

29



322265

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma (EE.UU.),

por

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN HOMOPOLÍMERO DE UN DIENO CONJUGADO". Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 434.659 de fecha 23 de Febrero de 1.965.-

=====

5

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para preparar polímeros de dienos conjugados. En un aspecto, se refiere a un procedimiento para impedir o para reducir esencialmente la tendencia de ciertos polímeros de dienos conjugados a fluir en frío. En otro aspecto, se refiere a polímeros de dienos conjugados que tienen una tendencia reducida a fluir en frío y/o una elaborabilidad mejorada.

En estos últimos años, se han hecho muchas inves-



10 tigaciones para producir polímeros de dienos conjugados que
tengan las propiedades de la goma. Las propiedades físicas
de estos polímeros son de una naturaleza tal que resultan
particularmente adecuados para la fabricación de cubiertas
de neumáticos de automóviles y camiones y de otros artículos
15 para los cuales algunos de los polímeros sintéticos convencionales
han sido hasta aquí relativamente poco satisfactorios. Sin embargo, se ha comprobado que algunos de los polí-
meros de dienos conjugados, incluidos los copolímeros de
dienes conjugados y varios otros compuestos, como los aromá-
20 ticos sustituidos por vinilo, tienden a fluir en frío cuando
se encuentran en estado sin vulcanizar o sin curar. Debido a
esta tendencia a fluir en frío, el manejo y la elaboración
de los polímeros sin vulcanizar presentan dificultades. En
algunos casos, las grietas o los agujeros en envases que con-
25 tienen el polímero sin curar y sin vulcanizar se traducen en
una pérdida o en una contaminación del producto a consecuen-
cia del flujo en frío. Aun cuando es posible proveer de en-
laces transversales las moléculas de los polímeros, como se
hace mediante el curado convencional, para eliminar el flujo
30 en frío, no puede adoptarse esta solución cuando los políme-
ros tienen que ser mezclados luego en equipos trituradores.
La formación de cantidades relativamente grandes de gel a
consecuencia de la formación de enlaces transversales reduce
grandemente la facilidad con la cual los polímeros pueden
35 ser mezclados con otros materiales durante la fabricación.
Por consiguiente, es altamente deseable crear un procedi-
miento para reducir la tendencia a fluir en frío de estos
polímeros sin aumentar la dificultad de tratamiento en equi-
pos trituradores clásicos.

40 La presente invención está constituida por un perfeccionamiento de un procedimiento para polimerizar dienos



conjugados con un sistema de catalizador que comprende un
 compuesto metálico órganoalcalino. Hablando en sentido am-
 plio, los perfeccionamientos comprenden la operación de
 45 añadirle a la mezcla de polimerización un compuesto de la
 fórmula R_xSnZ_y , donde R es un radical hidrocarburo alifá-
 tico saturado, cicloalifático saturado o aromático (o com-
 binaciones de los mismos), Z es flúor, cloro, bromo, yodo,
 50 $R'-CH=CH-CH_2-$, $-OR''$, SR'' , $=O$, $=S$, $-O-R'''-O-$ o $-S-R'''-S-$,
 donde R' es hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático
 saturado, cicloalifático saturado o aromático (o combinacio-
 nes de los mismos), R'' es un radical hidrocarburo alifático
 saturado, cicloalifático saturado o aromático (o combinacio-
 nes de los mismos), R''' es un radical alquileo con el cual
 55 el oxígeno y/o el azufre y el átomo de estaño forman un com-
 puesto cíclico que contiene de 5 a 8 miembros en el anillo,
 y cuando Z es flúor, cloro, bromo, yodo, $R'-CH=CH-CH_2-OR''$ o
 $-SR''$, x es un entero comprendido entre 0 y 2 e y es un ente-
 ro comprendido entre 2 y 4 tal que x más y es igual a 4, y
 60 cuando Z es $=S$, $=O$, $-O-R'''-O-$ o $-S-R'''-S-$, y es 1 y x es
 2. El número de átomos de carbono en cada uno de R, R' y R''
 está comprendido entre 1 y 12. El número de átomos de carbo-
 no en R''' está comprendido entre 2 y 12. R, R' y R'' pueden
 ser iguales o distintos. Se ha comprobado que, añadiendo el
 65 agente de tratamiento de la presente invención a la mezcla
 depolimerización, una vez que la polimerización ha sido con-
 cluída y antes de la inactivación del catalizador, el pro-
 ducto gomoso obtenido tiene una tendencia reducida al flujo
 en frío. Asimismo, el producto es elaborado muy facilmente
 70 en los equipos trituradores y de mezcla clásicos, como se
 describe más adelante.

