



Nº 348.335

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A., rela-
tiva a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI-
MEROS"

= = = = =

Inventores: Virgil Leland Hansley, Lowell
Don Grinninger, Fred Keith
Morgan y Harry Greenberg

Prioridad: Solicitudes de patente en U.S.A.
nos. 601.850 y 609.998 de fechas
15 diciembre 1966 y 18 enero 1967,
respectivamente.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros olefínicos modificados y de injerto, y más particularmente a un procedimiento para la metalación de un substrato polimérico olefínico utilizando un hidrocarburo de metales alcalinos seguida por la introducción de substituyentes en los puntos de reacción así producidos en el polímero de base. - - - - -

5.

Esta invención se refiere también a un procedimiento para la producción de alfinpolímeros modificados y de injerto, y más particularmente a un procedimiento para la preparación de un substrato alfinpolimérico utilizando un alfincatalizador seguida por la introducción de substituyentes en los puntos de reacción de metales alcalinos presentes en el alfinpolímero. - - - - -

10.

15.

Hace tiempo que se conoce que las diolefinas alifáticas conjugadas o los compuestos aromáticos de vinilo, si se hacen reaccionar con un metal alcalino, pueden ser dimerizados bajo condiciones selectivas. El compuesto resultante puede ser carbonatado para formar el ácido. El procedimiento hace posible sintetizar los hidrocarburos poliolefínicos alifáticos más altos, tales como octa-1,6-dieno, por simple inclusión de un compuesto que tenga un átomo activo en la mezcla de reacción. - - - - -

20.



Con el desarrollo de los polímeros altos de hidrocarburos olefínicos, se estimuló la investigación en el uso de este tipo de reacción para preparar polímeros de hidrocarburos poliolefínicos, tales como butadieno e isopreno. - - -

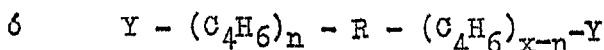
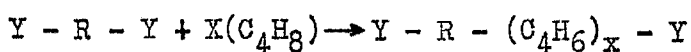
5. Se sabe ahora perfectamente que los metales alcalinos son excelentes catalizadores en la polimerización de monómeros para formar polímeros terminalmente reactivos en los que el metal alcalino se halla en uno o ambos extremos de la cadena polimérica. Estos polímeros han sido denominados
10. "telequéricos" (telechelico) en muchas de las patentes de este campo. La expresión "telequéricos" significa que hay átomos de metales alcalinos en cada extremo de la cadena, y la expresión "semitelequéricos" que hay un metal alcalino sólo en un extremo de la cadena. El litio es el metal alcalino preferido, pero se señalan también como utilizables el sodio y el potasio, aunque los productos de reacción pueden ser menos estables. - - - - -
- 15.

- Como se ha expuesto en una de las primeras patentes de este campo, publicada en 1964, los monómeros utilizados pueden ser un dieno conjugado, tal como un butadieno, una olefina vinilsubstituída, tal como estireno, ésteres de ácido acrílico, compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo, y compuesto de vinilideno tales como cloruro de vinilideno. La polimerización de los monómeros tiene lugar en
20. presencia de un compuesto metálico organopolialcalino, que tiene de 2 a 4 átomos de metal alcalino, tal como el producto de reacción de un polihaluro orgánico y de un metal alcalino
- 25.



lino, por ejemplo, 1,4-dilitobutano. El compuesto organopolialcalino inicia la polimerización y el radical orgánico se incorpora en la cadena polimérica, fijándose terminalmente el metal alcalino en cada extremo de la cadena polimérica,

5. como sigue:



(Y es el metal alcalino). - - - - -

Los átomos de metal alcalino terminalmente reactivos pueden reemplazarse por medio de varios reaccionantes para introducir otros grupos, o por medio de polímeros para formar polímeros en bloque. El número de reacciones y de productos finales posibles es muy extenso, y constituyen el objeto de un gran número de patentes publicadas. - - - - -

10.

