

PATENTE DE INVENCION

Case 31-B

345689



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para preparar copolímeros elastómeros"

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con el  
procedimiento de preparación de copolímeros elastó-  
meros de bajo contenido en polímero en bloque no  
elastómero, a partir de (1) butadieno y (2) un mo-  
nómero vinil-arómico sustituido, concretamente

5.

345689

-2-



estireno, alfa-metil estireno o un derivado de estireno sustituido en el anillo, por un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de estos monómeros.

5. La copolimerización de butadieno con estireno ha sido ampliamente utilizada durante algún tiempo. Los copolímeros del tipo butadieno-estireno han mostrado ventajas sobre el polibutadieno para neumáticos, en el sentido de que éstos poseen mejor resistencia al desgaste en la banda de rodamiento y un superior coeficiente de rozamiento sobre pavimento húmedo. El procedimiento más comúnmente usado para efectuar la copolimerización ha consistido en una técnica de emulsión que utiliza un catalizador de radical libre. Los términos "polímero" y "copolímero" se han empleado intercambiabilmente en el texto.
- 10.
- 15.

- Más recientemente, se ha realizado un considerable trabajo sobre la producción de copolímeros de tales mezclas monómeras en solución, utilizando un catalizador a base de litio, tal como se describe en la patente británica Nº 817.693, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. Tales copolímeros de butadieno y estireno han sido descritos en la literatura relativa a patentes. En ella se ha mostrado que la porción dieno del copolímero, derivada del butadieno, tiene una microestructura (mostrada por análisis infrarrojo) caracterizada por un 23%, por lo menos, de adición cis-1,4 y no más del 15% de adición 1,2.
- 20.
- 25.

30. Es sabido que los copolímeros produci-

345689

-3-



- dos mediante la copolimerización, catalizada con litio, de butadieno y compuestos vinyl-aromáticos, tales como el estireno, tienen por resultado un polímero en bloque, concretamente un poliestireno en bloque.
5. En tanto que con el uso de un catalizador a base de litio la velocidad de polimerización de estireno solo es mucho más rápida que el de butadieno solo, cuando se copolimeriza una mezcla de los dos monómeros las velocidades relativas de polimerización de
10. los dos monómeros se invierte, de manera que el butadieno es sustancialmente polimerizado en su totalidad, durante un período en el que sólo es polimerizada una pequeña proporción del estireno. Así, el resultado natural de la copolimerización de una mezcla
15. de un dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno, con un compuesto vinyl-aromático sustituido, tal como estireno, bajo condiciones normales de temperatura, es la producción de poliestireno en bloque en razón a la diferente velocidad de polimerización de los monómeros.
- 20.

- La patente británica nº 994.726 describe un método de copolimerización por cargas, que requiere la presencia en la zona de reacción, de una proporción superior de estireno sin reaccionar respecto
25. a la presente en el polímero. Describe también un método continuo que utiliza una serie de reactores, en el que el monómero de más rápida reacción se añade a cada reactor a fin de obtener la deseada proporción de monómero.

30. Se ha considerado, por los expertos en

345689

-4-



el arte, que la temperatura ejerce poco o ningún efecto sobre las reactividades relativas de los monómeros en reacciones de polimerización. Es sorprendente observar que en la copolimerización de butadieno y estireno en un sistema a base de litio, tal consideración no es acertada, según se expone aquí, a cuyo efecto deberá prestarse particular atención al ejemplo 13 de la Tabla IV-B.

De acuerdo con esta invención, se establece un nuevo procedimiento de preparación de copolímeros a partir de butadieno con estireno, alfa-metil estireno o un derivado de estireno sustituido en el anillo por un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono. En este procedimiento, con el uso de incrementadas temperaturas de polimerización del orden de 154 ó 163°C hasta 260°C, se produce un copolímero que contiene poco o ningún polímero en bloque, aún cuando se halle presente sustancialmente a todo lo largo de la polimerización una cantidad considerable de monómero de estireno y de butadieno sin reaccionar. El copolímero producido contiene sustancialmente menos polímero en bloque no elastómero que cuando la polimerización se lleva a cabo a una temperatura inferior, tal como de 46°C por ejemplo. A tan elevadas temperaturas han sido favorablemente cambiadas las reactividades de los monómeros para reducir al mínimo la formación de polímero en bloque no elastómero.

Aunque es posible producir copolímeros sin poliestireno en bloque mediante adición de los

345689

-5-



- monómeros a la reacción a una velocidad igual o inferior a aquél con que pueden producirse, es sorprendente que no sea necesario reaccionar en ausencia de monómero no reaccionado, lo cual es una decidida ventaja debido al cuidadoso y continuo control de monómero requerido para mantener la ausencia de monómero sin reaccionar. El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo por cargas o de manera continua. En operaciones de cargas, la temperatura de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- la mezcla de reacción de polimerización debe alcanzar el máximo a tal elevada temperatura (temperatura máxima se define como la temperatura más alta obtenida para la mezcla de polimerización durante el procedimiento de polimerización activa). En operaciones continuas tal temperatura elevada es mantenida durante una parte sustancial del procedimiento y los monómeros pueden añadirse continua o incrementadamente en una cantidad tal que se mantenga presente una proporción sustancial de monómero sin reaccionar durante prácticamente toda la reacción. Esto no requiere un control cuidadoso de la operación.

- El procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de un líquido que sea inerte respecto al catalizador o en ausencia de tal líquido, tal como en un procedimiento que implique una técnica de polimerización en masa. Ejemplos de disolventes que pueden usarse en este procedimiento son el benceno, tolueno, ciclohexano, metil ciclopentano y los n-hidrocarburos, n-olefinas y sus isómeros, tales como butanos, hexanos, octanos, hexenos y decanos.
- 25.
- 30.

