrocarbonados. La cantidad de diluyente empleada en el procedimiento está, generalmente, en el margen de 200 a 2000 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros totales, siendo un margen preferido de 300 a 1500 partes.

El procedimiento de esta invención puede ser realizado como un procedimiento discontinuo, utilizando cualquier procedimiento de carga apropiado, por ejemplo, cargando el material monomérico en un reactor que contenga el catalizador y el diluyente. En otro método, los dos componentes del catalizador se cargan separadamente al



reactor, bien sea antes o a continuación de la adición del material monomérico y/o del diluyente. También está dentro del alcance de la invención formar previamente el catalizador mezclando los dos componentes del catalizador en un hidrocarburo líquido, preferiblemente el mismo que el diluyente de polimerización. También es ventajoso, frecuentemente, envejecer el catalizador, en particular cuando el segundo componente no es fácilmente soluble en el hidrocarburo líquido. En tales casos, se obtienen resultados óptimos, envejeciendo la mezcla a una temperatura en el margen de unos 25°C a 150°C. El tiempo de envejecimiento depende de la temperatura utilizada y de la solubilidad del segundo componente del catalizador, pero, generalmente, está en el margen de unos 5 minutos hasta unos 8 minutos. En muchos casos, el tiempo de envejecimiento está en el margen de 1 a 100 horas, pero se pueden utilizar tiempos tan prolongados como de 6 a 8 meses. El procedimiento puede ser llevado a la práctica, también, de una manera continua, manteniendo en el reactor las concentraciones de reaccionantes arriba mencionadas, durante un tiempo de permanencia apropiado. El tiempo de permanencia en el procedimiento continuo variará, como es natural, dentro de límites muy amplios que dependen de variables tales como la temperatura de reacción, la presión de la reacción, la cantidad de catalizador utilizado y los materiales monoméricos que están siendo polimerizados. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia cae, generalmente, dentro del margen de 1 segundo a 1 hora, cuando se emplean condiciones dentro de los márgenes especificados. Cuando se está utilizando un procedimiento discontinuo, el tiempo de reacción puede ser tan elevado como de 24 horas o más, aunque, generalmente, es menor de 24 horas.

Después de completar el período de polimerización, la mezcla de reacción se somete a un tratamiento para inactivar el catalizador y separar el polímero. Generalmente, se prefiere añadir solamente una cantidad de un material desactivador del catalizador, tal como

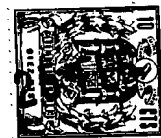


mo agua o un alcohol, que sea suficiente para desactivar el catalizador sin provocar la precipitación del polímero disuelto. Se ha descubierto, también, que es ventajoso añadir un antioxidante, tal como fenilbeta-naf-tilamina, a la solución del polímero antes de la precipitación del polí-
5 mero. Después de la adición del antioxidante y del agente desactivador del catalizador, el polímero presente en la solución puede ser precipitado entonces, mediante la adición de un exceso de un material, tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Sin embargo, se entiende que la desactivación del catalizador y la precipitación del polímero puede ser
10 llevada a cabo en una sola operación. El polímero precipitado puede ser separado entonces por filtración, decantación y procedimientos similares. Con el fin de purificar el polímero, el polímero separado puede ser disuelto de nuevo en un disolvente adecuado, y precipitado otra vez median-
15 te la adición de un alcohol. Después de esto, se separa de nuevo el polímero mediante operaciones de separación, como se ha indicado en lo que antecede, y se seca. En esta operación de purificación, se puede utilizar para redissolver el polímero, cualquier disolvente hidrocarbonado a-
20 apropiado, tal como los mencionados en lo que antecede. El diluyente y el alcohol pueden ser separados, por ejemplo, por destilación fraccionada, y vueltos a utilizar en el proceso.

Como se ha mencionado anteriormente, está dentro del alcance de la invención el utilizar un antioxidante. El antioxidante puede ser añadido a la mezcla de reacción antes de la precipitación del polímero, a la solución de polímero redissuelto, o al diluyente en el
25 que ha de disolverse a continuación el polímero.

Los polímeros cauchoides producidos de acuerdo con esta invención tienen utilidad en aplicaciones en las que se utilizan los cauchos naturales y sintéticos. Los polímeros pueden ser compuestos mediante cualquiera de los métodos conocidos que han sido utilizados en
30 el pasado para la composición de cauchos. En la operación de composición

3 7



pueden utilizarse ingredientes de composición, tales como cargas, colorantes, pigmentos, agentes de curado o de reticulación, plastificantes o ablandadores, agentes de refuerzo, y similares. En la fabricación de artículos acabados, los polímeros cauchoides pueden ser moldeados, o extru-
5 truídos. Pueden ser empleados, ventajosamente, para la fabricación de artículos tales como cubiertas para automóviles, juntas, recipientes, tuberías y similares.

Se puede obtener un entendimiento más completo de la invención, haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrati-
10 vos que, sin embargo, no tratan de limitar indebidamente la invención.

EJEMPLO I

Se llevaron a cabo una serie de ensayos, en los cuales se copolimerizaron 1,3-butadieno y estireno, en presencia de un catalizador formado por mezcla de cantidades variables de n-butil litio y ter-butóxido de potasio (la sal potásica del alcohol butílico). Se
15 efectuó también un ensayo de control, en el cual se empleó n-butil litio como catalizador, utilizándose tetrahidrofurano como agente de imprevisión o irregularización. Las recetas de polimerización, las condiciones de reacción y las propiedades físicas de los productos, se resumen en lo que sigue en la Tabla I. El procedimiento utilizado en los varios ensa-
20 yos mostrados en la Tabla I, se describe en lo que sigue.