Se indican a continuación ejemplos de los compues-
 tos de estaño que pueden ser empleados según la presente in-



vención:

- 75 fluoruro estánnico,
cloruro estánnico,
bromuro estánnico,
yoduro estánnico,
tetraalil-estaño,
- 80 metiltricloro-estaño,
di-n-hexildifluor-estaño,
dodeciltriyodo-estaño,
diciclohexildicloro-estaño,
difenildibromo-estaño,
- 85 benciltricloro-estaño,
4-toliltrifluor-estaño,
dietildialil-estaño,
dialildicloro-estaño,
dodecilalildicloro-estaño,
- 90 tetra(3-ciclopentil)alil-estaño,
dibutildimetoxi-estaño,
tetrametoxi-estaño,
di(benciloxi) dietil-estaño,
tri(dodecoxi) ciclohexil-estaño,
- 95 di(ciclopentoxi) difenil-estaño,
diclorodifenoxi-estaño,
tetrametiltio-estaño,
di(dodeciltio) difenil-estaño,
tri(butiltio) ciclopentil-estaño,
- 100 tri(ciclohexiltio) nonil-estaño,
óxido de dimetil-estaño,
óxido de di(3-difenil) estaño,
óxido de dibutil-estaño,
óxido de diciclohexil-estaño,
- 105 óxido de butilfenil-estaño,



- 110 sulfuro de dimetil-estaño,
sulfuro de dibutil-estaño,
sulfuro de di-p-bifenilil-estaño,
2,2-dibutil-5-metil-1,3-dioxa-2-estannaciclopentano,
2,2-dietil-1,3-dioxa-2-estannaciclohexano,
2,2-di(4-toil)-1,3-dioxa-2-estannacicloheptano,
2-etil-2-fenil-5-butil-1,3-dioxa-2-estannaciclohexano,
2,2-dimetil-1,3-ditia-2-estannaciclopentano,
115 2,2-didodecil-1,3-ditia-2-estannaciclohexano,
2,2-difenil-4,5,6,7-tetrametil-1,3-ditia-2-estannacicloheptano,
2,2-dibutil-4,4-dimetil-1,3-ditia-2-estannaciclopentano,

120 Algunos de los compuestos de estaño anteriormente mencionados pueden existir en forma polímera. Cuando los compuestos de estaño se encuentran en forma polímera, pueden necesitarse operaciones de mezcla mecánica adicionales, conocidas en la especialidad, para asegurar un íntimo contacto
125 entre el compuesto de estaño y el polímero de metal alcalino terminado.

Los polímeros que pueden ser preparados según la presente invención son, en sentido amplio, polímeros de dienos conjugados, y más específicamente dienos conjugados que
130 contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente aquellos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de estos monómeros : 1,3-butadieno, isopreno, piperileno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Estos dienos conjugados pueden ser polimerizados para formar homopolímeros o pueden ser copolimerizados uno con otro. Los dienos conjugados pueden también ser copolimerizados con uno o
135 más monómeros que contienen monovinilo, como por ejemplo es-



140 tireno y alquil-estireno, por ejemplo 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, y 4-n-propilestireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno. Cuando se forman copolímeros de dienos conjugados y de compuestos aromáticos que contienen monovinilo, se prefiere contar con una mayor cantidad de dienos conjugados y una menor cantidad de compuestos aromáticos - que contienen monovinilo en el sistema de polimerización.

145 Se preparan los polímeros de los compuestos indicados anteriormente poniendo en contacto el monómero e los monómeros que se desea polimerizar con un compuesto de metal órganoalcalino, incluidos los compuestos metálicos mono- y polialcalinos, en presencia de un diluyente de hidrocarburo. Los compuestos de metal órganoalcalino contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de metal alcalino por molécula. Aun cuando pueden emplearse compuestos organometálicos de cualquiera de los metales alcalinos, se prefieren los compuestos de organolitio. Los metales alcalinos incluyen el
150 litio, el sodio, el potasio, el rubidio y el cesio.

155 Unos iniciadores de metal órganoalcalino adecuados pueden estar representados por la fórmula RM_x , donde R es un radical hidrocarburo elegido en el grupo constituido por radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, M es un metal alcalino y x
160 es un número entero comprendido entre 1 y 4. Los iniciadores preferidos son los compuestos de organolitio en los que x es 1 o 2. Estos compuestos y su uso como iniciadores de polimerización son bien conocidos. Véase, por ejemplo, la Patente estadounidense 3.078.254 (1963).

165 La cantidad de iniciador usado depende del compuesto de metal órganoalcalino y del tipo de polímero deseado. El nivel efectivo de iniciación está comprendido normalmente entre aproximadamente 0,25 y 20 milimoles cada 100 gramos de



170 monómero(s) cargados en el sistema de polimerización. La
solubilidad de los iniciadores de metal órganoalcalino va-
rían grandemente, lo cual surte un efecto considerable so-
bre la cantidad usada. Los compuestos que son muy solubles
175 en diluyentes de hidrocarburos, como el butil-litio, amil-
litio y similares, son empleados en cantidades relativamen-
te pequeñas, por ejemplo en cantidades correspondientes a
la parte inferior del campo indicado. Los que poseen una
solubilidad limitada pueden ser empleados en mayores canti-
dades, usándose los compuestos menos solubles en las mayo-
180 res cantidades. En todo caso, el nivel del iniciador es re-
gulado de manera general, juntamente con el compuesto de es-
taño, para que produzca un polímero de una viscosidad inhe-
rente comprendida entre 1,0 y 3,5.

