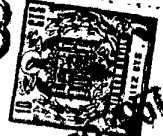


PATENTE DE INVENCIÓN

344588



Case 31-A.

344588

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLÍMEROS RAMIFICADOS
DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad
norteamericana, residente en : Akron 17,
OHIO, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con nuevos
polímeros ramificados y con un procedimiento de pro-
ducción de los mismos.

Los polímeros de monómeros de vinilide-
5. no, plásticos y/o análogos al caucho, son con fre-

344588

- 2 -



- cuencia difíciles de fabricar en formas útiles y en productos comercialmente prácticos, o bien resultan deficientes en cuanto a las propiedades físicas deseadas para tales formas o productos. Tales polímeros incluyen al poliestireno, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de isobutileno-isopreno (por ejemplo, caucho butílico) polímeros y copolímeros de butadieno (por ejemplo, BR, SBR, ABR, NBR), polímeros y copolímeros de isopreno (por ejemplo, IR, ISR, AIR, NIR, BIR, BISR), polímeros y copolímeros de cloropreno (por ejemplo, CR, CIR, CBR), y cauchos naturales. Los denominados estereo-cauchos han sido de gran interés en los años recientes, pero las propiedades de la mayor parte de estos nuevos cauchos sintéticos no han sido completamente satisfactorias para todos los usos, como lo corrobora la difundida práctica de mezclar tales cauchos con caucho natural o emulsión SBR.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los estereo-cauchos son producidos por polimerización de un butadieno-1,3 por medio de un catalizador a base de litio o un catalizador de coordinación. Los preferidos polímeros de naturaleza análoga a la del caucho, lineales, de monómeros de vinilideno, se preparan mediante polimerización de una diolefina conjugada por medio de un catalizador a base de litio en ausencia del habitual activador tipo
- 25.
- 30.

344588 - 3 -



- éter, aire y humedad; por la misma técnica se producen copolímeros de butadieno e isopreno o de una u otra o ambas diolefinas con estireno o metil-estireno. Tales polímeros y métodos de producción de los
5. mismos se describen en las memorias de las patentes británicas números 814.676; 826,918; 813.198; 817.693; 817.695; 972.258 y 994.726; las descripciones de estas patentes se incorporan aquí como referencia. Tales polímeros lineales de naturaleza análoga al caucho se caracterizan por un elevado contenido 1,4 (85-
10. 95% del polímero derivado de butadieno o isopreno), una elevada linealidad y una estrecha distribución de pesos moleculares. Los vulcanizados de tales polímeros se caracterizan por unas excelentes propiedades físicas, incluyendo una elevada resiliencia,
15. baja histéresis, excelente resistencia a la abrasión, bajas temperaturas de flujo y excelentes flexibilidad y retención de otras buenas propiedades físicas a temperaturas extremadamente bajas, típicas del Artico en
20. invierno, todo ello en comparación con los polimerizados en emulsión standards, tales como el SBR comercial. Sin embargo, estos polímeros de litio son más difíciles de tratar en equipo standard para caucho, tales como mezcladoras Banbury, molinos y tubadoras,
25. en comparación con el caucho natural y el SBR, de manera que ordinariamente se mezclan con caucho natural y/o SBR para uso comercial. Algunos de tales polímeros producidos por catalizadores de litio poseen también indeseables propiedades de flujo en
30. frío.

344588 - 4 -



5. Los polímeros semejantes al caucho se producen también mediante polimerización de butadieno y/o isopreno con el uso de catalizadores de coordinación, especialmente catalizadores del tipo Ziegler, como se describe, por ejemplo, en la patente británica número 827.365, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

10. Un objeto de la presente invención es el de vencer las desventajas de tales polímeros de monómeros de vinilideno, proporcionar nuevos polímeros ramificados de elevado peso molecular, dotados de propiedades inesperadamente perfeccionadas, y proporcionar un procedimiento de producción de los nuevos polímeros.

15. De acuerdo con la invención, se reacciona un polímero de peso molecular relativamente bajo, de un monómero de vinilideno, en presencia de una base muy fuerte, con un compuesto orgánico alifático o cicloalifático, que contenga, por lo menos, un átomo de halógeno reactivo. El halógeno puede ser flúor, cloro, bromo y/o yodo, siendo preferido el cloro y/o el bromo. El halógeno (o halógenos) se fijan a un solo átomo de carbono o bien se fijan dos o más halógenos a átomos de carbono adyacentes o a átomos de carbono espaciados entre sí por dos o más carbonos en una sola molécula. El átomo de carbono al que se fija el halógeno (o halógenos) puede fijarse a su vez a uno o más átomos de hidrógeno o a uno o más radicales hidrocarburos, puede enlazarse mediante enlaces dobles a oxígeno o azufre (como en el grupo carbonilo
- 20.
- 25.
- 30.