En los Ensayos 1, 2, 3 y 5, el catalizador fué formado previamente mediante adición de una solución de butillitio al ter-
butóxido de potasio en ciclohexano. La mezcla fué utilizada inmediata-
25 mente después de su preparación. Para formar previamente el catalizador utilizado en el Ensayo 4, se mezclaron los componentes y, después, se colocaron en un congelador a baja temperatura, durante la noche. El catalizador fué calentado hasta la temperatura ambiente y se dejó en reposo durante un corto tiempo antes de cargarlo. En los Ensayos 6 y 7, se
30 formó previamente el catalizador mezclando los ingredientes en presencia



de ciclohexano. La mezcla resultante fué colocada en un baño a 50°C, y se agitó hasta disolución. En cada uno de los ensayos se cargó primeramente el ciclohexano diluyente, seguido por los monómeros y, a continuación, el catalizador previamente formado.

5 En el Ensayo de control 8, se cargó primeramente el ciclohexano. Los monómeros se añadieron a continuación, seguidos por el butil litio y el tetrahidrofurano.

Todas las polimerizaciones fueron terminadas con una solución de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ter-butilfenol) en una mezcla al 50/50 en volumen de tolueno y alcohol isopropílico, utilizando una cantidad suficiente para proporcionar 1 parte en peso del antioxidante por cada 100 partes en peso de caucho. En los Ensayos 1, 2, 3, 5, 6 y 7, los polímeros fueron coagulados en alcohol isopropílico, separados y secados. En los Ensayos 4 y 8, los polímeros fueron separados por rectificación del diluyente.

10

15

Todas las reacciones fueron realizadas en una atmósfera de nitrógeno. Además de ser utilizado en el sistema catalítico, el butillitio sirve también como agente de barrido de los materiales que inactivan el catalizador. Sobre la base de una experiencia anterior, el nivel de agente de barrido fué estimado como se indica en la Tabla I. La cantidad era variable con el tamaño de la carga.

20

25

TABLA I

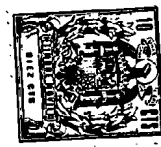
	1	2	3	4	5	6	7	8
1,3-butadieno, partes en peso	75	75	75	75	75	75	75	75
Estireno, partes en peso	25	25	25	25	25	25	25	25
Ciclohexano, partes en peso	780	780	780	780	780	780	780	780
n-butillitio, milimoles	0.6	0.6	1.2	1.4	1.0	0.9	0.8	1.8
Ter-butóxido de potasio, milimoles	0.12	0.042	0.093	0.1	0.05	0.04	0.03	6.9 ()
Cantidad supuesta de agente de barrido (BuLi)								
(1), milimoles	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
Niveles eficaces de BuLi, milimoles	0.1	0.1	0.7	0.9	0.5	0.4	0.3	0.8
Relación molar eficaz de BuLi/KO-t-Bu (2)	0.8/1	2.4/1	7.5/1	9/1	10/1	10/1	10/1	0.116/1(4)
Temperatura, °C	50	50	50	50	50	50	50	50
Tiempo, horas	4.5	22	22	3.83	4.5	16	16	3
Conversión, %	-	-	-	99.4	-	-	-	97
Viscosidad inherente (5)	2.9	2.63	1.16	1.12	1.63	1.85	1.93	1.04
Viscosidad Mooney, ML-4 a 100°C (6)	100	-	15	-	39.5	62	74	-
Poliestireno, % en peso (7)	0	0	0	0	0	0	0	-
Microestructura, % (8)								
Valores aproximados								
trans	36.0	38.1	38.6	37.4	37.3	36.1	37.9	37.6
vinilo	9.6	6.9	7.6	10.9	9.4	7.4	6.8	21.1
Normalizados (basados en el 100% de PBD)								
cis, por diferencia	39.2	40.0	38.4	35.6	37.8	39.3	40.4	21.8
trans	48.0	50.8	51.5	49.9	49.7	50.8	50.5	50.1
vinilo	12.8	9.2	10.1	14.5	12.5	9.9	9.1	28.1



- (1) BuLi = n-butillitio
- (2) KO-t-Bu = ter-butóxido de potasio
- (3) Tetrahidrofurano (THF) utilizado como agente de imprecisión
- (4) Relación molar de BuLi/THF
- (5) Una décima de gramo de polímero fué colocada en una caja de alambre hecha con tela metálica de malla 80, colocándose la caja en 100 ml de tolueno contenidos en un frasco de boca ancha, de 120 ml. Después de dejar en reposo a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se sacó la caja y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre, de porosidad de grado C, para eliminar cualesquiera partículas sólidas presentes. La solución resultante fué ensayada mediante un viscosímetro de tipo Medalia soportado en un baño a 25°C. El viscosímetro fué calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución de polímero respecto de la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la porción soluble de la muestra original.
- (6) ASTM D1646-61, Viscosímetro Mooney, rotor grande, 100°C.
- (7) Determinado mediante el procedimiento de degradación oxidante. Aproximadamente 0,5 gramo del polímero fueron cortados en pequeños trozos, pesados con aproximación de 1 mg y cargados a un matraz de 125 ml. Seguidamente, se cargaron en el matraz de 40 a 50 gramos de para-diclorobenceno, y se calentó el contenido hasta 54,4°C, manteniéndose a esta temperatura hasta disolución del polímero. La mezcla fué enfriada hasta 80-90°C, se añadieron 8,4 ml de una solución acuosa de hidropéroxido de ter-butilo al 71,3% en peso, seguida por 1 ml de tetróxido de osmio en tolueno 0,003 molar. La mezcla fué calentada hasta una temperatura entre 110 y 115°C durante 10 minutos, seguidamente fué enfriada hasta una temperatura entre 50 y 60°C, se añadieron 20 ml de tolueno, y se vertió la solución lentamente en 250 ml de etanol, que contenían unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Este tratamiento provoca la coagulación de cualquier poliestireno presente, después de lo cual puede ser separado, secado y pesado.
- (8) Determinado por análisis infrarrojo.