Se prefiere ejecutar la polimerización en presen-
185 cia de un diluyente adecuado, como benceno, tolueno, xileno,
ciclohexano, metilciclohexano, n-butano, n-hexano, n-heptano,
isooctano, mezclas de los mismos, y similares. Generalmente,
el diluyente es elegido entre los hidrocarburos por ejemplo
las parafinas, las cicloparafinas y los aromáticos que con-
190 tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

Aún cuando la temperatura de polimerización puede
variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre -100° y
150° C., se prefiere trabajar a una temperatura comprendida
entre -75° y 75° C. El periodo requerido para la polimeriza-
195 ción y para la reacción del compuesto de estaño con el poli-
mero puede variar entre aproximadamente 5 minutos y 100 ho-
ras, aún cuando está comprendido ordinariamente entre apro-
ximadamente 10 minutos y 25 horas.

Mediante una adecuada regulación del nivel del ca-
20 talizador y del compuesto de estaño, pueden obtenerse pro-
ductos que van de gomas de peso molecular relativamente ba-



205 jo, blandas y fáciles de elaborar, hasta polímeros de peso molecular relativamente elevado. En los casos en que se de sea una goma de elevada viscosidad inherente, la presente invención es muy útil para obtener un tal producto sin la excesiva formación de enlaces transversales y de gel en dichos productos.

210 Generalmente, la cantidad de compuestos de estaño empleada está comprendida entre 0,05 y 2 equivalentes, referidos a los grupos Z de la fórmula R_xSnZ_y , por gramo-átomo de metal alcalino del iniciador. El campo preferido para la cantidad de compuesto de estaño para ser añadida está comprendida entre 0,5 y 2 equivalentes, referida a los grupos Z de la fórmula R_xSnZ_y por gramo-átomo del metal alcalino del iniciador. Un equivalente del grupo reactivo Z por gramo-átomo de metal alcalino del catalizador es preferido para una reducción máxima del flujo en frío y la mejora de la elaborabilidad del polímero.

220 Durante las operaciones de molienda en las fases de mezcla de la goma, los polímeros producidos según la presente invención son elaborados muy fácilmente y proporcionan un material final de goma que posee propiedades de vulcanización equivalentes o superiores a las de polímeros que no han sido tratados, para reducir el flujo en frío, empleando los compuestos de estaño mencionados anteriormente. Se ha comprobado que los polímeros tratados según la presente invención y que tienen una tendencia reducida al flujo en frío se caracterizan por una viscosidad Mooney relativamente elevada. Después de las operaciones de molienda y de mezcla 225 subsiguientes, cuando están presentes compuestos ligeramente ácidos, la viscosidad Mooney disminuye a un nivel gracias al cual el polímero es elaborado muy fácilmente con equipos clásicos. 230



EJEMPLO I

235

Se empleó la receta siguiente en una serie de tandas para la preparación de polibutadieno que contiene enlaces carbono-estaño.

240

1,3-butadieno, partes en peso	100
ciclohexano, partes en peso	780
n-butil-litio, mmoles	variable
cloruro estánnico, mmoles	variable
tiempo, horas	3 + .16
temperatura, °C	50
conversión, %	100

245

Primero se cargó ciclohexano, se purgó el reactor con nitrógeno y se añadió butadieno, seguido del n-butil-litio. Se mantuvo la temperatura a 50° C. durante la polimerización. La conversión fué cuantitativa después de un período de 3 horas. Se añadió cloruro estánnico y se mantuvo la temperatura a 50° C. durante 16 horas. Se agitó la mezcla durante toda la polimerización y el tratamiento con cloruro

250

estánnico. Se añadió una solución de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercio-butilfenol) en alcohol isopropílico en una cantidad tal que se obtuvo una parte en peso cada 100 partes peso de goma. Se coaguló el polímero en alcohol isopropílico, se separó y se secó. Se determinaron la viscosidad inherente y el flujo en frío en el polímero original y en el que había sido tratado con cloruro estánnico. Los polímeros original y de cloruro estánnico eran completamente solubles en tolueno,

255

lo que indicaba que estaban libres de gel. Se indican los resultados en la Tabla I. En la Tabla en cuestión, mhm = milimoles cada 100 gramos de monómero.

260



TABLA I

265	Buli cargado, mm	Nivel efectivo de Buli (1), mm	SnCl ₄ mm	Polimero original		Cloruro estannico polimero terminado	
				visc.(a) inh.	flujo en frio mg/min(b)	visc.(a) inh.	flujo en frio mg/min(b)
	1.0	0.4	0.10	1.66	104	2.80	0
	1.2	0.6	0.15	1.33	171	2.44	0
	1.4	0.8	0.20	1.31	357	2.36	0
270	1.6	1.0	0.25	1.12	613	2.18	0
	1.8	1.2	0.30	1.06	552	1.88	0

(1) Nivel supuesto de eliminador, 0,6 milimoles.