345689



-6-

- Puede ser un disolvente para los monómeros solamente o para éstos y el producto, o bien puede ser un material no disolvente en el que uno o más de los componentes se disperse sin disolverse. Se combinan de
5. 10 a 98 partes en peso de monómero de butadieno con 90 a 2 partes en peso de estireno o derivados del mismo, como anteriormente se indicó. Sin embargo, las proporciones preferidas de monómeros a combinar son de 75 a 95 partes en peso de butadieno y de 25 a 5 partes en peso de estireno o derivados del mismo.
10. El copolímero producido de acuerdo con esta invención, en el que no hay más que una proporción mínima de poliestireno en bloque, presenta ciertas ventajas sobre los copolímeros producidos por otros métodos de polimerización en los que se obtienen grandes proporciones de poliestireno en bloque. Los copolímeros de esta invención tienen un inferior nivel de polímero en bloque para un determinado nivel de estireno, respecto a los copolímeros preparados a temperaturas inferiores (46°C) y presentan muchas ventajas derivadas de esta circunstancia. Una muy importante consiste en que, en tanto que la presencia del polímero en bloque en el vulcanizado de la banda de rodamiento de un neumático, por ejemplo, produce un rozamiento interno que eleva su temperatura de rodamiento,
15. los copolímeros sin curar producidos por el procedimiento de esta invención contienen sustancialmente menos polímero en bloque, con el resultado de que su temperatura de operación es inferior y los neumáticos y otros productos sometidos a flexión repetida
- 20.
- 25.
- 30.

345689

-7-



y producidos a partir del vulcanizado del copolímero de esta invención muestran menos acumulación de calor en su uso y por consiguiente poseen mayor duración.

5. Otra ventaja es la de que los nuevos copolímeros sin curar poseen un índice de recuperación superior, mostrando así menos flujo en frío.

10. A fin de evitar la acumulación de calor en un producto acabado de este copolímero si ha de someterse a flexión durante su uso, la proporción de polímero en bloque no deberá exceder del 3% (basado en el peso del copolímero), siendo preferible el 2% ó menos. La proporción de polímero en bloque depende no sólo de la temperatura de polimerización sino además de que la operación sea por cargas o continua. El
15. procedimiento descrito es aplicable a la polimerización tanto continua como por cargas.

20. La reactividad monómera del butadieno y el estireno cambia también favorablemente cuando se incorporan compuestos de tipo éter en el sistema de copolimerización a base de litio, pero desgraciadamente produce un contenido superior en adición 1,2 y vá acompañado de pérdida de propiedades elastómeras (J. Polymer Science, Vol. 58, página 1181, 1962). La incorporación de pequeñísimas proporciones de compuestos de tipo éter en combinación con la elevada
25. temperatura de polimerización especificada puede usarse para obtener también copolímeros de menos contenido en bloque y la retención de las propiedades del copolímero elastómero.

30. En los dibujos:

345689

-8-



5. La figura 1 muestra las curvas de distribución de pesos moleculares, explicadas en relación con el ejemplo 3; en la figura 1, en abscisas se representa el peso molecular del polímero y en ordenadas el porcentaje.

La figura 2 es un esquema de operaciones que ilustra un tratamiento continuo.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

10. La mejora se observa en vulcanizados de copolímeros líquidos y en copolímeros sólidos que pueden tener una viscosidad Mooney (ML/4/100°C) comprendida entre 10 y 150.

15. Existe evidencia de que la ramificación del polímero aumenta con el incremento de la temperatura de polimerización cuando a valores comparables de viscosidad Mooney y estireno combinado los valores de VSD disminuyen, lo que es característico de los polímeros ramificados.

20. La concentración de butil-litio varía entre 0,01 y 2,0 partes en peso o preferiblemente entre 0,05 y 1,75 partes en peso por 100 partes en peso de monómero, dependiendo de las impurezas de la carga monómero-disolvente que sean reactivas respecto al catalizador de litio y el deseado peso molecular del copolímero producido. El peso molecular de los copolímeros puede variar entre semi-líquido (peso molecular tan bajo como de 2000) y muy elevado (viscosidad Mooney 50 después de extender con partes iguales de Dutrex 726). El peso molecular del

25.

30.

345689



-9-

copolímero varía inversamente con la cantidad de catalizador de litio activo en la polimerización y directamente con la conversión para una específica relación litio/monómero.

5. En todos los ejemplos, se obtuvo un 100% de conversión de monómero a polímero y todos los copolímeros estaban libres de gel.

Ejemplo 1 -

10. Este ejemplo muestra el efecto de la temperatura de polimerización sobre el contenido en poliestireno en bloque del copolímero de butadieno/estireno (90/10) preparado mediante el sistema catalizador de n-butil-litio. Se usaron hexanos mezclados como hidrocarburo diluyente. Se efectuaron polimerizaciones a 46°C en botellas de vidrio, mientras que se requirieron bombonas de acero inoxidable para el polimerizador a 93,3°C. Después de cargar los recipientes de reacción, se colocaron en un polimerizador a temperatura constante y se giraron invirtiéndose. La polimerización a 46°C se realizó durante 16 horas, pues la reacción es lenta y fué bien controlada. A temperaturas del baño superiores, tales como de 93,3°C, la temperatura de polimerización no puede controlarse a la concentración de monómero usada y excede a la del baño, a temperatura constante. Se separaron los polímeros del hexano y después de añadirse anti-oxidante se secaron al aire y luego al vacío a 71°C para aislar el copolímero.
- 15.
- 20.
- 25.



345689

-10-

T A B L A I

<u>POLIMERO N°</u>	<u>A</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Concentración de monómero, %	22,0	22,0	33,3
BuLi, g/100 monómero	0,093	0,070	0,120
5. Temperatura polimerizador, °C	46,1	93,3	93,3
Temperaturas máximas, °C (1)	46,1	177	219
Mooney (ML/4/100°C) (2)	37	41	30
VSD (3)	1,30	1,60	1,47
10. Viscosidad solución, centipoises (4)	21,9	37,4	26,6
Recuperación Williams, mm (5)	2,46	4,14	4,57
Estireno combinado, % (6)	10,2	10,0	10,6
Poliestireno en bloque, % (7)	6,7	2,1	1,5

15. (1) Cálculo en polimerización adiabática en combinación con resultados experimentales)

(2) ASTM D927-57T.