CONFIDENTIAL





Con referencia a la Tabla I, ésta muestra que la relación molar de butilitio a ter-butóxido de potasio puede variar a lo largo de un margen bastante amplio, mientras se obtiene todavía un copolímero completamente casual. Esto se pone en evidencia por la ausencia de poliestireno. Para relaciones molares de butilitio a ter-butóxido de potasio de 0,8/1 y superiores, el contenido de vinilo era mucho más bajo que en el Ensayo de control 8, en el cual se utilizó tetrahidrofurano como agente de imprecisión.

Los productos de los ensayos 5, 6 y 7 fueron compuestos, curados durante 30 minutos a 153°C, y se determinaron sus propiedades físicas. Los datos se resumen en la Tabla II.

TABLA II

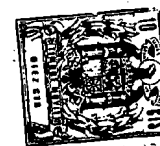
Receta de composición, partes en peso

	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
15 Caucho	100	100	100
Negro de horno de alta abrasión	50	50	50
Oxido de zinc	3	3	3
Acido esteárico	2	2	2
Flexamine (1)	1	1	1
20 Aceite aromático	10	10	10
Azufre	1,75	1,75	1,75
Santocure	1,0	1,0	1,0
Mooney Compuesta, ML-4 a 100°C (3)	70	96,6	105,7

Propiedades físicas, Curado durante 30 minutos a 153°C

25 Módulo al 300%, kg/cm ² (4)	100,8	89,6	90,3
Resistencia a la tracción, kg/cm ² (4)	221,9	246,4	255,5
Alargamiento, % (4)	520	570	600
Acumulación de calor, T, °C (5)	30,8	29,3	28,6
Resiliencia, % (6)	67,3	70,7	70,6
30 Dureza shore A (7)	63,5	64	62,5

3 0 5 7



Punto de congelación de Gehman, 9C (8)

-62

-66

-66

- (1) Mezcla física que contiene un 65 por ciento de un producto de reacción complejo de diarilamina y cetona y un 35 por ciento de N,N'-difeníl-para-fenilenodiamina.
- 5 (2) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida
- (3) ASTM D1646-61, Viscosímetro Mooney, rotor grande, 1009C.
- (4) ASTM 412-61T. Máquina de tracción de Scott L-6. Los ensayos se efectuaron a 26,79C.
- 10 (5) ASTM D623-58. Método A. Flexómetro de Goodrich, 10 kg/cm2 de carga, carrera 4,445 mm. La probeta de ensayo es un cilindro circular recto de 17,8 mm de diámetro y de 25,4 mm de altura.
- (6) ASTM D945-59 (modificado). Oscilógrafo de Yertzley. La probeta de ensayo es un cilindro circular recto de 17,8 mm de diámetro y 25,4 mm de altura.
- 15 (7) ASTM D676-59T. Durómetro Shore, Tipo A.
- (8) ASTM D1053-61 (modificado). Aparato de torsión de Gehman. Las probetas de ensayo son de 41,275 mm de longitud, 3,175 mm de anchura y 1,9558 mm de espesor. El ángulo de torsión se mide a intervalos de 59C. La extrapolación hasta torsión cero proporciona el punto de
- 20 congelación.

Los datos de la Tabla II muestran que los tres vulcanizados tienen buenas propiedades físicas.

EJEMPLO II

Se efectuaron ensayos en los que se utilizaron ter-butóxidos de sodio, rubidio, cesio y litio (sales de sodio, rubidio, cesio, y litio del alcohol butílico) en combinación con butillitio, para la copolimeración del butadieno con estireno. Se prepararon catalizadores previamente formados a partir de butillitio y ter-butóxidos de sodio, rubidio y cesio. Se empleó la siguiente receta

30

3 5897



	Ter-butóxido de metal (MO-t-Bu), milimoles	1,0
	Ciclohexano, mililitros	20
	n-butillitio, milimoles	0,6
	Cantidad supuesta de agente de barrido (BuLi), milimoles	0,1
5	Relación molar eficaz de BuLi/MO-t-Bu	0,5/1

El ter-butóxido de litio fué cargado directamente al sistema de polimerización.