Las características de molienda de los polimeros de las tandas 1, 2, 3 y 5 fueron estudiadas moliéndolos en un molino de rodillos. Se añadieron distintos materiales de tipo ácido excepto en una tanda, para favorecer el tratamiento. Los resultados están resumidos en la Tabla II. En dicha Tabla, phr = partes en peso cada 100 partes en peso de polimero.

TABLA II

280	Polimero de la tanda	Polimero original ML-4 a 100°C	Polimero molido			
			Temp. de mol., ° C.	Reactivo añadido Tipo	phr	ML-4 a 100° C. después de 10 min. molienda (c)
	1	73	cold	SnCl ₄ ·5H ₂ O	2	58
285	2	63	116	Acido esteárico	5	49
	3	69	116	SnCl ₄ ·5H ₂ O	2	9
	5	61	116	-	-	51

Estos datos muestran que los polimeros revelaron una considerable descomposición en el molino. Se produjo una importante disminución de la característica Mooney en la tanda 5, a la que no se añadió medio auxiliar alguno de tratamiento, pero se produjo una reducción considerablemente superior cuando estaba presente cloruro estannico o ácido esteárico.



EJEMPLO II

295 Se hizo una serie de tandas en las cuales el butadieno fue polimerizado en presencia de cantidades variables de n-butil-litio. Se obtuvo una conversión cuantitativa después de una polimerización a 50° C. durante 3 horas. Se añadió entonces tetraalil-estaño y se agitó la mezcla durante 16 horas manteniendo la temperatura a 50° C. Por lo demás, la receta y el procedimiento fueron los mismos del Ejemplo I. Se sacaron muestras de control a cada nivel de catalizador y se terminaron con alcohol isopropílico (sin emplear compuestos alguno de estaño). Se determinaron la viscosidad inherente y el flujo en frío de cada polímero y se determinaron los valores de Mooney en los polímeros tratados con tetraalil-estaño. Los polímeros eran completamente solubles en tolueno, lo que indica que estaban libres de gel. Se presentan los resultados en la Tabla III.

310

TABLA III

315	Nivel efectivo de BuLi (1) mhm	Tetraalil-estaño, mhm	Polímero de control		Polímero terminado con tetraalilestaño.			
			Visc. inh(a)	Flujo en frío mg/min (b)	Visc. inh. (a)	Flujo en frío mg/min. (b)	Flujo en ML-4 a 100°C.	
	1.0	0.4	0.1	—	—	2.46	0.3	61.2
	1.2	0.6	0.15	—	—	2.07	4.3	37.2
320	1.4	0.8	0.20	—	—	1.91	6.9	28.9
	1.6	1.0	0.25	—	—	1.78	6.8	27.2
	1.8	1.2	0.30	—	—	1.61	7.8	22.8
	1.0	0.4	—	1.78	82.4	—	—	—
	1.2	0.6	—	1.45	165.7	—	—	—
325	1.4	0.8	—	1.30	312.2	—	—	—
	1.6	1.0	—	1.21	600.1	—	—	—
	1.8	1.2	—	1.01	779.8	—	—	—

(1) Como en la Tabla I.

EJEMPLO III

330

Se hizo una tanda usando la receta y el procedi-



miento de la tanda 2 del ejemplo I, obteniéndose una conversión cuantitativa. El polímero era completamente soluble en tolueno, lo que indicaba que estaba libre de gel. Se compuso el polímero de acuerdo con una receta para material de banda de cubierta de contacto con el suelo; se curó 30 minutos a 153° C., comprobándose después sus propiedades físicas. Se empleó como control un caucho de polibutadieno del comercio preparado en presencia de un catalizador de órganolitio. Se indican los datos en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>Control</u>	<u>Terminado con SnCl₄</u>
<u>Receta de composición, partes en peso</u>		
345 Polibutadieno	100	100
Negró de horno de alta abrasión	50	50
Oxido de cinc	3	3
Acido estearico	1	1
Flexamine (1)	1	1
350 Resina 731 D (2)	5	5
Aceite aromático	5	5
Azufre	1.75	1.75
NOBS especial (3)	1.3	1.2
<u>Propiedades del polímero en bruto</u>		
355 ML-4 a 100° C. (c)	33.0	51.5
Flujo en frío, mg/min. (b)	1.5	0
viscosidad inherente (a)	1.95	2.37
<u>Propiedades de tratamiento</u>		
360 ML-4 mezclado a 100° C.	57.5	55.5
Extrusión a 121° C.		
cm./min.	109.0	159.5
gramos/min.	99.5	105.0
comportamiento (matriz Garvey)	11	11
<u>Propiedades físicas, curado 30 minutos a 153° C.</u>		
365 v_e	0.349	0.369
Módulo, 300%, kg./cm ² .	82.2	111.9
Tracción, Kg./cm ² .	154.0	164.0
Alargamiento, % (f)	445	375
ΔT, ° C.	36.0	26.3
370 Resiliencia (h)	67.3	75.9
Dureza Shore A	60.5	62.5
Punto de congelación Gehman, ° C. (j)	-91	-92

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



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

(3) N-oxidietilen-2-benzotiacil-fulfenamida.