La característica notable y distintiva de los polímeros que se forman por medio de la reacción indicada en una de las patentes publicadas es que el metal alcalino se halla sólo en los extremos terminales de la cadena. Esto hace posible controlar específicamente la estructura del polímero de base y situar cualesquiera adiciones que se fijen a la misma. El polímero mismo puede fijarse a otro polímero que contenga substituyentes tales como grupos éster, amido, ciano, ceto, sulfonilo, epoxi y aldehído (pero no átomos de hidrógeno activos, como en los grupos carbonilo, alcohol o amino), de modo que se forme un polímero de injerto, constituyendo el polímero que termina en metal alcalino una o más cadenas laterales. Este procedimiento se describe también en una patente

15.

20.

25.



publicada. - - - - -

- Otra técnica patentada para preparar polímeros de injerto de alfaolefinas utiliza un derivado metálico de polímeros o copolímeros de estireno que contienen halógeno en el
5. núcleo benceno, preparado haciendo reaccionar el polímero con un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo o con un compuesto organometálico. Este compuesto polimérico metalorgánico se utiliza como único componente de un sistema catalítico coordinado, para efectuar la polimerización de una alfaolefina.
 10. El segundo catalizador es un haluro de titanio o de circonio. La olefina se fija al núcleo benceno del estireno por medio del catalizador, formando en él cadenas laterales poliméricas. El polímero final es en su mayor parte poliolefina que contiene de 1 a 10% de poliestireno como polímero de base.
 15. Otras patentes describen polímeros litiados similares, en los que el litio es reemplazado por otros compuestos orgánicos de modo que se formen grupos amida, cetona, alcohol y epoxi en el anillo benceno del poliestireno. Estos polímeros sitúan necesariamente los grupos o los polímeros injertados en el grupo benceno.
 20. - - - - -

25. Morton y sus colaboradores, en una serie de artículos del Journal of the American Chemical Society, que se inició en 1947, describen un catalizador organometalalcalino para la polimerización de olefinas y particularmente dienos, que denominaron catalizador alfin o "alfincatalizador" (alfin catalyst), J. Am. Chem. Soc. 69, 161; 167; 950; 1675; 2224 (1947). La palabra "alfin" se tomó de la utilización de un alcohol y una olefina (en inglés olefin) en su preparación. El



alcohol, un n-alquilcarbinolmetílico, en forma de la sal sódica, y la olefina, también en forma de la sal sódica, forman un complejo que constituye el catalizador. - - - - -

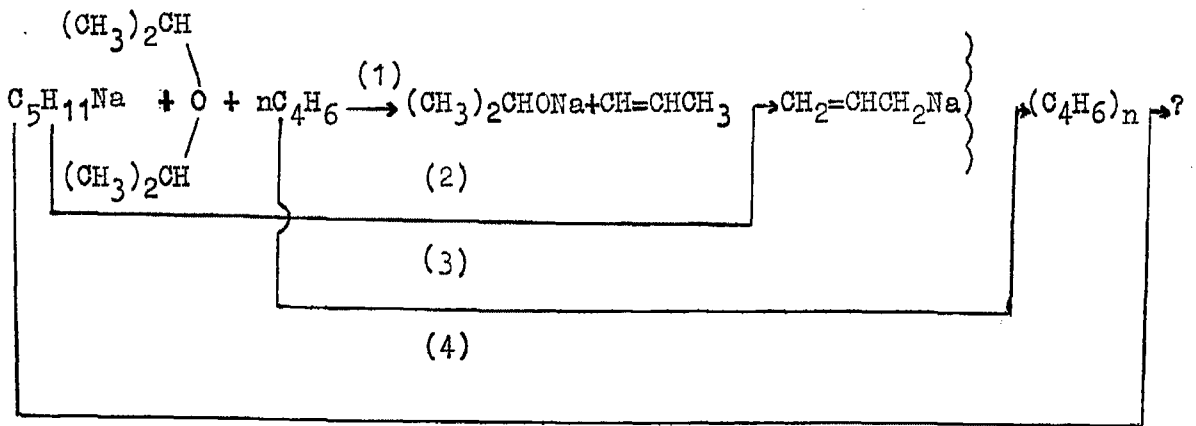
Morton y otros señalaron que estos catalizadores

