

327299

PATENTE DE INVENCION

Le A 9475-Sp.

327299<sup>28</sup>



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE  
1,4-CIS-POLIBUTADIENOS ESTABILIZADOS".

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
mania.

Los 1,4-cis-polibutadienos se emplean en  
gran escala para la fabricación de neumáticos de  
vehiculos, especialmente para las superficies de  
rodadura de los mismos. Tales neumáticos son extraor-  
5. dinariamente resistentes a la abrasión y tienen po-



327299

- ca tendencia a la formación de grietas. Estas ventajas repercuten especialmente cuando los neumáticos se someten a fuertes esfuerzos debidos a mala conducción y malas calzadas. Sobre calzadas mojadas, sin embargo, el polibutadieno
5. en los neumáticos resulta frecuentemente desventajoso debido a la disminuida adhesión de los neumáticos sobre el piso. La adhesión sobre el piso se puede mejorar considerablemente mediante la adición de cantidades relativamente grandes de aceite (aproximadamente 20 hasta 50 partes en peso por
10. 100 partes en peso de caucho) y hollín (aprox. 70 hasta 110 partes en peso por 100 partes en peso de caucho). Sin embargo, si se incorporan cantidades tan grandes de aceite y de hollín empleando los aparatos utilizados generalmente en la industria del caucho, se precisan de largos tiempos de mezclado y la distribución del hollín resulta defectuosa.
15. De esta manera no sólo se empeoran las propiedades mecánicas de los vulcanizados sino que también se reduce apreciablemente la resistencia de la mezcla cruda sin vulcanizar, lo que conduce por lo general a fuertes perturbaciones en el proceso de elaboración.
- 20.

Las desventajas arriba descritas, es decir, la mala distribución del hollín y del aceite, las reducidas propiedades mecánicas de los vulcanizados y la disminuida resistencia de la mezcla cruda, que se presentan al emplear

25. caucho sólido de butadieno, se evitan empleando un polibutadieno alargado con aceite.

El caucho de aceite de polibutadieno se obtiene principalmente según dos procedimientos.

- 1- Alterando las condiciones de polimerización se incrementa considerablemente el grado de polimeri-
- 30.

327299



zación y por lo tanto la viscosidad del 1,4-cis-poli-butadieno. Después de agregar grandes cantidades de aceite (30-50 partes en peso por 100 partes en peso de caucho) a la solución de este butadieno y ulterior elaboración según procedimientos conocidos se obtiene un producto con un "cold flow" muy reducido que se puede transportar y almacenar sin dificultades.

5. Este material sin embargo es difícil de elaborar y en especial la mezcla cruda se rocia muy mal. El traspasar, de manera que en los aparatos de polimerización se necesita un gasto adicional.

10. 2.- Mediante ajuste de la viscosidad necesaria después de la adición del aceite en una reacción independiente. Para ello se trata el polimerizado terminado, por ejemplo con catalizadores de Friedel-Krafts y co-catalizadores o según una proposición más antigua con halogenuros sulfúricos. Vease patente F 40 429 IVd/39c.

15. Se ha demostrado ahora que tanto los 20. 1,4-cis-polibutadienos puros como también los 1,4-cis-polibutadienos alargados con aceite, obtenidos según el procedimiento descrito, no se pueden estabilizar suficientemente con los estabilizadores usuales (tales como por ejemplo el 2,2'- metileno-bis) 4-metil-6-butilofenol terciario.

25. Una desventaja especial del producto es la inadecuada estabilidad para el almacenamiento y su tendencia a la degradación, especialmente a temperaturas elevadas. Esta inestabilidad es debida principalmente al 30. cambio de la viscosidad.

327299



- Se ha descubierto ahora que con ayuda de pequeñas cantidades de epóxidos se puede mejorar esencialmente la estabilidad al almacenamiento de los 1,4-cis-polibutadienos, especialmente sin embargo de los 1,4-cis-polibutadienos alar-
5. gados con aceite, apreciándose en forma especialmente ventajosa los aditivos de estos epóxidos también a temperaturas de almacenamiento y de elaboración elevadas así como bajo la acción simultanea del aire. Una forma de ejecución preferente es el empleo de epóxidos aromáticos. El empleo de los
10. epóxidos para mejorar la estabilidad de los 1,4-cis-polibutadienos durante el almacenamiento y durante el mezclado en caliente es nuevo.