344588 - 5 -



- o tiocarbonilo) o bien puede unirse mediante enlaces dobles o triples a otro átomo de carbono. El compuesto que contiene halógeno puede ser de peso molecular bajo (por ejemplo, tetracloruro de carbono o fosgeneo) o un compuesto ^{de} elevado peso molecular (por ejemplo, neopreno). Otros ejemplos, son el tetrabromuro de carbono, tetrayoduro de carbono, bromoclorodiyodometano, cloroformo, bromoformo, yodoformo, bromodichlorofluormetano, triclorofluormetano, dicloruro de metileno, bromuro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, hexacloroetano, tricloroetileno, dibromuro de etileno, bromuro de propilo, cloruro de isopropilo, 1-yodopropano, cloruro de formilo, yoduro de formilo, bromuro de acetilo, cloruro sec-butílico, cloruro ter-butílico, bromuro ter-amílico, cloruro tt-octílico, 1,5-dicloropentano y 1,5-dibromopentano.
- La base fuerte usada en el procedimiento de la invención es una base de la fuerza del litio, sodio o potasio; sus hidruros; sus derivados hidrocarburos y sus alcóxidos. Preferiblemente, la base fuerte será soluble en un disolvente hidrocarburo, tal como pentano, hexano, benceno o disolventes similares, útiles para formar una solución o cemento del polímero de un monómero de vinilideno a reaccionar, de acuerdo con la invención. Cualesquiera de los comunes alquil-litios o aril-litios o catalizadores de polimerización de hidrocarburos de poli-litio mostrados en las patentes británicas números 813.198 y 817.693, son útiles y preferidos. De los alcóxidos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344588



- metálicos alcalinos, el butóxido de ter-litio es el preferido, debido a su solubilidad. Los metales alcalinos, sus amidas y compuestos de sodio y potasio pueden usarse con ciertas dificultades debido a su
5. relativa falta de solubilidad en los disolventes hidrocarburos preferidos para su uso como medios de reacción en el procedimiento de la invención.
- La base fuerte usada en la invención, puede ser también un polímero denominado "vivo" de un monómero de vinilideno. Tal polímero contiene, por lo menos, un metal alcalino terminal y el polímero se prepara típicamente por polimerización de uno o más monómeros de vinilideno por medio de un metal alcalino o de un derivado orgánico del mismo. Tal polímero
10. vivo contiene, por lo menos, un átomo terminal de litio, sodio, potasio, rubidio o cesio por molécula. El metal alcalino preferido es el litio, tal como se encuentra presente en polímeros vivos formados por polimerizaciones del tipo del litio, ejemplificadas
15. por las descripciones del primer grupo de patentes británicas anteriormente identificadas. Las polimerizaciones del tipo del litio tienden también a producir polímeros que poseen mayores contenidos en polímeros vivos respecto a los que pueden producirse fácilmente mediante el uso de catalizadores de polimerización de sodio o potasio. Si no se requiere o desea un polímero vivo para su reacción, de acuerdo con
20. la invención, el convencional polímero "muerto" resulta de la neutralización de un polímero vivo mediante
25. reacción con una sustancia ácida, agua, un alcohol,
- 30.

- 7 -
344588



29 ABO

una amina, un "agente paralizador", un antioxidante o estabilizador polímero, como es sabido en el arte de los cauchos sintéticos.

- Los polímeros de monómeros de vinilideno incluyen la amplia clase anteriormente indicada. Una clase preferida es la de los polímeros de monómeros que han sido usados para producir los cauchos sintéticos dienos conocidos en el arte. Los monómeros preferidos son los dienos conjugados que contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y preferiblemente de 4 a 8. Ejemplos de estos compuestos incluyen a los siguientes:
5. 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 10. 1,3-pentadieno (piperileno), 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno,
 15. 2-etil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-n-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno,
 20. 2,3-di-n-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno y similares. También pueden emplearse dienos conjugados que contengan sustituyentes halógeno y alcoxilo a lo largo de la cadena, tales como cloropreno, fluoropreno, 2-metoxi-1,3-butadieno,
 25. 2-etoxi-3-etil-1,3-butadieno y 2-etoxi-3-metil-1,3-hexadieno. Los dienos conjugados pueden polimerizarse solos o en mezcla unos con otros para formar copolímeros o copolímeros en bloque. Estos últimos pueden prepararse a partir de dos o más dienos
 30. conjugados cargando un compuesto inicialmente, dejando

344588



que polimerice y añadiendo luego un segundo dieno conjugado y dejando que polimerice. Es preferible emplear diolefinas conjugadas, siendo los monómeros preferidos el butadieno, isopreno y piperileno.