(3) VSD representa viscosidad en solución diluida. "Synthetic Rubber Facts", Firestone Synthetic Rubber and Latex Company, Sección C7, página 30, Volumen n° 1, . . .

20. (4) Solución al 5% en estireno, viscosímetro de Ostwald-Fenske

(5) ASTM D926-56 (1961).

(6) ASTM D1416-56T.

(7) I.M. Kolthoff, T.S. Lee, C.W. Carr; JOURNAL POLYMER SCIENCE, Vol. I, página 429 (1946).

25.

Los resultados tabulados muestran la ventajosa disminución del contenido en poliestireno en bloque al incrementarse la temperatura de polimerización. Los índices de recuperación Williams aumentan al incrementarse la temperatura de polimerización.

345689-11-



Ejemplo 2 -

Este ejemplo muestra una comparación de copolímeros de butadieno-estireno 90/10 y 85/15 preparados como se describe en el ejemplo 1, usando diferentes temperaturas máximas, como se muestra en la

5. siguiente tabla:

T A B L A II

<u>POLIMERO N°</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
Relación butadieno/estireno	90/10	90/10	85/15	85/15
10. BuLi, g/100 monómero	0,080	0,110	0,105	0,110
Concentración de monómero, %	21,5	21,5	22,2	22,2
Temperaturas máximas, °C	46,1	177	46,1	177
Viscosidad Mooney (ML/4/100° C)	40	29	39	45
15. VSD	1,47	1,40	1,54	1,19
Viscosidad solución, centi- poises	28,9	36,0	18,3	18,1
Recuperación Williams, mm.	2,03	3,40	2,06	4,3
Estireno combinado, %	10,1	10,1	14,8	14,6
20. Poliestireno en bloque, %	7,0	1,1	11,5	5,7

El aumento de la temperatura de polimerización muestra una disminución en el contenido en poliestireno en bloque. En los copolímeros 85/15, el contenido en poliestireno en bloque es superior al deseado para unas propiedades elastómeras óptimas, aunque la polimerización a elevada temperatura (Copolímero H) redujo el contenido en poliestireno en bloques a la mitad al compararse con el copolímero equivalente (Copolímero G) preparado a 46°C.

Ejemplo 3 -

Se prepararon los polímeros K y L de igual manera que los copolímeros de los ejemplos 1 y 2.

5.

T A B L A III-A

<u>POLIMERO N°</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Relación butadieno/estireno	90/10	90/10
BuLi, g/100 monómero	0,073	0,090
Concentración de monómero, %	20,6	20,6
10. Temperatura polimerizador, °C	93,3	46,1
Temperatura máxima, °C	17,7	46,1
Viscosidad Mooney (ML/4/100°C)	35,0	35,0
VSD	1,29	1,53
Viscosidad solución, centipoises	37,8	29,7
15. Recuperación Williams, mm	3,99	3,25
Estireno combinado, %	8,9	9,3
Poliestireno en bloque, %	1,5	6,2

20. Con una incrementada temperatura de polimerización, se produjo un copolímero de menor contenido en poliestireno en bloque. En general, con un contenido constante en estireno y una viscosidad Mooney también constante, las viscosidades de las soluciones varían directamente con la temperatura de polimerización y los valores de VSD varían inversamente con la temperatura de polimerización, como resulta evidente por los anteriores resultados. La observación de una mezcla de polimerización muestra una notable disminución de visco-

25.

# 345689



-13-

sidad cuando se forma poliestireno en bloque, lo que vá acompañado de un intenso color naranja que se debe a la incrementada concentración de anión poliestirilo litiado.

5.

### T A B L A III-B

Se prepararon vulcanizados con la siguiente composición de ensayo:

	Polímero	100 partes
	Negro de carbono HAF	50 "
10.	Aceite extensor	10 "
	Oxido de cinc	3,0 "
	Acido esteárico	2,0 "
	Azufre	1,75 "
15.	Santocure NS (N-t-butyl-2-benzotiazol-sulfenamida)	0,8 "

Los materiales fueron curados durante 35 minutos a 144,67°C y presentaban las siguientes propiedades:

### T A B L A III-C

<u>POLIMERO Nº</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
20. Resistencia tensil, kg/cm <sup>2</sup>	162,75	147
Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>	68,25	61,25
Alargamiento final, %	530	610

\* Flexómetro Goodrich, 1800 RPM, 64,35 kg.  
10% deflexión:

25.	Incremento temperatura, °C	10	13,9
	% deformación	1,6	4,1

\* ASTM D623-62 Método A.

345689



-14-

- El vulcanizado del polímero L producido a la temperatura inferior muestra la indeseable propiedad de desarrollar más calor en la prueba de flexión. Esto se muestra más pronunciadamente en la Tabla IV-C, en la que se usó una prueba de flexión más severa en la determinación de la temperatura de rodamiento. Esta acumulación de calor vá asociada al incremento de contenido en poliestireno en bloque. Asimismo, el porcentaje de deformación del polímero L es mayor que el del polímero K, lo cual constituye también una indeseable propiedad que está relacionada con el contenido de poliestireno en bloque.
- 5.
- 10.

- Los gráficos de la figura 1 de los dibujos muestran distribuciones de pesos moleculares obtenidas para los copolímeros K y L<sup>‡</sup> indicadas por las curvas O y D respectivamente. La polimerización a elevada temperatura del copolímero K produjo una distribución mucho más amplia de pesos moleculares, mientras que la del copolímero L es mucho más estrecha. El copolímero K contenía fracciones de polímero con un peso molecular próximo a 2.000.000, mientras que la fracción de más elevado peso molecular del copolímero L era del orden de 750.000.
- 15.
- 20.