380 Aun cuando el polímero de control tenía el valor
Mooney más bajo de los dos polímeros, las propiedades de
tratamiento no eran tan buenas como las del polímero de 51,5
Mooney tratado con cloruro estánnico. El polímero tratado
con cloruro estánnico no reveló flujo en frío y el vulcani-
385 zado tenía un módulo, una resistencia a la tracción y una
resiliencia más elevados, y una acumulación de calor infe-
rior a la del polímero de control.

El tetracloruro de germanio no mejoró la elaborabi-
lidad de los polímeros, como demuestra la falta de cambio de
viscosidad inherente incluso después del tratamiento de pren-
390 sado en caliente. El polímero tratado con cloruro estánnico
no experimentó cambio alguno al ser molido en las condicio-
nes empleadas, pero se produjo un importante cambio de la
viscosidad inherente cuando fué calentado en una prensa, con
ausencia de aire durante 6 minutos. Este cambio indica una
395 partición de los enlaces carbono-estaño.

EJEMPLO IV

Se hizo una serie de tandas para preparar copolí-
meros por bloques de butadieno/estireno empleando cantidades
400 variables de n-butil-litio como catalizador. La conversión
fué cuantitativa en todos los casos. Después de un periodo
de reacción de 6 horas, se añadió cloruro estánnico a la
mitad de las tandas, reservándose las otras como controles.
Después de continuar las reacciones durante otras 16 horas,
405 se recuperaron los productos como en el Ejemplo I. se empleó
la siguiente receta de polimerización:



	1,3-butadieno, partes en peso	75
	Estireno, partes en peso	25
	Ciclohexano, partes en peso	780
410	n-butil-litio, mmoles	variables
	Cloruro estánnico, mmoles	variable
	Tiempo, horas	6 + 16
	Temperatura, ° C.	50

415 Primero se cargó en el reactor el ciclohexano, después de lo cual se purgó con nitrógeno el reactor. Se añadió estireno seguido del butadieno y luego del butil-litio. Se resumen los datos en la Tabla V.

TABLA V

420	<u>BuLi</u> cargado, mhm	Nivel efec- tivo de BuLi, (1) mhm	<u>SnCl₄</u> mhm ⁴	Viscosidad inherente (a)	<u>MI-4 a</u> <u>100°C.(c)</u>
	1.8	1.2	0.30	1.69	73.0
	2.0	1.4	0.35	1.47	56.0

425 (1) como en el Ejemplo I.

430 Los polímeros fueron mezclados según una fórmula de aislamiento eléctrico con un copolímero por bloques de butadieno/estireno preparado de manera similar, pero sin tratamiento con cloruro estánnico. Se determinaron las propiedades del polímero en bruto, las propiedades de elaboración y las propiedades físicas de los vulcanizados. Los polímeros eran completamente solubles en tolueno, lo que indicaba que estaban libres de gel. Se indican los datos en la Tabla VI.



435

TABLA VI

	<u>Control</u>	<u>1.</u>	<u>2</u>
<u>Receta de composición, partes en peso</u>			
	Polímero	100	100
	Oxido de cinc	10	10
440	Acido esteárico	10	10
	Agerite Stalite (1)	1.5	1.5
	Arcilla Dixie (2)	100	100
	Purecal O (3)	50	50
	Cumar MH 2 $\frac{1}{2}$ (4)	15	15
445	Azufre	2	2
	Altax (5)	1.5	1.5
	Zimato de metilo (6)	0.5	0.5
<u>Propiedades del polímero en bruto</u>			
	ML-4 a 100 $^{\circ}$ C. (c)	43	70
450	Viscosidad inherente (a)	-	1.81
			1.71
<u>Propiedades de elaboración</u>			
	ML-4 mezclado a 100 $^{\circ}$ C. (c)	32.5	70
	Extrusión a 82 $^{\circ}$ C. (d)		61.5
	cm./min.	188	221
455	gramos/min.	113	145
	Velocidad (matriz de Garvey) (d)	12	11
			11
<u>Propiedades físicas, curado 30 minutos a 153$^{\circ}$ C.</u>			
	Deformación por compresión, % (1)	66.8	34.3
	Módulo 200%, (f) kg./cm 2 .	48.6	48.6
460	Tracción, (f) kg./cm 2 .	80.9	408.2
	Alargamiento, % (f)	665	715
	Dureza Shore A (i)	81	82
			83
465	(1) difenilamina octilada.		
	(2) carga mineral de caolín de tipo duro y de color blanco hasta crema.		
	(3) CaCO $_3$ precipitado químicamente; tamaño de partículas: 0,15-0,30 micras; peso específico 2,65.		
470	(4) Polímeros de cumarona, indeno y compuestos de alquitrán asociados; punto de fusión 115-125 $^{\circ}$ C.; mínimo de ceniza, 0,5%; peso específico, 1,130.		
	(5) disulfuro de benzotiacilo.		
	(6) dimetilditiocarbamato de cinc.		