5. Además de los dienos conjugados, pueden emplearse otros monómeros que contengan un grupo :
 $\text{CH}_2=\text{C} <$ tales como los compuestos aromáticos vinil-sustituídos. Los compuestos aromáticos vinil-sustituídos incluyen: estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y derivados alquilos, cicloalquilos, arilos, alcarilos, aralquilos, alcóxilos, arilóxilos y dialquilaminos de los mismos, en los que el número total de átomos de carbono en los sustituyentes combinados generalmente no es superior a 12. Ejemplos de estos
10. monómeros aromáticos incluyen: 3-metilestireno (3-viniltolueno); 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;
15. 3,5-difenilestireno; 2,4,6-tri-terc-butilestireno; 2,3,4,5-tetrametilestireno; 4-(4-fenil-n-butil)estireno; 3-(4-n-hexilfenil)estireno; 4-metoxiestireno; 3,5-difenoxiestireno; 3-dicosiestireno; 2,6-dimetil-4-hexoxiestireno; 4-dimetilaminoestireno; 3,5-dietilaminoestireno; 4-metoxi-6-di-n-propilaminoestireno;
20. 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno; 3-etil-1-vinilnaftaleno; 6-isopropil-1-vinilnaftaleno; 2,4-di-isopropil-1-vinilnaftaleno; 3,6-di-p-tolil-1-vinilnaftaleno; 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno; 4,5-dietil-8-octil-1-vinilnaftaleno;
25. 3,4,5,6-tetrametil-1-vinilnaftaleno; 3,6-di-n-
- 30.

344588



- hexil-1-vinilnaftaleno; 8-fenil-1-vinilnaftaleno; 5-(2,4,6-trimetilfenil)-1-vinilnaftaleno; 3,6-dietil-2-vinilnaftaleno; 7-dodecil-2-vinilnaftaleno; 4-n-propil-5-n-butil-2-vinilnaftaleno; 6-bencil-2-vinilnaftaleno; 3-metil-5,6-dietil-8-n-propil-2-vinilnaftaleno; 4-o-tolil-2-vinilnaftaleno; 5-(3-fenil-n-propil)-2-vinilnaftaleno; 4-metoxi-1-vinilnaftaleno; 6-fenoxi-1-vinilnaftaleno; 3,6-dimetilamino-1-vinilnaftaleno; 7-dihexoxi-2-vinilnaftaleno, etc. Estos compuestos aromáticos vinil-sustituídos pueden emplearse para formar homopolímeros o copolímeros, incluyendo copolímeros en bloques, entre sí o con dienos conjugados. Los polímeros preferidos para su uso en la invención contienen alguna insaturación etilénica. Con frecuencia, los polímeros usados en la invención son líquidos (que tienen pesos moleculares de 1.000 a 30.000) o cauchos blandos (que tienen pesos moleculares medios de hasta 300.000 aproximadamente), pero se obtienen útiles resultados con polímeros de superiores pesos moleculares (tan elevados como de 2.000.000 aproximadamente).

- El procedimiento de la invención incluye reacciones de uno o más de tales polímeros, cualquiera de los cuales puede ser vivo, con uno o más de los compuestos que contienen halógeno, en presencia de una base fuerte. El procedimiento de la invención se lleva a cabo a cualquier temperatura a la que se produzca una apreciable reacción, generalmente del orden de -75 a 275°C y preferiblemente de 0 a 150°C . La reacción puede efectuarse bajo presión reducida,

344588¹⁰



- presión atmosférica o presiones superatmosféricas. Especialmente cuando la reacción se realiza en un disolvente volátil o mezcla de disolventes que contenga una fracción volátil, son convenientes las presiones superatmosféricas para permitir el uso de temperaturas de reacción superiores a aquéllas a las que la reacción quedaría confinada a presión atmosférica.
5. Las temperaturas de reacción requeridas para el uso de un polímero vivo como base fuerte única (o de alguna otra de tales bases menos reactiva, por ejemplo, que el n-butil-litio) son en general superiores, dentro de los valores antes indicados, que las temperaturas requeridas para el uso de los preferidos alquil-litios inferiores, especialmente cuando el compuesto que contiene halógeno incluye sólo un átomo de halógeno por molécula o bien contiene flúor como único halógeno. En la reacción de la invención se utiliza normalmente suficiente base fuerte para proporcionar de 0,1 a 1,0 equivalente de metal alcalino por átomos de halógeno contenido en el compuesto que lo incluye.
10. Los mecanismos mediante los cuales la reacción de la invención incrementa los pesos moleculares de los polímeros son desconocidos, pero pueden implicar formación de compuestos de carbono divalentes a partir de los compuestos que contienen halógenos, como intermedios.
15. Los compuestos que contienen halógenos, como intermedios.
20. Los compuestos que contienen halógenos, como intermedios.
25. Los compuestos que contienen halógenos, como intermedios.

Los nuevos polímeros producidos mediante la invención se caracterizan por unas excelentes propiedades de tratamiento en comparación con polímeros que no han sido reaccionados, de acuerdo con la in-

30.