Se llevaron a cabo una serie de ensayos en los que se utilizó cada sistema catalítico. En los casos en que los catalizadores habían sido previamente formados, se añadió una cantidad de butillitio superior a la del catalizador previamente formado, que era necesaria para la variación de la relación molar de BuLi/MO/t-Bu. La receta de polimerización fué la siguiente:

	1,3-butadieno, partes en peso	75
15	Estireno, partes en peso	25
	Ciclohexano, partes en peso	780
	n-butillitio, milimoles totales	1,5
	ter-butóxido de metal	variable
20	Cantidad supuesta de agente de barrido (BuLi), milimoles	1,0
	Nivel eficaz de butillitio, milimoles	0,5
	Relación molar eficaz de BuLi/MO-t-Bu	variable
	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	20 (1)

(1) A excepción del caso del BuLi/LiO-t-Bu en que éste fué de 19 horas.

Las polimerizaciones fueron terminadas con una solución de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ter-butilfenol) en solución de alcohol isopropílico y tolueno. Los productos fueron separados por rectificación del disolvente. Los resultados de los ensayos se indican en la Tabla III.

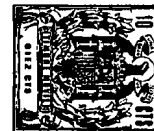


TABLA III

Ensayo Nº	Iniciador cargado		BuLi adi- cional, mhm	BuLi efi- caz total mhm	Relación molar e- ficaz de BuLi/MO-t-Bu	Con- ver- sión %	Visco- sidad inhe- rente (1)	Polies- tireno (1) % en pe- so	
	MO-t-Bu, mhm (2)	BuLi, mhm							
<u>Ter-butóxido de sodio</u>									
5	1	1.0	0.50	1.0	0.5	0.5/1	99.3	1.84	0
	2	0.5	0.25	1.25	0.5	1/1	98.7	1.76	0
	3	0.25	0.13	1.37	0.5	2/1	98.3	1.38	4.4
	4	0.1	0.05	1.45	0.5	5/1	97.6	1.35	8.8
10	5	0.05	0.03	1.47	0.5	10/1	100	1.47	14.3
	6	0.02	0.01	1.49	0.5	25/1	98.8	1.40	20.4
<u>Ter-butóxido de rubidio</u>									
	7	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5/1	97.4	1.18	0
	8	0.5	0.25	1.25	0.5	1/1	97.9	1.23	0
	9	0.25	0.13	1.37	0.5	2/1	97.9	1.27	0
15	10	0.1	0.05	1.45	0.5	5/1	97.8	1.24	0
	11	0.05	0.03	1.47	0.5	10/1	98.2	1.36	4.5
	12	0.02	0.01	1.49	0.5	25/1	98.3	1.28	20.0
<u>Ter-butóxido de cesio</u>									
	13	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5/1	97.2	1.12	0
	14	0.5	0.25	1.25	0.5	1/1	97.8	1.15	0
20	15	0.25	0.13	1.37	0.5	2/1	97.4	1.20	0
	16	0.1	0.05	1.45	0.5	5/1	98.2	1.24	0
	17	0.05	0.03	1.47	0.5	10/1	97.5	1.24	0
	18	0.02	0.01	1.49	0.5	25/1	98.7	1.32	19.0
<u>Ter-butóxido de litio</u>									
	19	1.0	-	-	0.5	0.5/1	100	1.32	17.1
25	20	0.5	-	-	0.5	1/1	100	-	-
	21	0.1	-	-	0.5	5/1	100	-	-
	22	0.05	-	-	0.5	10/1	100	-	-
	23	0.025	-	-	0.5	20/1	100	-	-

(1) Véanse las notas apropiadas en la Tabla I.

(2) mhm en la tabla es igual a milimoles por 100 partes de monómeros.



Los datos precedentes muestran que se pueden preparar copolímeros casuales o irregulares con una cantidad de poliestireno no detectable, utilizando un catalizador formado a partir de butillitio y alcóxidos de sodio, rubidio y cesio. La relación molar de butillitio a alcóxido metálico utilizada para producir los copolímeros casuales o irregulares depende del alcóxido de metal alcalino. Cuando se utilizó ter-butóxido de litio con butillitio, no se obtuvieron copolímeros completamente irregulares. El primer polímero de la serie (Ensayo 19) fué analizado para determinar su contenido de poliestireno, encontrándose que contenía 17,1 por ciento. El aspecto de los otros polímeros (Ensayos 20 a 23) de la serie, indicó que contenían también bloques de poliestireno. Estos datos demuestran también que con los sistemas catalíticos de esta invención, debe estar presente un metal alcalino diferente del litio.

EJEMPLO III

Se empleó fenilsodio en combinación con butillitio para formar un sistema catalítico para la copolimerización irregular de butadieno y estireno. Se utilizó la siguiente receta:

	1,3-butadieno, partes en peso	75
	Estireno, partes en peso	25
	Ciclohexano, partes en peso	780
	n-butillitio, milimoles	1,4
	Fenilsodio (ϕ Na), milimoles	variable
	Supuesto depurador (BuLi), milimoles	1,0
	Nivel eficaz de BuLi, milimoles	0,4
	Relación molar eficaz de BuLi/ ϕ Na	variable
	Temperatura, $^{\circ}$ C	50
	Tiempo, horas	17

Se realizaron tres ensayos, utilizando relaciones



molares variables de BuLi/ØNa. Los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV

Ensa yo nº	ØNa, mm	Relación molar eficaz de BuLi/ ØNa	Viscosi dad in- herente (1)	Poliestireno, (1) % en peso	Microestructura, % (1)				
					Aproximado		Normalizado		
					trans	vinilo	cis	trans	vinilo
1	0.2	2/1	1.36	0	40.4	8.2	35.2	53.9	10.9
2	0.4	1/1	1.41	0	37.0	12.4	34.2	49.3	16.5
3	0.8	0.5/1	1.11	0	34.4	20.2	27.2	45.9	26.9

(1) Véanse las notas apropiadas en la Tabla I

Estos datos muestran que se pueden obtener copolí-
meros irregulares de butadieno/estireno, sin una cantidad de poliesti-
reno detectable, realizando las polimerizaciones con un catalizador
que se forme mezclando butillitio y fenilsodio.