5. provocaban la polimerización de butadieno, isopreno y otros dienos, sólo o junto con otros compuestos orgánicos copolimerizables, de naturaleza olefínica en la mayor parte de los casos. El catalizador se descubrió en el curso de un estudio de la adición de compuestos organosódicos a los dienos. Más
10. tarde, Morton resumió los trabajos realizados hasta 1950 en Ind. Eng. & Chem. 42, 1488-1496 (1950). Aquí, Morton señaló que los alfincatalizadores eran diferentes de otros catalizadores de compuestos sódicos y del sodio metálico en casi todos los aspectos. Aquéllos provocan la polimerización en minutos, mientras que los otros compuestos sódicos o el sodio metálico requieren considerablemente más tiempo. Algunos mililitros de suspensión de catalizador en una solución de 30 ml de butadieno en 150 ml de pentano se endurecerá formando un
15. gel sólido en cosa de segundos, y el contenido saldrá con fuerza de un frasco taponado al cabo de aproximadamente dos
20. minutos. No pueden aislarse productos intermedios. La reacción de polimerización tiene lugar con una alta proporción de adición 1,4 en contraste con la tendencia a la adición 1,2 en la polimerización ordinaria catalizada por sodio. - -
25. Los polímeros obtenidos utilizando alfincatalizadores se denominaron alfinpolímeros o alfincauchos, y contienen



sodio en la molécula. Debido a la velocidad y facilidad de la reacción, han atraído un interés considerable en los años 40 y al principio de los 50. Sin embargo, la muy alta velocidad de la reacción provoca problemas. Los alfincauchos presentaban la desventaja de tener un peso molecular extremadamente alto, generalmente de más de tres millones, y frecuentemente por encima de los diez millones. Como resultado de ello, aunque los polímeros están generalmente libres de gel y tienen una alta resistencia a la tracción, superior resistencia a la abrasión y a la desgarradura, son también muy bastos y presentan poca resistencia a la ruptura, y, por consiguiente, baja capacidad de formación de bandas, en la laminadora. Por ello es difícil, si no imposible, tratarlos con el equipo clásico. Por consiguiente, el interés y la investigación sobre los alfincauchos ha disminuído en los últimos años y, en esta forma original, han hallado una aplicación comercial muy pequeña.

Morton, Ind. & Eng. Chem. 42 1488-1496 (1950), ha pretendido explicar la formación de un alfinpolimero no hinchante e insoluble como una reacción de metalación. Presumía que la formación del polimero implicaba una reacción en cuatro etapas:





La cuarta etapa, metalación del polímero por medio de sodio amilo, la consideraba representada por la acción del sodio amilo sobre un alfinpolímero, Morton y Ramsden, J. Am. Chem. Soc. 70 3132 (1946), Tabla V. Concluía, de acuerdo con ello, que la etapa final era la metalación extensiva del polímero, con formación de producto insoluble no hinchante. Esto presta soporte a la opinión de que un alfinpolímero incluye una proporción de sodio en puntos de la cadena, así como en los extremos terminales de la cadena, por donde crece el polímero. Sin embargo, la metalación que da por resultado la formación de enlaces transversales y de gel está en una fase demasiado avanzada de la polimerización para formar un polímero útil. - - - - -

En un esfuerzo para producir polímeros comercialmente atractivos, como se describe en ciertas patentes publicadas, los investigadores han intentado reducir la viscosidad de trabajo de los polímeros por medio de la incorporación de plastificantes líquidos, particularmente aceites hidrocarburo de petróleo. Se ha indicado que los productos resultantes eran particularmente utilizables en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos. - - - - -