344588



- vención, o en comparación con polímeros similares que tienen pesos moleculares comparables a los de los nuevos polímeros. Estos, cuando son análogos al caucho, se comportan en los molinos de caucho, mezcladoras
5. Banbury y extrusionadores tan satisfactoriamente como los polímeros en emulsión de los tipos SBR convencionales. Los nuevos polímeros de consistencia análoga al caucho se utilizan fácilmente en compuestos de caucho prácticos, sin mezcla de caucho natural o SBR convencional, aunque tales otros cauchos pueden mezclarse con los nuevos polímeros, si se desea.
- 10.

- Los nuevos polímeros tienen superiores pesos moleculares medios, normalmente del 20% a varios centenares por ciento, respecto al peso molecular medio del polímero, antes de la reacción según la invención. Estos nuevos polímeros son ordinariamente mucho menos lineales que los polímeros iniciales y con frecuencia están altamente ramificados. Dichos polímeros son sólidos con reducida (o nula) tendencia al flujo en
15. frío y no presentan problemas de envasado o transporte. Los nuevos polímeros de consistencia similar al caucho pueden extenderse considerablemente con aceite (como con 37,5 partes de aceite por 100 partes de polímero), sin el inconveniente flujo en frío y sin
20. pérdida de las buenas propiedades de tratamiento de los nuevos polímeros sin extender.
- 25.

- Los nuevos polímeros de caucho proporcionan vulcanizados que poseen módulos superiores a los vulcanizados comparables de polímeros análogos del arte anterior. Esta propiedad acentúa el valor de los nue-
- 30.

29 AGO. 1951

- vos polímeros para muchos usos industriales y especialmente en composiciones para bandas de rodamiento y armazones de neumáticos. También permite el uso de superiores niveles de aceites extensores, permitiendo
5. el empleo de composiciones de caucho más económicas, proporcionando propiedades iguales o mejores que las correspondientes a composiciones producidas a partir de polímeros comparables del arte anterior. Los vulcanizados de los nuevos polímeros producidos a partir
10. de los cauchos estereo-sintéticos poseen también, sorprendentemente, la elevada resiliencia, elevada eficiencia, baja temperatura de flujo, elevado módulo dinámico y bajas propiedades de fricción interna que caracterizan a los polímeros iniciales y por consiguiente son muy superiores en estos aspectos a los
15. vulcanizados de polímeros en emulsión convencionales.

- El procedimiento de la invención incrementa los pesos moleculares de los polímeros y reduce la linealidad, produciendo ramificación y enlace transversal; puede utilizarse, si se desea enlazar transversalmente un polímero hasta una fase en la que el
20. nuevo polímero exhibe propiedades de vulcanizado. Tales nuevos "vulcanizados" son ventajosos porque los enlaces transversales de sus estructuras no implican enlaces de azufre u oxígeno, sino enlaces
25. transversales de carbono a carbono.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los cuales las partes se expresan en peso, salvo indicación en contrario.



344588

EJEMPLO 1 -

- Se emplearon cinco botellas de vidrio para bebidas como recipientes de reacción a presión. En cada botella se cargaron 200 ml de una solución hexánica que contenía 30 g de butadieno-1,3. A cada botella se añadieron 4,0 ml de una solución de n-butil-litio en hexano que contenía 0,005 g de litio unido a carbono, por ml de solución. Cada botella fue herméticamente sellada y colocada durante dos horas en un baño de agua de polimerización mantenido a 50°C, agitándose el contenido de cada botella mediante movimiento de las mismas en el baño, de manera convencional. Se retiraron las botellas del baño mantenido a 50°C y se le añadieron cantidades variables de una solución de hexano que contenía 0,002 g de tetracloruro de carbono por ml de solución. Luego se colocaron las botellas en un baño de agua mantenido a 70°C y se movieron en aquél de manera convencional durante 16 horas, para permitir la reacción entre el polímero vivo y el tetracloruro de carbono. Se coaguló el contenido de cada botella en metanol, se separó y secó el polímero de caucho en cada caso y se efectuaron sobre cada polímero mediciones de plasticidad Williams. Los resultados se mostraron en la Tabla 1.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

344588^{.14 -}

T A B L A 1.

Polímero	Ml de solución CCl ₄	* PLASTICIDAD WILLIAMS			
		Altura en mm después de 3 minutos	Altura en mm después de 7,5 minutos	1,0 minutos Recuperación después de 7,5 minutos carga	
5.					
	1A	0	2,97	2,50	0,01
	1B	0,4	3,26	2,76	0,36
	1C	0,8	3,71	3,25	0,48
10.	1D	1,2	4,00	3,43	0,84
	1E	1,6	5,07	4,33	2,27

La Tabla 1 muestra que al incrementarse el tetracloruro de carbono los polímeros resultantes ofrecían unos crecientes valores de plasticidad Williams y unos valores de recuperación marcadamente crecientes, indicando que los pesos moleculares de los productos incrementaban sustancialmente, en comparación con el polímero inicial.