EJEMPLO IV

Se efectuaron una serie de ensayos para la copoli-
merización de butadieno con estireno en presencia de un catalizador
formado a partir de butillitio y jabón potásico de ácido graso (para fi-
nes de cálculo se supuso que era estearato potásico). El catalizador
se preparó mezclando el jabón potásico de ácido graso (KFAS) con una so-
lución de n-butillitio (BuLi) en ciclohexano. Se utilizaron cantidades
variables del catalizador. En cada ensayo se cargaron como agente de
barrido 0,6 milimoles adicionales por cada 100 partes en peso de monó-
meros. Se utilizó la siguiente receta de polimerización:

1,3-butadieno, partes en peso	75
Estireno, partes en peso	25
Ciclohexano, partes en peso	940
n-butillitio, milimoles	variable
Jabón potásico de ácido graso, milimoles	variable
Relación molar de BuLi/KFAS	10/1
Temperatura, °C	50



Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla

V.

TABLA V

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
5 BuLi, mhm	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
KFAS, mhm	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14	0.16
Conversión, %	97	98	99	99	99	99
Mooney, M1-4 a 100°C	99	24	10	6	5	5
10 Viscosidad inherente (1)	2.14	1.48	1.23	1.09	1.03	0.94
Poliestireno. % en peso (1)	0	-	0	-	0	-
Microestructura, % (1)						
Valores aproximados						
trans	38.7	-	39.8	-	39.8	-
15 vinilo	6.6	-	7.3	-	8.1	-
Normalizados						
cis, por diferencia	39.7	-	37.2	-	36.1	-
trans	51.5	-	53.1	-	53.1	-
vinilo	8.8	-	9.7	-	10.8	-

20

(1) Véanse las notas apropiadas en la Tabla I

Estos datos muestran que se obtuvieron polímeros completamente irregulares con un bajo contenido de vinilo.

EJEMPLO V

25

Se realizó otra serie de ensayos, en los cuales se copolimerizaron 1,3-butadieno y estireno, con un catalizador preparado como se ha descrito en el Ejemplo IV. En estos ensayos, se varió la relación molar de n-butillitio (BuLi) a jabón potásico de ácido graso (KFAS). Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla VI.

30



25

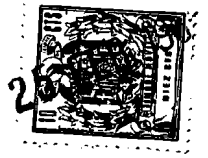
TABLA VI

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
1,3-butadieno, partes en peso	75	75	75	75	75	75
Estireno, partes en peso	25	25	25	25	25	25
5 Ciclohexano, partes en peso	940	940	940	-	-	-
n-hexano, partes en peso	-	-	-	800	800	800
n-butillitio, milimoles	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Jabón potásico de ácido graso, milimoles	0.04	0.05	0.16	0.04	0.05	0.16
10 Agente de barrido (BuLi), milimoles	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Relación molar BuLi/KFAS	20/1	15/1	5/1	20/1	15/1	5/1
Temperatura, °C	50	50	50	50	50	50
Tiempo, horas	16	16	16	16	16	16
15 Conversión, %	99	98	100	94	98	100
Mooney, ML-4 a 100°C (1)	18	18	10	10	14	11
Viscosidad inherente (1)	1.41	1.40	1.17	1.28	1.37	1.27
Poliestireno, % en peso (1)	0	0	0	0	0	0
Microestructura, % (1)						
20 Valores aproximados						
trans	39.0	38.4	37.0	43.7	41.7	39.7
vinilo	7.0	7.4	10.8	7.5	7.8	9.7
Normalizados						
cis, por diferencia	38.7	38.9	36.3	31.8	34.0	34.2
25 trans	52.0	51.2	49.3	58.2	55.6	52.9
vinilo	9.3	9.9	14.4	10.0	10.4	12.9

(1) Véanse las notas apropiadas en la Tabla I.

Los datos de la Tabla VI indican que se obtuvieron copolímeros irregulares en todos los ensayos y que el contenido de vinilo de los copolímeros era bajo.

30

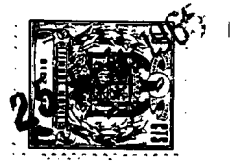


EJEMPLO VI

Se llevaron a cabo una serie de ensayos, en los cuales se copolimerizaron 1,3-butadieno y estireno, en presencia de un catalizador formado mezclando n-butillitio y sales de potasio de (1) 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (Ionol), (2) 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ter-butilfenol) (AO-2246) (3) di-n-butilamina, y (4) ter-dodecilmercaptano (Sulfole). El procedimiento seguido en los ensayos fué cargar el ciclohexano diluyente en primer lugar, y añadir despues los números. El butillitio fué añadido seguidamente, seguido por una de las sales potásicas. Las sales potásicas fueron preparadas por adición de un exceso de potasio a cada uno de los compuestos precedentes, a la temperatura ambiente, en una atmósfera de nitrógeno. Después de un período de reacción de 72 horas, se eliminó el potasio que no había reaccionado, y los productos fueron puestos en suspensión en una pequeña cantidad de ciclohexano. La cantidad de materiales empleada y los resultados obtenidos en los ensayos, se indican a continuación en la Tabla VII.