- La presente invención se aplica generalmente a los polibutadienos que contienen un elevado porcentaje de
15. 1,4-adición. Generalmente es preferible que el polibutadieno contenga como mínimo 85 % de adición 1,4-cis, por ejemplo 85 -98 % o más. Estos polibutadienos se pueden preparar mediante polimerización de 1,3-butadienos con un gran número de distintos catalizadores estereoespecíficos. General-
20. mente se da preferencia al empleo de un catalizador que se ha seleccionado del grupo compuestos de (1) un catalizador que comprende un compuesto metálico orgánico de fórmula  $R_nM$ , en la cual R significa alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquil-ciclo-alquilo o cicloalquil-al-
25. quilo, H significa aluminio, mercurio, cinc, berilio, cadmio o magnesio y n es igual a la valencia del metal M y tetraie-
30. duro de titanio, (2) un catalizador que comprende un compuesto metálico orgánico de fórmula  $R_nM'$ , en la cual R significa un radical orgánico como más arriba definido, M' es aluminio, magnesio o plomo, y n es igual a la valencia del metal M', tetracloruro de titanio, (3) un catalizador que comprende

327299



- un compuesto orgánico metálico de fórmula  $R_aM''$ , en la cual R es un radical orgánico como arriba definido,  $M''$  es aluminio o magnesio y "a" es igual a la valencia del metal  $M''$ , un compuesto de fórmula  $TiX_b$ , en la cual X
5. significa cloro o bromo y b es un número entero de 2 a 4 inclusive, y yodo elemental, (4) un catalizador que comprende un compuesto metálico orgánico de fórmula  $R_xM'''$  en la cual R es un radical orgánico como más arriba definido,  $M'''$  es aluminio, galio, indio o talio y x
10. es igual a la valencia del metal  $M'''$ , un halogenuro de titanio de fórmula  $TiX_4$  en la cual X significa cloro o bromo, y un halogenuro inorgánico de fórmula  $M^{iVI}_c$ , en la cual  $M^{iV}$  es berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicona, germanio, estaño, plomo, fósforo, anti-
15. monio, arsénico y bismuto y c es un número entero de 2 a 5 inclusive y (5) un catalizador que comprende un compuesto metálico orgánico de fórmula  $R_xM'''$  en la cual R,  $M'''$  y x tienen el significado de arriba, tetraioduro de titanio y un halogenuro inorgánico de fórmula  $M^VX_d$  en la cual  $M^V$
- 20 significa aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico o bismuto, Y significa cloro o bromo y de es un número entero de 2 a 5 inclusive. El radical R de las fórmulas de arriba contiene preferentemente hasta 20 átomos de carbono inclusive, (6) un cata-
25. lizador combinación de un compuesto de cobalto y un compuesto de fórmula  $R_yXMe$ , en la cual R es un radical orgánico y significa 1 ó 2, dependiendo de la valencia Me X es un radical orgánico o un átomo de halogeno y Me es un me-
- 30 tal del segundo o tercer grupo de la tabla periodica, un metal alcalino terreo o aluminio, (7) un catalizador consistente en un metal de litio o un compuesto organico de liti•

327299



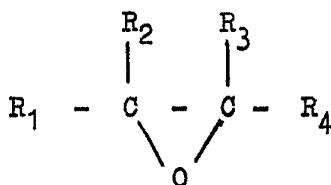
incluyendo compuestos de adición. Los siguientes son ejemplos de sistemas de catalizadores preferentes que se pueden emplear para polimerizar las 1,3-butadienos a cis-1,4-polibutadienos: Aluminio triisobutílico y tetraioduro de titanio; aluminio trietilico y tetraioduro de titanio; aluminio triisobutílico, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; aluminio trietilico, tetracloruro de titanio y tetraioduro de titanio; cinc dietílico y tetraioduro de titanio.

5.

10.

Los epóxidos adecuados, que se pueden obtener según métodos conocidos, son compuestos de fórmula general

15.



en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden significar un átomo de hidrógeno, un radical alifático con 1-24 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 5 - 24 átomos de carbono, un radical aromático y un radical aralifático con 6 - 24 átomos de carbono. Los mencionados radicales hidrocarburo pueden contener átomos de oxígeno y nitrógeno y/o de azufre.

20.

Como ejemplos sean mencionados los siguientes:

25.

óxido de estireno, diepóxido de butano, fenoxi-propileno-óxido, aniluro diglicídico, el éter diglicídico del 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano, y otros. Preferentemente se emplean aquellos epóxidos que contienen núcleos aromáticos y son solo poco volátiles con vapor de agua.

30.