* De acuerdo con la Designación ASTM: D 926-56, publicada en Standards ASTM sobre Productos de Caucho, páginas 472-474 (1957), con la excepción de que los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), no se empleó ningún talco y los valores sobre recuperación son mediciones efectivas en mm.

EJEMPLO 2 -

Se cargó un autoclave de una capacidad aproximada de 1,9 litros, con 1322 g de una solución de hexano que contenía un 25 % de butadieno-1,3. Se agitó

344588



- la solución en el autoclave y luego se retiraron dos muestras de 100 ml (un total de 122 g) para la determinación de impurezas reactivas con butil-litio. Se observó que el nivel de impurezas para el reactor que
5. contenía los 1.200 g de solución de butadieno-hexano correspondía a 0,852 milimoles de butil-litio. Seguidamente se añadieron al autoclave 58,6 ml de una solución de n-butil-litio en hexano, que contenía 0,073 milimoles de butil-litio por ml de solución, proporcionando 3,426 milimoles de butil-litio para polimerizar los 300 g de butadieno en el autoclave, además de 0,852 milimoles necesarios para neutralizar las impurezas. La temperatura de reacción se mantuvo aproximadamente entre 40 y 70°C durante 3 horas, en cuyo tiempo se había producido aproximadamente un 100% de conversión del butadieno en polibutadieno, indicado por el hecho de que la solución de reacción contenía un 25% total de sólidos. Se retiró del autoclave una muestra de control de solución polímera (25% de la
10. mezcla de reacción) y se coaguló en metanol. Luego se añadieron al autoclave, con intervalos de 15 minutos, cuatro incrementos de una solución de hexano que contenía 0,05 milimoles de tetracloruro de carbono por ml de solución y se retiró una muestra de la mezcla de
15. reacción del autoclave inmediatamente antes de cada adición del compuesto que contenía cloro. Un primer incremento de los mencionados, de 3,2 ml, se añadió inmediatamente después de retirar la muestra del 25% (muestra de control) y varió entonces la temperatura
20. de reacción de 63 a 42°C. Luego se tomó una segunda
- 25.
- 30.



344588

- muestra que se coaguló como anteriormente y se añadió un segundo incremento de 2,76 ml de la solución de cloruro a la restante mezcla de reacción (64,6% de la original). Se tomó una tercera muestra que se coaguló como anteriormente y se añadió un tercer incremento de 1,90 ml de la solución de cloruro a la restante mezcla de reacción (44,5% de la original). Se tomó una cuarta muestra que se coaguló como anteriormente y se añadió el cuarto incremento (1,05 ml de la solución de cloruro) a la restante mezcla de reacción (24,4% de la original). La temperatura de reacción varió entre 52 y 57°C después de la adición del segundo incremento de cloruro y se mantuvo durante toda la noche esta misma temperatura de reacción por espacio de 15 horas adicionales. La restante mezcla de reacción se tomó como quinta muestra, que se coaguló en metanol como anteriormente. La tabla 2 ilustra las propiedades de las cinco muestras.

T A B L A 2. PLASTICIDAD WILLIAMS a 23°C

* Polímero	Viscosidad de la solución diluida	Valor Mooney (ML/4/100°C)	Altura en mm después de 3 minutos	1 minuto recuperación después de 3 minutos bajo carga
2A	1,61	13	1,97	0,11
2B	1,88	***	2,54	0,41
2C	2,20	46	3,78	0,88
2D	2,69	69	4,83	3,12
2E	2,55	95	5,57	3,50

* Ninguna de las muestras contenía gel.

*** No determinado.

344588 29 AGO 1964



EJEMPLO 3 -

Se polimerizó butadieno por el procedimiento del ejemplo 2. Se observó que el nivel de impurezas del reactor y contenido (1.190 g) era equivalente a 1,134 milimoles de butil-litio. Se añadió al autoclave un total de 2,9 ml de una solución 1,57 molar (en hexano) de n-butil-litio, proporcionando 3,419 milimoles de catalizador para polimerización. Después de poco menos de 3 horas a una temperatura de reacción de 46 a 57°C, la solución de reacción contenía un 25% total de sólidos, indicando un 100% de conversión a polibutadieno. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se añadieron a la misma incrementos de tetracloruro de carbono, con intervalos de 30 minutos. Los datos se muestran en la Tabla 3.

T A B L A 3.