TABLA VII

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
1,3-butadieno, partes en peso	75	75	75	75
Estireno, partes en peso	25	25	25	25
Ciclohexano, partes en peso	800	800	800	800
n-butillitio, milimoles	3.0	3.0	3.0	3.0
Sales potásicas, milimoles				
Sal potásica de Ionol	1.0	-	-	-
Sal potásica de AO-2246	-	1.0	-	-
Sal potásica de di-n-butilamina	-	-	1.0	-
Sal potásica de ter-dodecilmercaptano	-	-	-	1.0
Cantidad supuesta de agente de barrido (BuLi), milimoles	0.5	0.5	0.5	0.5



	Nivel eficaz de BuLi, milimoles	2.5	2.5	2.5	2.5
	Relación molar eficaz de BuLi/sal potásica	2.5/1	2.5/1	2.5/1	2.5/1
	Temperatura, °C	50	50	50	50
	Tiempo, horas	7.5	7.5	7.5	7.5
5	Conversión, %	99.8	79.5	100	100
	Viscosidad inherente (1)	-	-	0.77	0.78
	Poliestireno, % en peso	-	-	0	0
	Microestructura, %, normalizada (1)				
	cis (por diferencia)	-	-	36.9	32.4
10	trans	-	-	51.8	45.8
	vinilo	-	-	11.3	21.8

(1) Véanse las notas apropiadas en la Tabla I.

En todos los ensayos descritos en la Tabla VII, se obtuvieron copolímeros irregulares.

15 Se realizaron también ensayos en los que se emplearon sales potásicas de los ácidos mirístico, láurico, palmítico, oléico, linoléico y ricinoléico, con n-butillitio, para formar los sistemas catalíticos. Estos catalizadores fueron empleados seguidamente, en ensayos similares a los ensayos descritos arriba, para preparar copolímeros
20 irregulares de butadieno y estireno.

EJEMPLO VII

Se lleva a cabo una serie de ensayos, en los que se polimeriza 1,3-butadieno, en presencia de diferentes sistemas catalíticos de esta invención. Los catalizadores se forman de acuerdo con el
25 procedimiento descrito en el Ejemplo IV, y se emplean cantidades variables de los componentes de los catalizadores. Para formar cada uno de los sistemas catalíticos, se utilizan los siguientes compuestos de organolitio y compuestos orgánicos de sodio, potasio, rubidio y cesio:

30 (1) isopropillitio y etilpotasio

(2) sec-butillitio y n-propilrubidio



- (3) fenillitio y la sal de cesio del alcohol isopropílico
- (4) ciclohexillitio y la sal de sodio del alcohol alílico
- (5) 1,4-dilitiobutadieno y la sal potásica del 2-pentanotiol
- (6) naftillitio y la sal de rubidio del ácido esteárico
- 5 (7) 1,3,5-trilitiopentano y la sal de cesio del ácido oléi-
co
- (8) ter-octillitio y la sal sódica del ácido n-hexilcarbó-
nico
- (9) para-tolillitio y la sal sódica de la dimetilamina, y
- 10 (10) 4-fenilbutillitio y la sal potásica de difenilamina

Se obtiene en cada uno de los ensayos, un polímero cauchoide de butadieno. Variando la cantidad de los compuestos orgánicos de sodio, potasio, rubidio o cesio utilizados, es posible regular el contenido de vinilo del polímero.

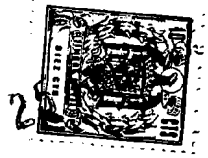
15 Los ensayos arriba descritos se repiten utilizando una mezcla de isopreno y estireno al 50/50 en peso. Los productos obtenidos en estos ensayos son copolímeros completamente irregulares, que tienen un bajo contenido de vinilo.

EJEMPLO VIII

20 Se llevaron a cabo ensayos en los cuales se homopolimerizaron 1,3-butadieno e isopreno, y se copolimerizaron 1,3-butadieno y estireno de acuerdo con la presente invención. Se realizaron también ensayos de control, en los cuales se utilizó como catalizador un compuesto de organosodio solo. Se emplearon las siguientes recetas:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
n-hexano, partes en peso	800	800	800
1,3-butadieno, partes en peso	100	75	-
Estireno, partes en peso	-	25	-
Isopreno, partes en peso	-	-	100
30 n-butóxido de litio (LiO-n-Bu), milimoles (1)	variable	variable	variable

3 7



amil sodio, (AmNa), milimoles	variable	variable	variable
Temperatura, °C	50	50	50
Tiempo, horas	variable	variable	variable

(1) Milimoles por 100 partes de monómeros.

5 El n-butóxido de litio fué preparado mezclando cantidades equivalentes de soluciones 0,2 N de alcohol n-butílico y n-butillitio en ciclohexano. En los varios ensayos se emplearon partes alícuotas de esta mezcla de reacción, en cantidades suficientes para obtener la cantidad deseada de n-butóxido de litio.

10 Al realizar las polimerizaciones, se cargó el diluyente, después de lo cual se purgó seguidamente el reactor con nitrógeno. El dieno conjugado fué introducido a continuación, seguido por el estireno, en caso de ser utilizado. Seguidamente, se añadió n-butóxido de litio y, finalmente, el amil sodio. Además de ser utilizado en el sistema catalítico, el amil sodio sirve, también, como agente de barrido. El nivel de agente de barrido se estimó sobre la base de la experiencia anterior. Los resultados obtenidos en los ensayos se indican a continuación en la Tabla VIII.