327299



Estos epóxidos se agregan a los polibutadienos en cantidades de 0,1 hasta 5 % en peso, preferentemente 0,1 hasta 1,5 % en peso referido al caucho sólido. La introducción de los epóxidos en los polibutadienos se puede

5. efectuar con los medios auxiliares usuales. Un método especialmente sencillo y que conduce a una distribución óptima consiste en la adición de los epóxidos o de sus soluciones a la solución de polibutadieno después de la polimerización, por ejemplo con ayuda de un mezclador de flujo continuo. La temperatura durante la adición no es crítica y puede variarse entre  $-10^{\circ}$  y  $+150^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $+30$  hasta  $80^{\circ}\text{C}$ . Si se producen 1,4-cis-polibutadienos alargados con aceite, los epóxidos se pueden agregar después, antes o junto con el aceite alargador.

10.

15. Estos 1,4-cis-polibutadienos alargados con aceite comprenden los 1,4-cis-butadienos según lo arriba definido y un aceite alargador del caucho. El aceite alargador puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 20 hasta 120 partes, preferentemente 30 hasta 70 partes en peso por 100 partes en peso de 1,4-cis-polibutadieno.

20.

Se puede emplear cualquier aceite alargador de caucho. Especialmente adecuados son los aceites minerales aromáticos, parafínicos y nafténicos y los aceites vegetales por ejemplo aceite de linaza. Estos aceites se clasifican de acuerdo con sus constantes de densidad de viscosidad según se muestra en la tabla siguiente:

25.

<u>Constante de densidad de la viscosidad</u>	<u>Clase de aceite.</u>
0,790 - 0,819	parafínico
0,820 - 0,849	ligeramente nafténico.

30.

327299

28M



	0,850 - 0,899	nafténico
	0,900 - 0,949	ligeramente aromático
	0,950 - 0,999	aromático
	1,000 - 1,049	muy aromático
5.	>1,050	extremadamente aromático

10. Ha demostrado ser conveniente introducir el epóxido o su solución en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente empleado para la polimerización, en la solución del butadieno antes de la adición del aceite. Si para aumentar la viscosidad se emplean halogenuros de sulfuro entonces existe además la posibilidad de agregar los epóxidos antes, después o junto con los halogenuros de sulfuro a la solución de polímero.

15. Finalmente, los epóxidos se pueden agregar naturalmente en cualquier etapa del proceso de elaboración al polibutadieno o polibutadieno alargado con el aceite, por ejemplo, antes de secar mediante rociado de una dispersión acuosa del mismo sobre los gránulos de polímero según se van formando, durante el secado, etc.

20. La presencia de los epóxidos no evita el curso usual de la elaboración, es decir por ejemplo la precipitación del polímero con agua caliente y la expulsión simultánea del disolvente con vapor de agua.

25. Los estabilizadores según la presente invención se pueden incorporar asimismo en los aparatos de elaboración usuales en la industria del caucho, por ejemplo laminadores y mezcladores internos. En cualquiera de los casos se logra asimismo la mencionada mejora de la estabilidad al almacenamiento del caucho de aceite.

30. Es ventajoso emplear los epóxidos junto con los

327299



- agentes de estabilización usuales, tales como por ejemplo los estabilizadores coloradores o no coloradores y antioxidantes en las cantidades usuales, siendo estabilizadores especialmente adecuados por ejemplo el
5. 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-butilo terciario-fenol), el 4-metil-2,6-di-butilo terciario-fenol y el éter 4-hidroxí-3,5-di-butilo terciario-bencílico.

- La reducida estabilidad de los cauchos de aceite de polibutadieno se manifiesta casi exclusivamente por una disminución de la viscosidad. El aumento de la viscosidad que frecuentemente se presenta en los cauchos sólidos, también llamada ciclización, casi no se observa en los cauchos de aceite y se presenta como máximo bajo condiciones de temperatura extrema. En
10. ambos casos puede servir una medición de la viscosidad como criterio para la estabilidad que se efectúa por ejemplo en dependencia del tiempo de almacenamiento y/o de la temperatura de almacenamiento. Se ha demostrado que un método adecuado para los cauchos es la determinación
15. de la viscosidad seg. Mooney (DIN 53 523) o la dureza seg. Defo (DIN 53 514). Para determinar las propiedades de estabilidad se almacenan las pieles de caucho en armarios aclimatizados con aire en circulación con exactitud a temperaturas distintas durante periodos diferentes.
20. Las temperaturas de almacenamiento más elevadas permiten así, bajo condiciones comparables, un acortamiento práctico de los tiempos de control, ya que entre la temperatura baja y la temperatura alta no se presentan diferencias fundamentales. Se emplean temperaturas de almacenamiento
25. de 20 hasta 160°C y tiempos de almacenamiento de
- 30.