Los datos muestran que, aunque los polímeros tratados con cloruro estánnico tenían valores Mooney compuestos mucho más elevados que el control, revelaron una mejor elaborabilidad, como demuestran los datos de extrusión. Los datos de deformación por compresión muestran que habían alcan-

475



480 zado un estado de curado muy superior al del control y que
tenían una resistencia a la tracción muy superior.

EJEMPLO V

Se hizo una serie de tandas en las cuales se se-
paró polibutadieno que contenía enlaces carbono-estaño em-
pleando la siguiente receta:

485	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	780
	n-butil-litio, mmoles	1,3
	Butiltricloro-estaño	variable
	Tiempo, horas	3 + 3
490	Temperatura, ° C.	50
	Conversión, %	100

Primero se cargó ciclohexano, se purgó con nitró-
geno el reactor y se añadió butadieno seguido del n-butil-
litio. La conversión fué cuantitativa después de un período
de 3 horas. Se añadió butiltricloro-estaño y se mantuvo du-
rante 3 horas la temperatura a 50° C. Se agitó la mezcla
durante la polimerización y el tratamiento con butiltrico-
ro-estaño. Se añadió una solución de 2,2'-metilen-bis(4-me-
til-6-terciobutilfenol) en alcohol isopropílico en cantidad
tal de obtener una parte en peso cada cien partes de goma.
Se coaguló el polímero en alcohol isopropílico, se separó y
se secó. Se determinaron la viscosidad inherente y el flujo
en frío en los polímeros originales y en los tratados con
butiltricloro-estaño. No se observó gel en ninguna de las
muestras de polímero. Se presentan los resultados en la Ta-
bla VII.



TABLA VII

510	BuLi cargado mhm(1)	BuSnCl ₃ , mhm	Antes de la	Despues de la terminación		
			<u>terminacion</u> Viscosidad inherente	Viscosidad inherente(a)	ML a 100°C.(c)	Flujo en frío, Mg/min. (b)
	1.3	0	1.31	1.28	3	4.49
	1.3	0.065	1.25	1.54	10	90.0
	1.3	0.130	1.31	1.79	21	5.88
515	1.3	0.230	1.30	1.98	46	0.08
	1.3	0.350	1.35	2.29	94	0
	1.3	0.460	1.24	2.16	84	0
	1.3	0.490	1.39	1.96	53	0.52

(1) Nivel supuesto de eliminador, 0,6 milimoles.

520

EJEMPLO VI

525

530

Se hizo una serie de tandas empleando el mismo procedimiento indicado para el Ejemplo V, excepto en que el butil-litio fué añadido en una cantidad de 1,25 milimoles. En lugar de emplear como agente de tratamiento butiltricloro-estaño, se añadió diclorodioctil-estaño. Después de recuperar las muestras de polímero tratadas, se determinaron la viscosidad inherente, la viscosidad Mooney y el flujo en frío. Luego se molieron a una temperatura de 110° a 116° C. con tres partes en peso cada 100 partes en peso de goma de ácido esteárico durante 6 minutos. Se determinaron las propiedades siguientes:

==.==.==.==



545 Estos datos muestran que el diclorodioctil-estaño
había sido eficaz para reducir el flujo en frío de polibu-
tadienos preparados en presencia de n-butil-litio. Los da-
tos muestran también que los polímeros revelaron una consi-
derable desintegración en el molino. Se observaron importan-
tes reducciones de la viscosidad Mooney cuando se molieron
550 los polímeros con ácido esteárico. Estos datos muestran la
ventaja de una elaborabilidad mejorada cuando se emplean
compuestos de estaño para reducir el flujo en frío en los po-
límeros.

EJEMPLO VII

555 Se hizo una serie de tandas empleando el procedi-
miento indicado en el Ejemplo VI. El único cambio estuvo
constituido por el uso de sulfuro de dibutil-estaño. Después
de recuperarse las muestras de polímero y de determinarse su
viscosidad inherente, su viscosidad Mooney y su flujo en
560 frío, fueron molidas durante 6 minutos a 110° - 116° C. con
tres partes en peso cada 100 partes en peso de goma de ácido
esteárico y, después de molidas, se determinaron la viscosi-
dad inherente, la viscosidad Mooney y el flujo en frío.

=.=.=.=.=



TABLA IX

BuLi, (1) R ₂ SnS, (2) mhm.	Viscosidad inherente M-L, Mooney a 100°C. Flujo en frío, Mg/Min., (a)		(c)		(b)						
	Antes	Después cambio	Antes	Después Cambio	Antes	Después Cambio					
565	1.3	0	1.86	1.68	-0.18	18.5	14.0	-4.5	54.5	75.0	+20.5
	1.3	0.30	2.35	2.06	-0.29	49.5	33.5	-16.0	22.8	18.8	-4.0
570	1.3	0.35	3.10	2.47	-0.63	105	61.0	-44.0	6.70	7.05	+0.35
	1.3	0.40	2.82	2.39	-0.43	82.0	60.0	-22.0	8.53	14.2	+5.67
	1.3	0.50	2.58	2.29	-0.29	67.0	49.5	-17.5	9.03	10.4	+1.37

(1) Nivel supuesto de eliminador, 0,6 milimoles.