Como se ha descrito en otras patentes publicadas, otro grupo ha trabajado en una dirección diferente y ha pretendido limitar el peso molecular del polímero por incorporación de un modificador del peso molecular, constituido por compuestos dihidroaromáticos. Se ha indicado que estos moderadores daban un control del peso molecular en unos límites



de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.250.000. Se ha demostrado además (Rubber Age 94 87-92, octubre 1963) que esta modificación, a diferencia de otras reseñadas anteriormente, no daba por resultado un cambio importante en la composición del alfinpolímero. - - - - -

5. Según un aspecto primario de la presente invención, se provee un procedimiento para preparar polímeros olefínicos de cadena ramificada que tengan una pluralidad de átomos de metal alcalino fijados a los mismos en átomos no terminales alifáticos de carbono primario, secundario o terciario de la cadena del polímero olefínico. A diferencia de los polímeros telequéricos, estos átomos de metal alcalino están presentes en posiciones intermedias a lo largo de la cadena. A diferencia del poliestireno con metal alcalino de la técnica anterior, estos átomos de metal alcalino están fijados a átomos alifáticos de carbono de la cadena polimérica. Así, los polímeros de la invención pueden ser y preferentemente son de naturaleza totalmente alifática. - - - - -

10. Según un aspecto secundario de la presente invención, se provee un procedimiento para preparar alfinpolímeros modificados que tienen un sustituyente o una pluralidad de sustituyentes fijados a los átomos alifáticos de carbono primario, secundario o terciario de la cadena alfinpolimérica. A diferencia de los polímeros telequéricos modificados, estos sustituyentes pueden estar presentes en posiciones intermedias a lo largo de la cadena, así como en posiciones terminales. A diferencia de los poliestirenos modificados de

15.

20.

25.



la técnica anterior, estos substituyentes están fijados a los átomos alifáticos de carbono de la cadena polimérica. Así, los polímeros de la invención pueden ser y preferentemente son de naturaleza totalmente alifática. - - - - -

5. Los polímeros olefínicos con metales alcalinos del aspecto primario de la invención son completamente versátiles, y sufren las reacciones de los polímeros que presentan metales alcalinos terminales de la técnica anterior, con monómeros y polímeros reactivos. Sin embargo, debido a las posiciones intermedias de los átomos de metal alcalino en la cadena, se proveen polímeros y copolímeros de injerto y no polímeros de bloque. - - - - -
- 10.

- Los alfinpolímeros modificados del aspecto secundario de la invención son el producto de la reacción de alfinpolímeros que contienen sodio, u otros metales alcalinos, con monómeros y polímeros reactivos. Debido a las posiciones de los átomos de metal alcalino en la cadena, se proveen alfinpolímeros y alfincopolímeros de injerto, así como alfinpolímeros de bloque. - - - - -
- 15.

20. Como realizaciones preferidas de la invención, se proveen procesos para preparar polímeros olefínicos y alfinpolímeros modificados que pueden hacerse notablemente similares a los alfincauchos por lo que se refiere a sus propiedades físicas, que tienen un peso molecular razonablemente bajo y que pueden tratarse con equipo clásico, pero que, no obstante, poseen los deseables altos valores de resistencia a la flexión, la exentibilidad de gel, la alta resistencia a la
- 25.



tracción, la superior resistencia a la abrasión y la alta resistencia a la desgarradura de los alfincauchos. Tales polímeros de la invención pueden tratarse para la formación de materias primas para bandas de rodadura de neumáticos de

5. excelente calidad. Además de estas propiedades, los polímeros preparados según la invención tienen una mayor versatilidad y una mayor variedad de propiedades que los alfincauchos, debido a que el proceso hace posible controlar estrechamente las propiedades físicas dentro de cualesquiera límites deseados.
10. Este grado de control no es aún posible en la preparación de alfincauchos, utilizando alfincatalizadores sin modificadores de peso molecular. El procedimiento es aplicable a la modificación de alfincauchos preparados a partir de alfincatalizadores con modificadores del peso molecular. - - - - -