- 
25. <sup>‡</sup> Estas determinaciones se realizaron con un cromatógrafo de penetración de gel fabricado por Waters Associates, de Framingham, Massachusetts (Estados Unidos). El método es descrito por Adams, Farhat y Johnson en INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY (Product and Research Development Section), Vol. V, página 126 (junio de 1966).

# 345689

-15-



- Asimismo, el copolímero K presenta un mayor contenido en fracciones de polímero de bajo peso molecular, así como un mayor contenido en fracciones de polímero de muy elevado peso molecular. Las alturas de los máximos en la distribución de pesos moleculares de ambos copolímeros coinciden aproximadamente en 100.000, presentando el copolímero L un máximo muy superior. Las relaciones de  $M_w/M_n$  (índice de heterogeneidad) constituyen una medida de la heterogeneidad de los pesos moleculares y cuanto mayor sea tal relación  $M_w/M_n$ , más amplia será la distribución de pesos moleculares. Las propiedades relacionadas con el peso molecular se indican seguidamente para los dos copolímeros.

15.

T A B L A III-D

<u>POLIMERO N°</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
$M_w$	154,828	93,557
$M_n$	58,338	64,148
$M_w/M_n$	2,65	1,46

20.

Así, una polimerización a elevada temperatura produce un copolímero más heterogéneo que, dentro de límites razonables, produce vulcanizados de perfeccionadas propiedades. La microestructura del polímero K, determinada por análisis infrarrojo<sup>¶</sup>, es como sigue:

25.

-----

¶¶¶

El significado de  $M_w$  y  $M_n$  se describe en la literatura correspondiente<sup>n</sup> (Billmeyer, Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, Nueva York, 1962, páginas 7 y 66-67).

30.

¶ J.L. Binder, THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO POLYMERS, PARTICULARLY 1,3 DIENE POLYMERS; Rubber Chemistry and Technology, Vol.35, página 57 (Enero-Marzo de 1962).

# 345689



-16-

<u>cis</u> -1,4	29,0	por	ciento
<u>trans</u> -1,4	49,1	"	"
1,2	9,9	"	"
estireno	11,9	"	"

5. Ejemplo 4 -

Se prepararon los polímeros M y N en autoclaves equipados con agitador, usando como disolvente hexanos mezclados. El polímero M es una mezcla de dos polímeros. Las condiciones de preparación y las propiedades de cada polímero se indican en la siguiente tabla:

10.

T A B L A IV-A

<u>POLIMERO Nº</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Relación butadieno/estireno	90/10	90/10
15. BuLi, g/100 monómero	0,073	0,085
Concentración monómero, %	25,0, 25,8	20,2
Temperatura iniciación, °C	37,8	82,2
Temperatura máxima, °C	93,9 104,4	177
20. Tiempo para alcanzar temperatura máxima,	<del>##</del>	2,0
Viscosidad Mooney, ML/4/100°C	60,0 50	45
VSD	1,44, 1,34	1,73
Estireno combinado, %	10,2 10,2	8,3
Poliestireno en bloque, %	5,8 5,4	1,9

25. ~~##~~ Polimerización controlada que requiere más de cuatro horas.

Muéstrase de nuevo el efecto de una superior temperatura de polimerización en la reducción de la formación de poliestireno en bloques. Se observa que unas incrementadas velocidades de polimerización a elevada temperatura se aproximan a unas

30.

# 345689



-17-

condiciones adiabáticas, pues sólo se requirieron 2 minutos para alcanzar la temperatura máxima después de añadir butil-litio a la mezcla de reacción, que estaba a 82,2°C.

5. La Tabla IV-B indica la microestructura de la fracción de butadieno de cada uno de los polímeros.

T A B L A IV-B

	<u>POLIMERO N°</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
10.	% <u>cis</u> -1,4	36,6	37,0
	% <u>trans</u> -1,4	55,0	52,7
	% 1,2	8,4	10,3

T A B L A IV-C

15. Seguidamente se indican las propiedades de polímeros obtenidos mediante idénticos curados de los polímeros M y N durante 50 minutos a 144,67°C.

	<u>POLIMERO</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
	Resistencia tensil, kg/cm <sup>2</sup>	173,25	168
	Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>	63,28	57,75
20.	Alargamiento final, %	680	600
	Vibrador forzado a 100°C: (1)		
	Módulo dinámico, kg/cm <sup>2</sup>	18,83	16,73
	Módulo estático, kg/cm <sup>2</sup>	8,05	7,56
	Rozamiento interno (kps)	5,0	4,7
25.	Desgarro anular a 100°C, kg/mm (2)	4,17	4,72
	Dureza Shore A, 22,8°C (3)	63	62
	Dureza Shore A, 100°C	42	53
	Rebote bola de acero, %, 22,8°C (4)	66	68
	Rebote bola de acero, %, 100°C (4)	67	70
30.	Temperatura rodamiento (°C) (5)	238	174

(1) J.H. Dillon, I.B. Freeman, G.L. Hall; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 15, 309 (1944).

(2) T.F. Lavery, F.A. Grover, S. Smith, L.J. Kitchen; RUBBER AGE, 80, 843 (1957).



- (3) ASTM D676-59T.  
 (4) O.D. Cole Transactions American Society Mechanical Engineers, 65, 115 (1943).  
 5. (5) Firestone Flexometer, ASTM D623-58 Método B; 112,5 kg, lanzamiento a 7,5 mm.

Las propiedades de fuerza-tensión a temperatura ambiente del polímero M son equivalentes o superiores a las del polímero N. Las propiedades termoplásticas del polímero M, debido a su elevado contenido de poliestireno en bloque, se revelan claramente en la disminución de los valores de Dureza Shore A, medidos a 100°C y 22,8°C. Una comparación de las temperaturas de rodamiento de los vulcanizados de los polímeros M y N muestra claramente la inferioridad del polímero M, pues su temperatura de rodamiento es superior en más de 37,8°C. Así, el poliestireno en bloque debe reducirse al mínimo para aplicaciones en las que se produce una flexión constante.