327299



dera en la cual se ha conectado un circuito de flujo y en el cual se pueden dosificar soluciones con ayuda de un mezclador de paso continuo.

5. a) La parte 1ª se mezcla con 15 partes de 3,3'-dimetil-5,5'-di-butilo terciario-6,6'-dihidroxidifenil-metano en 150 partes de tolueno. Después se aumenta la viscosidad del polibutadieno mediante adición y mezclado de 18 partes de dicloruro de disulfuro, disueltas en 500 partes de tolueno. Después de 5 minutos se dosifican en la mezcla 37,5 partes de un aceite altamente aromatizado por 100 partes de polibutadieno, en una segunda caldera con agitadores se expulsa el disolvente mediante la introducción de la solución en agua caliente, y entonces se seca el caucho de aceite.
10. b) La parte 2ª se trata como la 1ª. Pero antes de la adición del aceite se introducen a través del mezclador de paso continuo 15 partes del éter diglicídico del 4,4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano, disueltas en 100 partes de tolueno.
15. c) La parte 3ª se trata igual como la parte 1ª. Aquí, sin embargo, se dosifican mediante el mezclador de paso continuo, y después de la adición del aceite, 30 partes del éter diglicídico del 4,4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano, disueltas en 200 partes de tolueno.
20. d) La parte 4ª se trata igual como la parte 1ª. Aquí sin embargo se mezclan, después del secado en el laminador, en el caucho de aceite terminado 0,5 partes del éter diglicídico del 4,4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano por 100 partes de caucho.
- 25.
- 30.

327299



Comprobación de la estabilidad: Medición Mooney después de almacenar en aire caliente a 140°C.

	tiempo de almacenamiento(h)	Ejemplos			
		1a	1b	1c	1d
5.	0	40	41	39	40
	0.5	20	42	38	37
	1.0	15	40	39	34
	1.5	ya no se puede medir	38	36	28
	2.0	-	36	34	24
10.	2.5	-	36	31	16
	3.0	-	32	38	ya no se puede medir
	3.5	-	28	25	-
	4.0	-	28	23	-

15. Comprobación de la estabilidad: Medición Mooney después de almacenar en aire caliente a 70°C.

	Tiempos de almacenamiento(d)	Ejemplos			
		1a	1b	1c	1d
	0	40	41	38	40
	1	18	40	40	40
20.	3	26	40	40	37
	4	24	41	39	35
	7	17	41	37	32
	14	ya no se puede medir	39	36	28

25. Ejemplo 2

9.000 partes de butadieno se polimerizan con 120000 partes de benceno con una combinación de un compuesto cobaltoso y un cloruro alquílico de aluminio. Las variables de la polimerización se gradúan de manera que el polibutadie-



327299

no obtenido tenga una viscosidad seg. Mooney (ML-4'(100°C) de 100 a 110. Después de la polimerización se desactiva el catalizador con 200 partes de metanol y la solución polimera se trata con 90 partes de 2,6-dibutilo terciario-4-metilfenol. El rendimiento en 1,4-cis-butadieno asciende, después expulsar el butadieno sin reaccionar, al 96 %. La solución polimera se divide en tres partes iguales.

9=

a) La parte 1ª se trata como descrito en el ejemplo 1 con 37,5 partes de un aceite altamente aromático por 100 partes de polibutadieno y se elabora.

b) La parte 2ª se trata primeramente con 37,5 partes de un aceite aromático por 100 partes de caucho sólido como descrito en el 1. A continuación se agregan 15 partes de óxido de 4-butilo terciario-fenoxi-propileno disueltas en 150 partes de benceno. Después se elabora en la forma usual.

c) La parte 3ª se mezcla como la parte 1ª con aceite, se precipita y se seca. En el laminador se introducen en el caucho de aceite en bruto 15 partes de óxido fenoxi propilénico.

Comprobación de la estabilidad: Medición Mooney después de almacenar en aire caliente a 140°C.