Muestra de Polímero	Tiempo (horas)	Gramos de muestra de solución polímera retirada	Porcentaje de mezcla de reacción dejada	ml de solución 0,05 molar de cloruro añadidos
3A	0	250	79,0	0
3B	0 - 0,5	236	59,2	7,55
3C	0,5 - 1,0	224	40,3	4,50
3D	1,0 - 2,5	240	20,2	1,73
3E	2,5 - 17	240	-	0,87

Cada muestra de solución polímera fue coagulada en metanol y se secó el polímero sólido. Se obtuvieron curvas de distribución de pesos moleculares

344588-



- para las cinco muestras de polímeros. La curva de distribución de pesos moleculares para el control, Muestra 3A, mostró un destacado máximo, indicando que casi la totalidad del material tenía pesos moleculares comprendidos entre 75.000 y 250.000 aproximadamente, produciéndose el máximo a 115.000 aproximadamente. El máximo en la curva de distribución de pesos moleculares para la Muestra 3B se produjo a 120.000 aproximadamente, pero la curva mostró una mayor cantidad de polímero de peso molecular relativamente elevado, del orden de 200.000 a 800.000 aproximadamente. El máximo de la curva de distribución de pesos moleculares para la Muestra 3C se produjo a 200000 aproximadamente, presentando una cantidad apreciable de polímero un valor de peso molecular de 500.000 a 1.000.000 aproximadamente. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares para la Muestra 3D no fue muy diferente de la correspondiente a la curva para la Muestra 3C, con la excepción de que el máximo en el peso molecular de 220.000 aproximadamente era superior, mostrando así que el peso molecular medio de la Muestra 3D era superior al de la Muestra 3C. La curva de distribución de pesos moleculares para la Muestra 3E contenía de nuevo el máximo a 220.000 aproximadamente, pero la curva era más amplia, mostrando mayores cantidades de polímero en el nivel de pesos moleculares de 500.000 a 1.500.000 aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 4 -

30. Se preparó en un autoclave de 189 litros un copolímero de composición sustancialmente constante

344588



- de butadieno y estireno, conteniendo aproximadamente un 18% de estireno, por el procedimiento de la patente británica nº 994.726, usando n-butil-litio como catalizador de polimerización y hexano como disolvente.
5. El valor Mooney (ML/4/100°C) del copolímero (Muestra 4A) era de 16. Se preparó en solución en hexano suficiente tetracloruro de carbono para proporcionar un átomo de cloro por cada átomo de litio añadido en el catalizador de polimerización de butil-litio y se añadió a la solución copolímera contenida en el autoclave en cinco incrementos, un tercio como primer incremento, seguido de cuatro incrementos de un sexto aproximadamente cada uno, de la solución de cloruro. La temperatura de reacción durante la adición de los incrementos de solución de cloruro y hasta el completamiento de la reacción, fue del orden de 60 a 72°C. La mezcla de reacción fue agitada durante una hora después de la adición del primer incremento mencionado, retirándose luego del autoclave una porción constitutiva de la Muestra 4B, que se coaguló en metanol y se secó; el valor Mooney (ML/4/100°C) de 4B era de 38. Luego se añadió el segundo incremento de la solución de cloruro, se agitó la mezcla de reacción durante otra hora y se retiró una porción constitutiva de la Muestra 4C; el valor Mooney (ML/4/100°C) de 4C era de 43. Seguidamente se agregó el tercer incremento de la mezcla de cloruro, se agitó la mezcla de reacción durante una hora adicional y se retiró una porción constitutiva de la Muestra 4D, cuyo valor Mooney (M/4/100°C) era de 54. Se añadió el cuarto incremento de la solución
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344588



- de cloruro, se agitó la mezcla de reacción durante 70 minutos y se retiró una porción constitutiva de la Muestra 4E, cuyo valor Mooney (ML/4/100°C) era de 65. Seguidamente se añadió el quinto y último incremento de la solución de cloruro, se agitó la mezcla de reacción durante una hora y se retiró una porción constitutiva de la Muestra 4F, cuyo valor Mooney (ML/4/100°C) era de 77. La curva de distribución de pesos moleculares de la Muestra 4A (el control) mostró un máximo a un peso molecular de 125.000 y sólo una pequeña cantidad de material en el nivel de peso molecular de 250.000 a 500.000. Sin embargo, la curva de distribución de pesos moleculares de la Muestra 4F era mucho más amplia, con un máximo en un peso molecular de 140.000 aproximadamente, presentando una considerable porción de polímero un peso molecular del orden de 250.000 a 3.000.000 aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5 -

- Se repitió substancialmente el ejemplo 4 para producir un copolímero, de composición sustancialmente constante, de butadieno y estireno, que contenía también un 18% aproximadamente de estireno. Después de la adición de los tres primeros incrementos, de los cuatro previstos, de solución de tetracloruro de carbono (en hexano), calculados de modo que proporcionasen un átomo de cloro por cada átomo de litio en el catalizador de polimerización de butil-litio, una porción de la mezcla de reacción proporcionó la muestra 5B, con un valor Mooney (ML/4/100°C) de 76, considerado suficientemente alto para la evalua-
- 20.
- 25.
- 30.