Ejemplo 5 -

20. Se preparó el copolímero O de igual manera que el copolímero K, pero con una relación de cargas butadieno/estireno de 98/2. Se preparó el copolímero P (98/2 butadieno/estireno) con el siguiente plan de polimerización: 1,25 horas a 46,1°C, 3,5 horas a 50°C y 7,5 horas a 60°C, a fin de obtener una velocidad de polimerización controlada.

T A B L A V

<u>POLIMERO N°</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
Relación butadieno/estireno	98/2	98/2
BuLi, g/100 monómero	0,120	0,050
Concentración de monómero, %	21,7	22,8
Temperatura del polimerizador, °C	93,3	46,1-60
Temperatura máxima, °C	177	65,6
Viscosidad Mooney	52	28
Recuperación Williams, mm	2,54	1,37
Estireno combinado, %	1,6	1,7
Poliestireno en bloques, %	0	0,48



- El ejemplo 5 demuestra que se obtiene la formación de poliestireno en bloques con relaciones de carga de estireno tan bajas como del 2% a bajas temperaturas de polimerización, no produciéndose tal formación cuando la polimerización se efectúa a elevada temperatura. La microestructura del copolímero O (determinada por análisis infrarrojo) era la siguiente: 37,9% cis-1,4; 50,1% trans-1,4; 10,6% 1,2 y 1,6% estireno.
- 5.
10. Ejemplo 6 -
- Los copolímeros de bajo peso molecular en los que generalmente éste es superior a 2000, son obtenibles mediante el procedimiento. Se prepararon los siguientes copolímeros de bajo peso molecular, con una concentración en butil-litio de 1,71 g por 100 gramos de monómero:
- 15.

T A B L A VI-A

<u>POLIMERO Nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Relación butadieno/ estireno	60/40	70/30	80/20	60/40	70/30	80/20
Concentración de monómero, %	30,2	28,5	27,0	30,2	28,5	27,0
Temperatura del po- limerizador, °C	40,6-60 <sup>±</sup>	40,6-60 <sup>±</sup>	40,6-60 <sup>±</sup>	93,3	93,3	93,3
Poliestireno en bloque, %	20,2	11,5	4,5	0	0	0
Temperatura máxima, °C	< 65,6	< 65,6	< 65,6	> 154	> 154	> 154

± Plan de polimerización: 2 horas a 40,6°C y 1,5 horas a 60°C.



T A B L A VI-B

<u>POLIMERO N°</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Relación butadieno/ estireno	80/20	70/30	60/40	50/50	80/20	60/40	50/50
Concentración de mo- nómero, %	24,8	26,5	28,2	30,3	24,8	26,5	28,2
Temperatura polimeri- zador, °C	46,1-60 <sup>#</sup>	46,1- 60 <sup>#</sup>	46,1- 60 <sup>#</sup>	46,1- 60 <sup>#</sup>	93,3	93,3	93,3
Poliestireno en bloque	7,3	14,9	25,3	32,1	0	0	0
Estireno combinado, %	18,8	28,3	32,9	49,2	12,7	34,8	47,5
VSD	0,121	0,106	0,110	0,087	0,130	0,105	0,106
Temperatura máxima, °C.	< 65,6	< 65,6	< 65,6	> 65,6	> 154	> 154	> 154
<sup>#</sup> Plan de polimeri- zación :	1,25 horas a 46,1°C; 3,5 horas a 50°C y 7,5 horas a 60°C.						

- La concentración de monómero aumentó al incrementarse el contenido en estireno cuando se usó una relación de pesos 50/50 de solución de estireno/benceno y el butadieno era una solución al 25,0% (Tabla VI-A) o del 22,8% (Tabla VI-B) con hexanos mezclados. Los resultados muestran que el copolímero líquido de un contenido en estireno del 50% (copolímero 13), preparado a elevada temperatura, se halla libre de poliestirenos en bloque, así como los copolímeros de menor contenido en estireno (polímeros números 4, 5, 6, 11 y 12), preparados a elevada temperatura. Todos los copolímeros líquidos preparados a baja temperatura (copolímeros 1 a 3 y 7 a 10) contenían sustanciales proporciones de poliestireno en bloque. El peso molecular de estos polímeros
- 5.
- 10.
- 15.

345689



NOV. 1958

-21-

- es superior a 4.000 según cálculo estequiométrico e inferior a 10.000 ( $M_n$ ). Los ejemplos 1, 2, 3 y 4 de copolímeros 90/10 de butadieno/estireno muestran una definida tendencia a la disminución del contenido en poliestireno en bloque al descender la viscosidad Mooney, lo que coincide con los resultados de los copolímeros líquidos.
- 5.
- Análogamente, pueden producirse polímeros líquidos en ausencia de disolvente inerte respecto al catalizador, es decir mediante polimerización en masa.
- 10.
- Este procedimiento es aplicable a operaciones por cargas y continuas, así como a combinaciones de ellas. La operación continua permite la producción de copolímeros de menor contenido en poliestireno en bloque que la operación por cargas, debido a las condiciones cinéticas más favorables que dominan. Un ejemplo de operación continua a elevada temperatura de polimerización se ofrece en el esquema de la figura 2, que ilustra un tren de dos reactores para polimerización continua. Esta operación podría limitarse a un reactor o bien podría llevarse a cabo en más de uno, como se muestra en el dibujo.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En el reactor I que se encuentra a una temperatura de 48,9°C y equipado con agitador se introduce una alimentación 1 constituida por 20% de butadieno, 5% de estireno, 5% de benceno y 70% de hexanos, en mezcla con una solución de butil-litio como catalizador 2; de este reactor sale un producto



de reacción 3, que representa una conversión del 10% de la alimentación original, la cual se introduce en el reactor II, que se encuentra a 190,8°C y equipado con agitador; de este reactor se obtiene un producto de reacción 4 constituido por 25% de copolímero y 75% de disolvente, el cual representa una conversión del 100% de la alimentación introducida al reactor I. El producto de reacción 4, se trata posteriormente 5, para recuperar el polímero.