20

30 587

TABLA VIII

Ensayo NQ	Receta AmNa mhm	Cantidad supuesta de agente de barrido AmNa, mhm (1)	Nivel eficaz de AmNa, mhm	LiO-n-Bu mhm	Relación molar eficaz de AmNa/LiO-n-Eu	Tiempo, horas	Conversión, %	Polimerización, en peso (2)	Viscosidad inherente (3)	Gel %		Microestructura, % (4)		
										Cis	Trans	Vinilo	Adición n 3,4	
1	A	3	1.5	-	-	16	10	-	0.86	5	34.5	15.0	50.5	-
2	A	3	1.5	4	0.375/1	16	75	-	2.18	0	24.8	25.7	49.5	-
3	C	3	1.5	-	-	16	25	-	0.37	0	48.5	(5)-	-	51.5
4	C	3	1.5	4	0.375/1	16	80	-	1.74	0	50.8	(5)-	-	49.2
5	E	2	1	4	0.25/1	22	100	0	1.93	0	-	-	-	-
6	A	2	1	4	0.25/1	22	100	-	-	-	23.4	25.7	50.9	-
7	A	2	1	2	0.5/1	20	86	-	-	-	23.3	20.6	56.1	-
8	B	2	1	2	0.5/1	16	100	-	-	-	-	-	-	-
9	B	2.4	1.4	2.4	0.58/1	16	100	-	1.78	0	-	-	-	-
10	B	2.8	1.8	2.8	0.64/1	16	100	-	1.35	0	-	-	-	-
11	B	2	1	1	1/1	20	81.5	-	2.15	C	-	-	-	-
12	A	2	1	1	1/1	20	100	-	-	-	23.5	19.0	57.5	-
13	A	2	1	0.4	2.5/1	20	100	-	-	-	20.8	19.3	59.9	-

(1) Varía con el tamaño de la carga

(2) Determinado por el procedimiento de degradación oxidante. Aproximadamente C, 5 gramos del polímero

25





5 cortados en pequeños trozos, pesados con aproximación de 1 mg, y cargados en un matraz de 125 ml. Seguidamente, se cargaron en el matraz de 40 a 50 g de para-diclorobenceno y se calentó el contenido hasta 130°C, manteniéndose a esta temperatura hasta que el polímero se hubo disuelto. La mezcla fué enfriada hasta 80-90°C, se añadieron 8,4 ml de una solución acuosa al 71,3% en peso de hidroperóxido de ter-butilo, seguidos por 1 ml de solución 0,003 molar de tetróxido de osmio en tolueno. La mezcla fué calentada hasta una temperatura entre 50 y 60°C, se añadieron 20 ml de tolueno, y la solución se vertió lentamente en 10 250 ml de etanol, que contenían unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Este tratamiento provoca la coagulación de cualquier poliestireno presente, después de lo cual puede ser separado, secado y pesado.

15 (3) Una décima de gramo de polímero fué colocada en una caja de alambre hecha con tela metálica de malla 80, y la caja se introdujo en 100 ml de tolueno contenidos en un frasco de boca ancha, de 120 ml. Después de un reposo a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se sacó la caja y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre, de porosidad de grado C, para eliminar cualesquiera partículas sólidas presentes. La solución resultante fué ensayada 20 mediante un viscosímetro de tipo Medalia, soportado en un baño a 25°C. El viscosímetro fué calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución de polímero respecto de la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la 25 parte soluble de la muestra original.

- (4) Determinado por análisis infrarrojo. En el caso de los copolímeros, los resultados se basan en la parte de butadieno del polímero.
- (5) Producto 1,4, mezcla de cis y trans.

30 Los datos de la Tabla VIII muestran que en los primeros cuatro ensayos se obtuvieron conversiones bajas cuando se



utilizó amilsodio solo. La adición de n-butóxido de litio proporcionó conversiones mucho más grandes en ensayos paralelos. Los datos muestran también que la presencia del alcoholato produce copolímeros irregulares en vez de copolímeros en bloque. Cuando se emplean los sistemas iniciadores de esta invención, se puede variar la relación molar de amilsodio/n-butóxido de litio a lo largo de un margen considerable, para obtener una gran conversión de monómero.

Se efectuó un intento de copolimerizar butadieno con estireno, utilizando un catalizador formado a partir de amilsodio y n-butóxido de sodio. La relación molar del amilsodio al n-butóxido de sodio fué de 1,5 a 1. No se obtuvo ninguna conversión después de 72 horas a 50°C.

EJEMPLO IX

Se efectuaron Ensayos para la polimerización de 1,3-butadieno y para la copolimerización irregular de 1,3-butadieno con estireno, utilizando un catalizador formado al mezclar amilsodio y ter-butóxido de litio. Las recetas utilizadas fueron las siguientes:

	A	B
1,3-butadieno, partes en peso	100	75
Estireno, partes en peso	-	25
Ciclohexano, partes en peso	800	800
Amilsodio, milimoles (1)	2,0	2,0
Cantidad supuesta de agente de barrido, milimoles	1,0	1,0
Ter-butóxido de litio, milimoles	10,0	10,0
Relación molar eficaz de AmNa/LiO-t-Bu	0,1/1	0,1/1
Temperatura, °C	50	50
Tiempo, horas	122	122
Conversión, %	cuantitativa	cuantitativa



(1) Milimoles por 100 partes de monómeros.