344588

29 AGO.



- ción del polímero. La Muestra 5A, el copolímero de control que no había reaccionado con la solución de cloruro, proporcionó una curva de distribución de pesos moleculares similar a la curva de la Muestra 4A, con la excepción de que el máximo se produjo a un peso molecular de 140.000. La curva de distribución de pesos moleculares de la Muestra 5B era amplia, similar a la curva de la Muestra 4F, con la excepción de que el máximo era ligeramente superior; de nuevo, había una considerable porción de polímero en el nivel de pesos moleculares de 250.000 a 3.000.000 aproximadamente.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6 -

- Se ensayaron como polímeros crudos la Muestra 4F del ejemplo 4 y la Muestra 5B del ejemplo 5, extendidas con 37,5 partes, por 100 partes de polímero, de un aceite extensor aromático comercial y en una composición para banda de rodamiento de neumático que contenía 70 partes, por 100 partes de polímero, de negro de horno de superabrasión intermedio y proporciones convencionales de óxido de cinc, ácido esteárico, antioxidante, aceite de tratamiento, azufre y acelerador del tipo de sulfenamida. Las composiciones para las bandas de rodamiento contenían las mismas cantidades totales de aceite extensor, añadidas para extender el polímero antes de su composición o sólo durante la composición. Los valores Mooney se indican en la Tabla 6A.
- 15.
- 20.
- 25.

344588

T A B L A 6A



ML/4/100°C.

	Polímero	Composición para banda de rodamiento
5.	Muestra 4F (sin extender)	77 64
	Muestra 4F (extendida con aceite)	33 54
	Muestra 5B (sin extender)	76 64
10.	Muestra 5B (extendida con aceite)	34 60

Los valores sobre plasticidad Williams para los polímeros mostrados en la Tabla 6A se comparan en la Tabla 6B con valores análogos para el control M, un copolímero de butadieno-estireno de composición sustancialmente constante, que contiene un 18% de estireno, preparada de acuerdo con la patente británica N^o 994.726 y comparable a las Muestras 4A y 5A, a excepción de su superior peso molecular (50 ML/4/100°C); y el control N, análogamente comparable a las Muestras 4A y 5A, a excepción de un peso molecular mucho mayor (75 ML/4/100°C) y el hecho de que fue extendido con aceite, con 37,5 partes, por 100 de polímero, del mismo aceite aromático comercial empleado para extender las Muestras 4F y 5B.

- 23 -
344588

T A B L A 6B



PLASTICIDAD WILLIAMS a 23°C

Polímero	Altura en mm después de 3 minutos	1 Minuto recupera ción después de 3 minutos.
5. Muestra 4F (sin extender)	5,51	3,12
Muestra 4F (extendida con aceite)	3,78	1,40
10. Muestra 5B (sin extender)	5,18	2,87
Muestra 5B (extendida con aceite)	3,86	1,45
Control M	4,23	1,13
Control N	4,12	0,8

15. Las Muestras 4F y 5B, extendidas con aceite, no mostraron propiedades inconvenientes de flujo en frío y las composiciones para bandas de rodamiento de neumáticos, producidas a partir de aquéllas fueron tratadas muy satisfactoriamente en un molino de caucho y en un extrusionador. En contraste, el
20. Control N exhibió unas inconvenientes propiedades de flujo en frío y proporcionó una composición para banda de rodamiento (igual fórmula a la empleada para las Muestras 4F y 5B) dotada de características de
25. tratamiento insatisfactorias en un molino de caucho y en un extrusionador. Los vulcanizados de las composiciones para bandas de rodamiento producidas a partir de los polímeros mostrados en la Tabla 6B exhibieron unas excelentes propiedades físicas, comparables a las ilustradas en la patente británica nú-
- 30.

344588



29 Ago

mero 994.726 para copolímero de butadieno y estireno de composición sustancialmente constante.

EJEMPLO 7 -

- Se preparó en botellas una serie de polibutadienos por el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se añadió 0,61 milimoles de butil-litio a cada botella para neutralizar las impurezas y catalizar la polimerización. Se retiraron las botellas del baño de polimerización y se efectuaron ciertas adiciones. Una botella se mantuvo taponada como muestra del polibutadieno inicial. A una segunda botella se añadió 0,84 milimoles de butil-litio adicional y se selló de nuevo aquélla. A las restantes botellas se añadieron cantidades crecientes de butil-litio adicional y cantidades variables de cloruro butílico secundario como compuesto de la invención conteniendo halógeno. Los datos se muestran en la Tabla 7.

T A B L A 7.