10. Como puede verse por los datos de los ejemplos, los copolímeros de la invención muestran perfeccionadas propiedades por reducción del contenido en poliestireno en bloque y son útiles para composiciones destinadas a bandas de rodamiento de neumáticos. Estos copolímeros pueden mezclarse tam-

15. bién con otros materiales elásticos en la formulación de composiciones para bandas de rodamiento de neumáticos. Así, los copolímeros pueden mezclarse con caucho natural, SBR convencional, cis-poliisopreno elevado, cis-polibutadienos elevados, cauchos de etileno-propileno, cauchos nitrilos, caucho de cloropreno, etc. Los copolímeros de la invención son eminentemente adecuados por sí mismos o en mez-

20. clas con otros elastómeros para su extensión con sustancias proporcionales de plastificadores, como aceite plastificante junto con negro de carbono.

25. Además de su uso en composiciones para bandas de rodamiento de neumáticos, los productos de la invención pueden mezclarse con poliestireno, polipropileno, etc., para producir materiales de

30.

345689



NOV. 1968.

-23-

- elevada resiliencia, adecuados para moldeos y otros usos. Los productos de la invención son también adecuados para su empleo en armazones de neumáticos, en látexes, en adhesivos y pueden fundirse en forma de películas, moldearse, extrusionarse, etc., como es sabido por los expertos en el arte de los plásticos, para producir revestimientos protectores (como revestimiento de cables), tuberías, filamentos, platos, juguetes y otros productos.
- 5.
10. Para uso como material de banda de rodamiento de neumáticos, el material puede contener, por ejemplo, de 40 a 200 partes en peso aproximadamente de negro de carbono y de 15 a 130 partes en peso de plastificante para 100 partes de elastómero total,
15. comprendiendo este último uno o más copolímeros de la invención, solos o en mezcla con caucho natural, caucho de etileno-propileno, un copolímero en emulsión de butadieno y estireno, un poliisopreno que posea un contenido cis-1,4 del 90% por lo menos, aproximadamente, o un polibutadieno que posea un contenido en cis-1,4 del 30% por lo menos, aproximadamente, y un contenido 1,2 no superior al 12%.
20. Aunque puede emplearse cualquier relación de elastómeros, cuando se desee una mezcla es preferible que tenga por lo menos un 25% en peso, aproximadamente,
25. de cualquier elastómero en la mezcla. Los copolímeros de bajo peso molecular de esta invención son útiles para aplicaciones tales como revestimientos de latas, adhesivos y selladores. También son útiles como polímero básico para la formación de pro-
- 30.

345689

-24-



1968

ductos de adición y su ulterior aplicación.

5. El método de esta invención produce polímeros de un elevado contenido en polímero vivo, es decir un polímero que contiene por lo menos un átomo de litio por molécula. Tales polímeros vivos son deseables para la producción de polímeros que contengan grupos funcionales y para su acoplamiento a fin de producir polímeros ramificados de superior peso molecular y dotados de perfeccionadas propiedades de elaboración. La polimerización puede llevarse a cabo en solución, en masa, en suspensión o en emulsión. Cualquiera que sea el método de polimerización que se adopte, es esencial que los materiales presentes no formen reacción nociva que destruya la actividad catalítica.
- 10.
- 15.

N O T A

20. 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 Norteamérica nº Ser. 583.815 de 3 de octubre de 1966 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 COPOLIMEROS ELASTOMEROS";
- 25.
- 30.

345689

-25-



caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª - Procedimiento para preparar copolímeros elastómeros, mediante copolimerización de un monómero de butadieno con un monómero de tipo estireno, de la clase consistente en estireno, alfa-metil-estireno y derivados de estireno en los que se sustituye en el anillo un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, usando un catalizador a base de litio y produciéndose un copolímero que tenga menos del 2% de contenido de polímero en bloque del tipo estireno basado en el peso del copolímero y con una distribución de pesos moleculares más amplia que el obtenido por polimerización a 46,1°C y condiciones por lo demás idénticas, caracterizado porque los citados monómeros se copolimerizan empleándose de 10 a 98 partes en peso de butadieno por 100 partes de monómero, a una temperatura máxima superior a 154°C y en presencia de una proporción sustancial de butadieno y monómero de tipo estireno, esencialmente durante toda la reacción del polímero.
5. 10. 15. 20.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un líquido que sea inerte respecto al catalizador.

- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en un disolvente para el butadieno y el monómero de tipo estireno, así como para el copolímero resultante.
- 25.

- 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en un disolvente para el butadieno y el monómero de tipo estireno, así como para el copolímero resultante.
- 30.



- ción 1ª, caracterizado porque se copolimerizan de 75 a 95 partes en peso de monómero de butadieno con 25 a 5 partes de estireno, preferentemente de 90 partes en peso de monómero de butadieno con 10 partes en peso de estireno.
5. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en forma discontinua.
10. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el monómero se añade a la zona de reacción al comienzo del proceso.
- 7ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en forma continua.
15. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque como catalizador se emplea de 0,01 a 2,0 partes en peso de butil-litio por 100 partes de monómero.
20. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque mediante la copolimerización se produce un copolímero de un peso molecular de 2.000 por lo menos.
- 10ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se continúa hasta obtenerse un copolímero de una viscosidad Mooney MI/4/100°C, de 10 a 150.
25. 11ª - Procedimiento para preparar copolímeros elastómeros, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.
- 30.