En estos ensayos se utilizó el procedimiento descrito en el Ejemplo VIII. Se ve que en estos ensayos se obtuvieron conversiones cuantitativas.

5 EJEMPLO X

Se llevaron a cabo ensayos para la polimerización de 1,3-butadieno y para la copolimerización de 1,3-butadieno con estireno, utilizando un catalizador formado a partir de amilsodio y ter-butóxido de litio. Se realizó también un ensayo de control, en el cual se intentó polimerizar estos monómeros con ter-butóxido de litio solo.

	A	B	C	D
1,3-butadieno, partes en peso	100	75	100	75
Estireno, partes en peso	0	25	0	25
15 n-hexano, partes en peso	800	800	800	800
n-amilsodio (AmNa), milimoles	3,0	3,0	-	-
ter-butóxido de litio (LiO-t-Bu), milimoles	var.	var.	120	120
Cantidad supuesta de agente de barrido (AmNa) milimoles	1,5	1,5	-	-
20 Nivel eficaz de AmNa, milimoles	1,5	1,5	-	-
Temperatura, °C	50	50	50	50
Tiempo, horas	16	16	16	16

Los resultados obtenidos en los ensayos de polimerización se indican en la Tabla IX.

30587

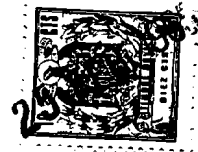


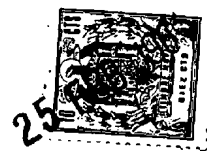
TABLA IX

Ensayo Nº	Receta	LiO-t-Bu, milimoles	Relación molar eficaz de AmNa/LiO-t-Bu	Conversión, %	
5	1	A	0	-	5
	2	A	0.3	5/1	23
	3	A	3.0	0.5/1	42
	4	A	6.0	0.25/1	89
	5	A	12.0	0.125/1	42
10	6	B	0	-	5
	7	B	0.3	5/1	5
	8	B	3.0	0.5/1	10
	9	B	6.0	0.25/1	79
15	10	B	12.0	0.125/1	99
	11	C	12.0	-	0
	12	D	12.0	-	0

Los datos de la Tabla IX muestran que se obtuvieron conversiones bajas cuando se utilizó como catalizador un compuesto de organosodio solo. Tampoco se obtuvo ninguna conversión cuando se utilizó ter-butóxido de litio solo. Sin embargo, cuando se empleó una combinación de estos dos materiales para formar el catalizador, se obtuvieron conversiones elevadas.

EJEMPLO XI

Se lleva a cabo una serie de ensayos, en los cuales se polimeriza 1,3-butadieno en presencia de diferentes sistemas catalíticos de esta invención. Los catalizadores se forman de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo VIII, y se emplean cantida



des variables de los componentes de los catalizadores. Para formar cada uno de los sistemas catalíticos se utilizan los siguientes compuestos de organosodio y compuestos orgánicos de litio:

- (3) Fenilsodio y la sal de litio del alcohol isopropílico.
- 5 (4) ciclohexilsodio y la sal de litio del alcohol alílico
- (5) 1,4-disodiobutadieno y la sal de litio del 2-pentanotiol
- (6) Naftilsodio y la sal de litio del ácido esteárico
- (7) 1,3,5-trisodiopentano y la sal de litio del ácido oléico
- (8) ter-octilsodio y la sal de litio del ácido n-hexilcarbónico
- 10 (9) para-tolilsodio y la sal de litio de la dimetilamina, y
- (10) 4-fenilbutilsodio y la sal de litio de la difenilamina.

En cada uno de los ensayos se obtiene un polímero cauchoide de butadieno.

Los ensayos arriba descritos se repiten utilizando una mezcla al 50/50 en peso de isopreno y estireno. Los productos obtenidos en estos ensayos son copolímeros completamente irregulares de isopreno y estireno.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14 de noviembre de 1963 bajo el número 323.567 y 14 de noviembre de 1963 nº 323.573, se concede a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

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

30

1.- Un procedimiento para preparar polímeros



tituido por vinilo.

5 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicha puesta en contacto tiene lugar a una temperatura en el margen de -80 a 150°C y en presencia de un diluyente de hidrocarburo.

10 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la cantidad de componente (a) del catalizador está en el margen de 0,25 a 100 miliequivalentes de componente (b) por 100 partes en peso de material monomero, y las cantidades relativas de componente (a) y componente (b) están en el margen de 0,01 a 25 equivalentes de componente (a) (basado en átomos metálicos) por equivalente de componente (b).

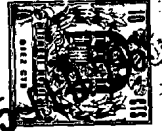
15 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el componente, primero de fórmula $R(Na)_x$ o $R(Li)_x$ contiene 1 a 20 átomos de carbono en el grupo R.

20 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador se forma al mezclar amil sodio y n-butoxido de litio o tere-butoxido de litio.

20 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador se forma al mezclar butil litio y un botoxido de metal alcalino diferente de un butoxido de litio.

25 14.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE DIENOS CONJUGADOS.

3 07



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

Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 25 FEB. 1965

P. A.

Alberto de Echeburu
Por Poderes

3 4897

L.R.V.

- 40 -