	Polímero	Milimoles de butil-litio	Milimoles de cloruro butílico
20.	7A	ninguno	ninguno
	7B	0,84	ninguno
	7C	1,68	0,05
25.	7D	2,20	0,10
	7E	2,52	0,15
	7F	3,36	0,50
	7G	4,2	1,0

344588



- Se colocaron luego las siete botellas en un baño a 70°C durante 4 a 6 horas y se agitaron en aquél de manera convencional. Se retiraron las botellas del baño y se abrieron. Se coaguló el contenido de cada botella en metanol de la manera habitual y se secó cada coágulo. Los polímeros 7A y 7B resultantes eran blandos y de consistencia similar a la goma; los polímeros 7C a 7G eran progresivamente más duros y fuertes, demostrando que los pesos moleculares de estos cinco polímeros habían sido sustancialmente incrementados mediante reacción con el n-butil-litio adicional y el cloruro butílico secundario.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 8 -

15. Se preparó una serie de poliisoprenos de manera análoga a la forma de preparación de los polímeros de polibutadieno iniciales del ejemplo 7, empleándose una solución purificada de isopreno en hexano y utilizándose en cada botella un total de solo 0,24 milimoles de n-butil-litio. Tras el completamiento de la polimerización, se retuvo una botella como muestra del poliisopreno original para el ejemplo. Se agregó butil-litio adicional a las restantes botellas, una de las cuales fue sellada luego para servir de control. A dos botellas se añadieron también cantidades variables de cloruro butílico secundario. Los datos se muestran en la Tabla 8.
- 20.
- 25.

344588

T A B L A 8.



	Botellas	Milimoles de butil-litio	Milimoles de cloruro butílico
5.	8A	ninguno	ninguno
	8B	4,2	ninguno
	8C	4,2	0,5
	8D	2,1	0,25

10. Se colocaron las botellas en un baño a 70°C durante 4 a 6 horas y se agitaron en el mismo de mane-
ra convencional. Se retiraron seguidamente del baño y se abrieron. Se coaguló el contenido de las botellas 8A y 8B en metanol y se secó; los polímeros secados eran cauchos blandos y elásticos. Los contenidos de
15. las botellas 8C y 8D estaban gelificados, demostrando que se había producido un considerable enlace transversal o ramificación como resultado de la reacción del poliisopreno con butil-litio (como base fuerte) y cloruro butílico secundario (como compuesto con-
20. teniendo halógeno).

Los nuevos polímeros pueden mezclarse con otros polímeros conocidos para proporcionar excelentes composiciones comerciales a convertir en formas y artículos útiles. Los nuevos polímeros de naturaleza análoga al caucho son ventajosamente mezclados con cauchos conocidos (por ejemplo, caucho natural, SBR, BR, IR, AIR, CR, ISR), con o sin aceites extensores, para formar vulcanizados de gran importancia técnica. Los nuevos polímeros de naturaleza semejante
30. al caucho son ventajosamente compuestos con los cono-

344588



- cidos negros de carbono reforzadores para producir útiles materiales comerciales, que también pueden contener uno o más polímeros adicionales de naturaleza análoga al caucho, pudiendo contener también
5. de 5 a 100 partes, por cada 100 partes del caucho, de aceite extensor o plastificador. El azufre y otros conocidos agentes vulcanizadores para el caucho natural y cauchos sintéticos comerciales son útiles para formar materiales vulcanizables que contengan un nuevo polímero de la invención. Los conocidos antioxidantes, estabilizadores y antiozonantes para el caucho natural y los cauchos sintéticos comerciales, tienen análoga utilidad en composiciones que contengan los nuevos polímeros de la invención.
10. Los métodos conocidos de mezclado, formación, fabricación y curado de composiciones de cauchos naturales y sintéticos comerciales son aplicables y útiles con composiciones que contengan los nuevos polímeros de la invención. Estos son especialmente útiles en
15. composiciones para bandas de rodamiento, paredes laterales y armazones de neumáticos y las consideraciones incluídas en este párrafo son especialmente aplicables al uso de los nuevos polímeros en neumáticos.
- 20.

- N O T A -

25. 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
- 30.

344588



5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 30 de agosto de 1966, bajo el número Ser. 575.967, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS RAMIFICADOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para preparar polímeros ramificados de elevado peso molecular, caracterizado porque se hace reaccionar un polímero, de peso molecular relativamente bajo, de monómero de vinilideno, en presencia de una base fuerte, con un compuesto orgánico alifático o cicloalifático que contenga, por lo menos, un átomo de halógeno reactivo.
15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga butadieno.
20. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga butadieno y estireno.
25. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga isopreno.
30. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga isopreno y estireno.
- 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación



344588

1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga isopreno y butadieno.

5. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como monómero vinilidénico se emplea uno que contenga butadieno, isopreno y estireno.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como base fuerte se emplea una que contenga alquil-litio inferior.

10. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como polímero de bajo peso molecular se emplea un polímero vivo.

15. 10ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea tetracloruro de carbono.

11ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea cloroformo.

20. 12ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea tetrabromuro de carbono.

13ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea cloruro sec-butílico.

25. 14ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea tricloroetileno.

30. 15ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea cloruro de carbonilo.



344588

16ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea hexacloroetano.

5. 17ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque como compuesto orgánico se emplea cloruro ter-butílico.

18ª.- Procedimiento para preparar polímeros ramificados de elevado peso molecular; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

29 AGO. 1967

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

J. GOMEZ Y C. S.A. S. DE I. D. I.
Firmado: A. CALZADA BRAVO