(2) Se añadió R₂SnS después de un tiempo de polimerización de 3 horas; el tiempo de reacción fué de otras tres horas.

0000000000



580

Estos datos muestran que el sulfuro de dibutil-estaño es eficaz para reducir el flujo en frío de polibutadieno preparado con un catalizador de butil-litio. También muestran que el producto resultante es elaborado fácilmente, como demuestra la importante reducción de viscosidad Mooney en la molienda.

EJEMPLO VIII

585

Se empleo la siguiente receta en una serie de tandas para la preparación de polibutadieno que contenía enlaces carbono-estaño:

1,3-butadieno, partes en peso	100
Ciclohexano, partes en peso	780
n-butil-litio, mmol (1)	0,82
Compuesto de estaño, mmol.	0,26

590

Tiempo, horas	3 horas 25 min. + 3 h. 20 min.
Temperatura, ° C.	50
Conversión, %	cuantitativa

595

(1) Nivel supuesto de eliminador, 0,26 mmoles; nivel efectivo de iniciador, 0,56 mmoles.

60

El procedimiento para la obtención de los polímeros fué el mismo del Ejemplo I. Se hizo una tanda de control en la cual no se usó compuesto de estaño. Los polímeros eran completamente solubles en tolueno. Los resultados de las terminaciones de viscosidad inherente están presentados en la Tabla siguiente:



TABLA X

Tanda nº	Compuesto de estaño	Viscosidad inh.(a)
605	1 - -	1.96
	2 Dibutildimetoxi-estaño (1)	2.89
	3 Dibutil(dilauriltio)-estaño	2.87
	4 2,2-dibutil-5-metil-1,3-dioxa-2-estannaciclopentano (2)	2.80

- 610 (1) Probablemente polímero.
 (2) Producto de reacción de dibutildicloro-estaño y glicol propilénico.

En los ejemplos y las tablas correspondientes, se incluyen acotaciones cuya explicación se detalla a continuación:

615 (a) Se determinó la viscosidad inherente poniendo 1/10 de gramo de polímero en una jaula de alambre hecha con tela metálica de 80 mallas y se colocó la jaula en 100 ml de tolueno contenido en una botella de 128 gr. y de boca ancha. Después de dejarla reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 25° C.) durante 24 horas, se quitó la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de una porosidad de grado C para eliminar toda partícula sólida presente. La solución resultante fué hecha pasar por un viscosímetro de tipo Medalia sostenido en un baño de 25° C.

620 El viscosímetro había sido calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución de polímero y la del tolueno. Se calcula la viscosidad inherente dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la parte soluble de la muestra original.

625

630

(b) Se determinó el flujo en frío, mg/min., sometiendo a ex-



635 trusión la goma a través de un orificio de 6'35 mm. a una presión de 0'25 cm2. y a una temperatura de 50º C. Después de dejar transcurrir 10 minutos para alcanzar el estado sólido, se mide la velocidad de extrusión y se anota en miligramos por minuto.

640 (c) La viscosidad Mooney, ML-4 a 100º C., fué determinada empleando el procedimiento ASTM D 1646-61 (viscosímetro de Mooney, rotor grande, 100º C., 4 minutos).

645 (d) la extrusión a 121º C. fué determinada empleando el Aparato de Extrusión Royle nº 1/2 con matriz de Garvey por el procedimiento descrito en Ind. Eng. Chem. 34, 1309 (1942. En lo que concierne a la cifra de "velocidad", 12 indica un producto extruído considerado como formado perfectamente, mientras que cifras inferiores indican productos menos perfectos.

650 (e) Los enlaces transversales, Vr, son indicados como la fracción de volumen de polímero en material hinchado, determinada por el método de Hraus indicado en Rubber World, 135, 67-63, 254-260 (1956).

(f) El módulo, la resistencia a la tracción y el alargamiento fueron determinados por el método de ASTM D-412-61T.

655 (g) La acumulación de calor, T, en º C., fué determinada por el procedimiento A de ASTM D623-58, empleando un flexómetro Gooeich, carga 7'4 kg/cm2., carrera de 4'7 mm. La muestra de ensayo estaba constituida por un cilindro recto de un diámetro de 17'15 mm. y de una altura de 24'5 mm.

(h) La resiliencia, en porcentaje, fué determinada según ASTM D945-59 (modificado) empleando un oscilógrafo Yertzley.

660 La muestra de ensayo estaba constituida por un cilindro recto de un diámetro de 17'15 mm. y una altura de 24'5 mm.

(i) La dureza Shore S fué determinada según ASTM D1706-61, durómetro Shore, tipo A.

(j) Punto de solidificación Gehman, en º C., fué determina-



665 do según ASTM D1053-61 empleando un aparato de torsión Gehman. La muestra de ensayo tenía una longitud de 40 mm., una anchura de 6.3 mm. y un espesor de 19.1 mm. El ángulo de torsión fué medido a intervalos de 50 C. y el punto de congelación fué obtenido por extrapolación hasta torsión cero.