345689



1968

-27-

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

Madrid,

30 NOV 1968

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

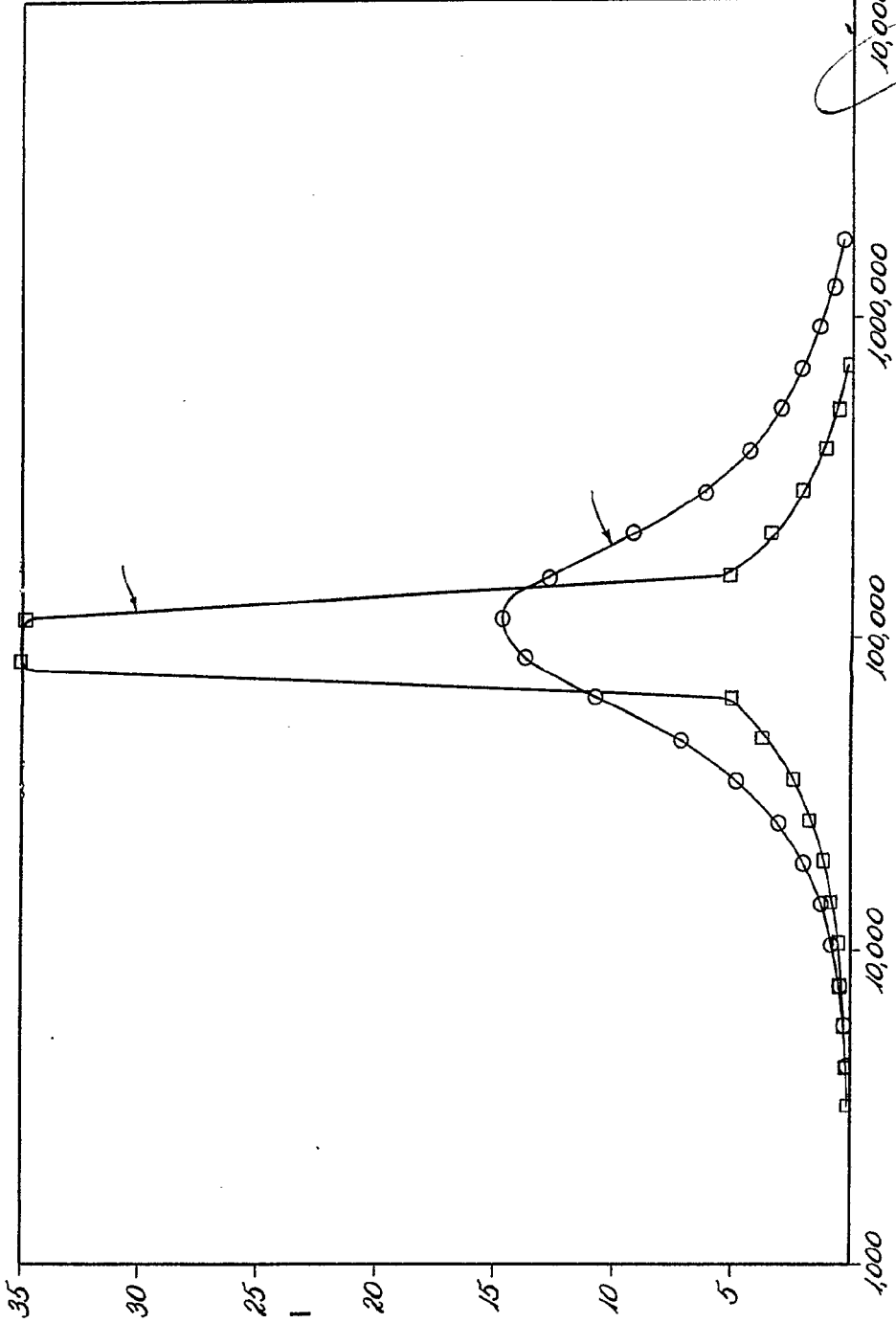
L. GÓMEZ ACEBO Y C<sup>DA</sup>  
Firmado: F. Hernández Ruiz