	Tiempos de almacenamiento (h)	Ejemplos		
		2a	2b	2c
25.	0	42	43	41
	0.5	26	42	38
	1.0	16	37	34
	1.5	16	34	29
	2.0	ya no se puede medir	30	24
30.	2.5	-	28	18
	3.0	-	22	16
	3.5	-	18	ya no se puede medir.
	4.0	-	18	-

327299



Ejemplo 3

- 9000 partes de butadieno se polimerizan al 96% en 9000 partes de tolueno con un sistema de catalizador compuesto de un compuesto de titanio iodoso y un alquilo de aluminio. Las condiciones de polimerización se seleccionan de manera que la viscosidad seg. Mooney del 1,4-cis-polibutadieno ML-4 (100°C) sea de 40. El catalizador se desactiva mediante 90 partes de dicloruro etílico de aluminio. Después de haberse expulsado todo el monomero residual se divide la solución en tres partes iguales y cada parte se introduce en el aparato según el ejemplo la.
- 5.
- 10.
- a) El primer tercio se trata con 4 partes de cloruro tionílico, disueltas en 100 partes de tolueno. Este se desactiva después de 30 minutos con 100 partes de metanol. A continuación se introducen y agitan 37,5 partes de un aceite aromático por 100 partes de polibutadieno y se elabora como descrito.
- 15.
- b) El segundo tercio se trata como el primer tercio pero antes de la elaboración se agregan, a través del mezclador de flujo continuo, 15 partes de diglicidil-aniluro disueltas en 100 partes de tolueno. A continuación se elabora como descrito.
- 20.
- c) El último tercio se trata asimismo igual que el primer tercio pero los grumos formados por precipitación del polibutadieno con agua caliente se tratan con una dispersión de 30 partes de óxido de fenoxipropileno. Después se efectúa el secado como de costumbre.
- 25.

327299



Comprobación de la estabilidad: Medición Mooney después de almacenar en aire caliente a 140°C.

		Ejemplos		
Tiempo de almacenamiento (h)		3a	3b	3c
5.	0	41	39	40
	0.5	18	40	39
	1.0	ya no se puede medir.	37	34
	1.5		35	29
	2.0		32	23
10.	2.5		31	19
	3.0		27	14
	3.5		20	ya no se puede medir
	4.0		15	

15. Ejemplo 4

Como descrito en el ejemplo 1, se prepara una solución de 1,4-cis-polibutadieno y mediante selección adecuada de las condiciones de polimerización se gradua esta solución a una viscosidad seg. Mooney o ML-4 (100°) = 45. La polimerización se termina según se describe en el ejemplo 1 y se estabiliza con 0,5 % de 3,3-di-metil-5,5-dibutilo terciario-6,6-dihidroxi-difenilmetano basado en el peso del polimero sólido.

25. La solución así obtenida se divide en dos partes. La primera parte (I) se deja sin tratar y a la segunda parte (II) se le agregan 0,4 % en peso de éter diglicídico del bis-fenol A basado en el peso del polimero sólido.

30. Ambas soluciones se elaboran como en el ejemplo 1.

327299



Comprobación de la estabilidad: Medición Mooney después de almacenar en aire caliente a 140° C.

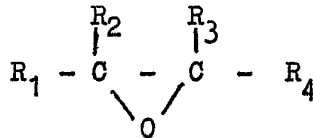
Tiempo de almacenamiento (h)	I	II
5. 0	45	45
0,5	39	45
1	35	44
1,5	30	43
2,0	27	43
10. 2,5	20	41
3,0	19	42
3,5	20	42
4,0	20	44
5	21	43
15. 6	23	43

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 28 de mayo de 1.965, nº F.46. 174 IVd/39b, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de 1,4-cis-polibutadienos estabilizados; caracterizándose por lo siguiente:

327299

1.- Procedimiento para la obtención de 1,4-cis-polibutadienos estabilizados caracterizado porque a la solución de los 1,4-cis-polibutadienos en un disolvente orgánico, se le agregan 0,5 hasta 5 % en peso, basado sobre el 1,4-cis-polibutadieno, de un epóxido de fórmula



28 MAY.



en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan un átomo de hidrógeno, un radical alifático con 1 hasta 24 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 5 hasta 24 átomos de carbono, un radical aromático y un radical aralifático con 6 hasta 24 átomos de carbono y un aceite alargador del caucho y dicho 1,4-cis-polibutadieno se recupera de la mencionada solución.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 1,4-cis-polibutadieno sólido, que contiene un aceite alargador del caucho, se mezcla con el epóxido arriba especificado.

3.- Procedimiento para la obtención de 1,4-cis-polibutadienos estabilizados; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAY. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
 P. p. Firmado: E. Hernández Ruiz