670 (k) El gel, en % fué determinado al propio tiempo que la viscosidad inherente. La jaula de alambre fué calibrada para retención de tolueno para corregir el peso del gel hinchado y determinar con precisión el peso del gel seco. Se sumergió en tolueno la jaula vacía y luego se dejó escurrir tres minutos en una botella cerrada de 65 gramos y de boca ancha. Un trozo de tela metálica doblada de 6.35 mm. en el fondo de la botella sostenía la jaula con un contacto mínimo. Se pesó la botella que contenía la jaula con aproximación de 0.02 gramos durante un período mínimo de drenaje de 3 minutos, después de lo cual se sacó la jaula y se volvió a pesar la botella con aproximación de 0.02 gramos. La diferencia entre los dos pesos es el peso de la jaula más el tolueno retenido por ella y, restando el peso de la jaula vacía de este valor, se halla la retención de tolueno, es decir el calibrado de la jaula. En la determinación del gel, después de reposar la jaula que contenía la muestra durante 24 horas en tolueno, se sacó la jaula de la botella mediante un forceps y se puso en la botella tarada. Se empleó el mismo procedimiento para calibrar la jaula. El peso del gel hinchado, cuando está presente, es corregido restando el calibrado de la jaula.

685 (l) El cambio de volumen por compresión, % fué determinado según ASTM D395-61, método B (modificado). Se emplearon dispositivos de compresión con separadores de 0.325 mm. para obtener una compresión estática del 35% para la bolita de 690 12.7 mm. El ensayo se desarrolló durante 2 horas a 100 C.,



con un descanso de 1 hora a 100° C.

700 Describa suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se hace constar que en su realización podrán ser variables las formas, materiales y dimensiones.

705 Los términos en que queda redactada esta Memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

La entidad solicitante, se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

710 La PATENTE DE INVENCION que se solicita, deberá recaer precisamente sobre las particularidades características de las siguientes reivindicaciones:

715 1). Procedimiento para producir un homopolímero de un dieno conjugado, con 4 - 12 átomos de carbono por molécula, o un copolímero de un tal dieno conjugado con otro dieno conjugado o con un hidrocarburo aromático de vinilo, en presencia de un iniciador organometálico de la fórmula RM_x , donde R es un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, M es un metal alcalino y x es un entero comprendido entre 1 y 4, caracterizado por comprender la reducción de la
720 tendencia de tal polímero a fluir en frío y/o el aumento de



725 la elaborabilidad de tal polímero mediante la adición a la
mezcla de reacción, antes de la desactivación del cataliza-
dor, de un compuesto de fórmula $R_x SnZ_y$, donde R es un radi-
cal hidrocarburo saturado alifático, cicloalifático, satura-
do o aromático, Z es flúor, cloro, bromo, yodo, $R'-CH=CH-CH_2-$,
OR'', =S, =O, $-O-R''-O-$ o $-S-R''-S-$, donde R' es hidrógeno,
730 un radical hidrocarburo alifático saturado, cicloalifático
saturado o aromático, R'' es un radical hidrocarburo alifá-
tico saturado, cicloalifático saturado o aromático. R''' es
un radical alquileo con el cual el oxígeno y/o el azufre
forman un compuesto cíclico con el átomo de estaño, conte-
niendo dicho compuesto cíclico de 5 a 8 miembros en el nú-
cleo; estando comprendido el número de los átomos de carbo-
no en cada uno de R, R' y R'' entre los límites de 1 a 12,
735 y comprendido entre 2 y 12 el número de átomos de carbono de
R'''; cuando Z es flúor, cloro, bromo, yodo, $R'-CH=CH-CH_2-$,
 $-OR''$, o $-SR''$, x es un entero comprendido entre 0 y 2 e y
es un entero tal que $x + y = 4$; y cuando Z es =S, =O, $-O-R''-O-$
740 o $-S-R''-S-$, y es 1 y x es 2.

2). Procedimiento, según la reivindicación 1), ca-
racterizado por el hecho de que el dieno es 1,3-butadieno
y es polimerizado solo o en mezcla con estireno.

745 3). Procedimiento, según las reivindicaciones 1)
o 2), caracterizado por el hecho de que M es litio y x es 1
o 2 en la fórmula RM_x .

750 4). Procedimiento, según cualquiera de las ante-
riores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que
dicho compuesto añadido a la mezcla de reacción es cloruro
estánnico, tetraalquil-estaño, butiltricloro-estaño, diclo-
rodiocil-estaño, sulfuro de dibutil-estaño, dibutildimeto-
xi-estaño, dibutil(dilauriltio)-estaño, o 2,2-dibutil-5-me-
til-1,3-dioxa-2-estannaciclopentano.

5). Procedimiento, según cualquiera de las rei-



755

vindicaciones 3) y 4), caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho compuesto añadido está comprendido entre 0,05 y 2 equivalentes de Z cada equivalente de litio.

760

6). "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN HOMOPOLIMERO DE UN DIENO CONJUGADO". Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 434.659 de fecha 23 de Febrero de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 26 de Enero de 1.966.

P. A.

Modesto P. A.
M. P.