345689

345689



FIG. I

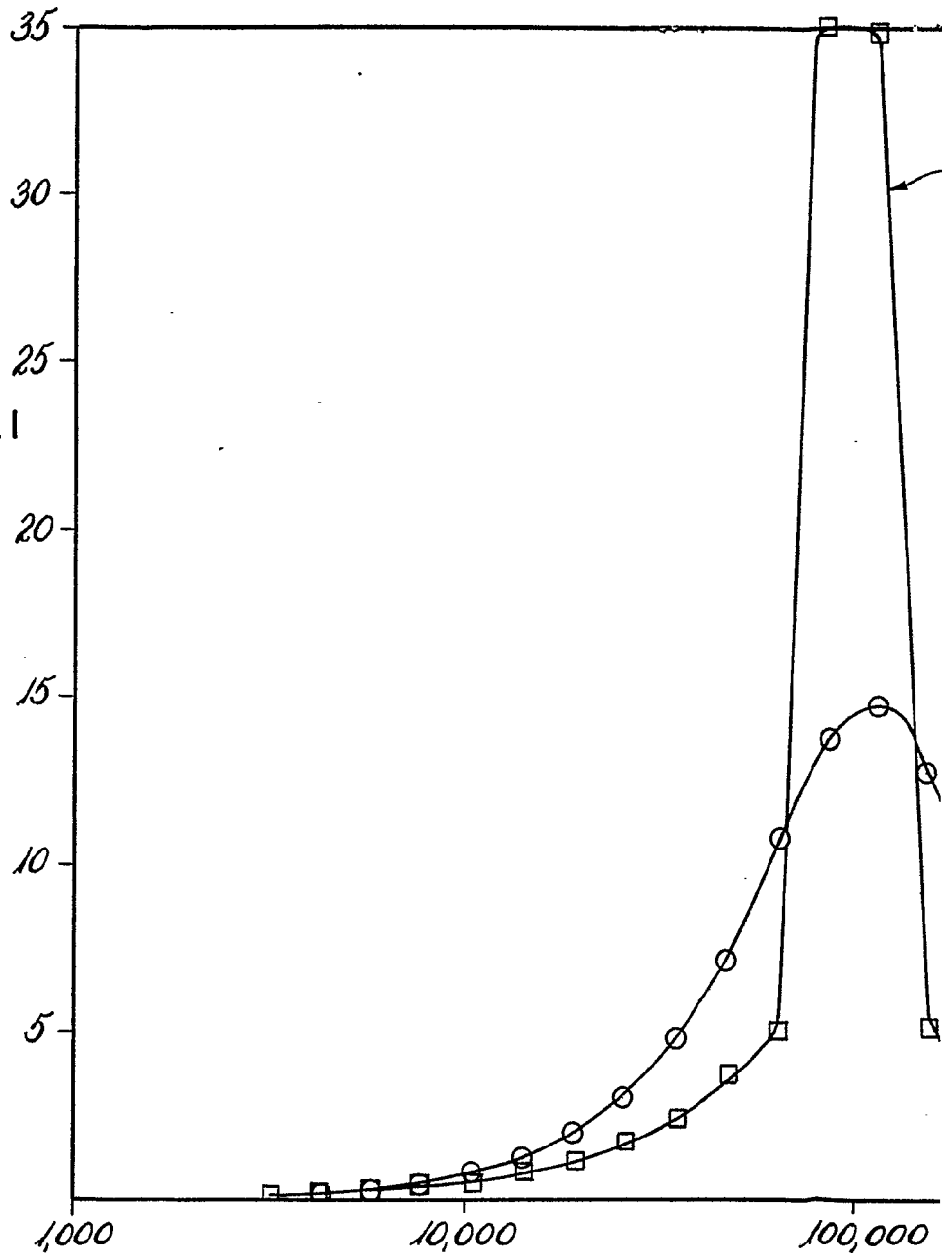


10,000,000  
 20 NOV 1958  
 [Handwritten signature]

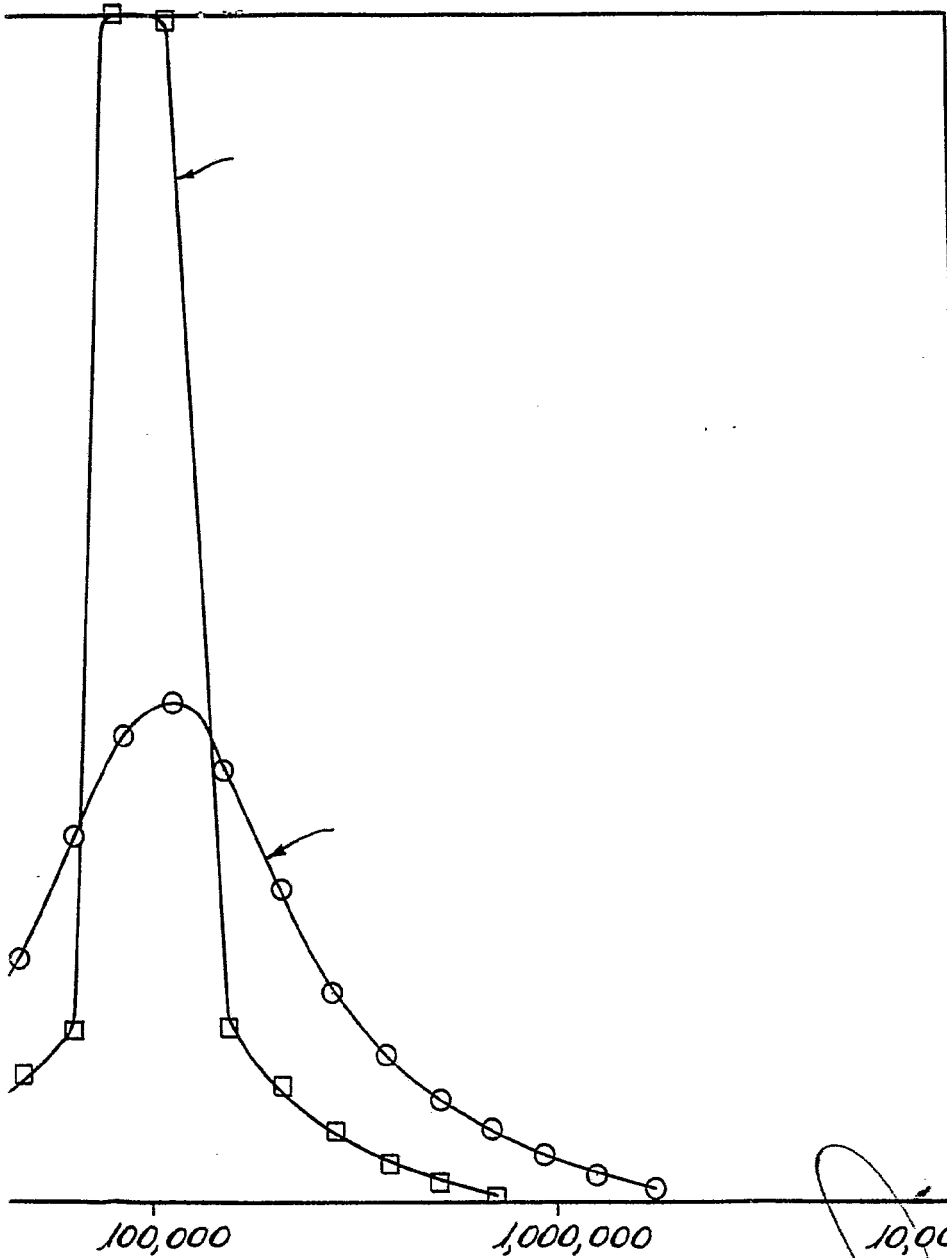
FIG. I

345689

FIG. 1



345689



FRANCIA

30 NOV 1960



345689

FIG. 2