15. Será evidente, sin embargo, por la naturaleza del polímero de base que contiene metal alcalino, que es posible, también, preparar según la invención una serie de polímeros olefínicos y de alfinpolímeros modificados que sean completamente diferentes de los alfincauchos por lo que se refiere a las propiedades. Esto es posible por medio de una selección del polímero substrato o del alfinpolímero substrato con metal alcalino y del compuesto que es polimerizado con él o sustituido en él. Así, la invención no está restringida en forma alguna a la preparación de materiales del tipo alfincaucho. -

25. Se halla en efecto dentro del marco del procedimiento de la invención el preparar polímeros polifuncionales que tengan una base o substrato de polímero olefínico, que tenga



una pluralidad de átomos alifáticos de carbono en la cadena polimérica de base a la que se fijan substituyentes funcionales que reaccionen con un grupo de metal alcalino fijado a un átomo alifático de carbono. Tales substituyentes pueden

5. ser inertes o reactivos para con otros compuestos, de modo que produzcan interesantes substituyentes de cadena ramificada sobre el polímero de base. Si el substituyente se fija por medio de un átomo de carbono, se forma en el polímero de base una pluralidad de grupos ramificados de carbono secundario, terciario o neo. - - - - -

10.

Está también dentro del marco del procedimiento de la invención preparar polímeros polifuncionales que tengan una base o substrato de alfinpolímero, que tenga una pluralidad de átomos de carbono en la cadena polimérica de base a

15. la que se fijan substituyentes funcionales por reacción con un grupo de metal alcalino fijado a tales átomos de carbono de la cadena. Estos átomos de carbono son usualmente alifáticos, pero en el caso de alfinpolímeros de estireno y que contengan estireno, tales átomos de carbono pueden ser alifáticos o aromáticos. Tales substituyentes pueden ser inertes o

20. reactivos para con otros compuestos, de modo que produzcan interesantes substituyentes de cadena ramificada sobre el alfinpolímero de base. Si el substituyente se fija por medio de un átomo de carbono, se forman en el polímero de base una pluralidad de grupos ramificados de carbono secundario, terciario

25. o neo. - - - - -



Según el aspecto primario de la invención, un substrato de polímeros olefínico que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos fijados a los átomos de carbono alifáticos de la cadena del polímero de base se metala con un

5. hidrocarburo de metal alcalino, a fin de formar un polímero de base que tiene una pluralidad de átomos de metal alcalino no terminales en el mismo, fijados a dichos átomos de carbono. La expresión "activo" se utiliza para referirse a un hidrógeno activo que es reemplazable por un metal alcalino. El

10. hidrógeno puede ser un hidrógeno secundario o terciario, o en algunos casos un hidrógeno primario, cuando es suficientemente activo, como en el grupo metilo CH_3 de polímeros de estireno α -metilo y de polímeros de isopreno. En la etapa siguiente de la reacción, los grupos de metal alcalino substituyentes se hacen reaccionar con otro compuesto que sea

15. reactivo para con ellos y son desplazados por el mismo, substituyendo en el substrato el radical substituyente de dicho compuesto. Los compuestos reactivos para con los metales alcalinos pueden introducir de este modo una variedad de substituyentes en el substrato, y éstos constituirán substituyentes secundarios cuando se fijen a un átomo primario de carbono (aunque el substituyente puede fijarse a la cadena principal en un átomo terciario o neo de carbono), substituyentes terciarios cuando se fijen a un átomo de carbono de la cadena

20. secundaria, y substituyentes neo o cuaternarios cuando se fijen a un átomo de carbono de la cadena terciaria. La expresión "cuaternario" se utiliza aquí genéricamente, de modo que comprenda los carbonos neo. - - - - -



El substituyente puede, si se desea, ser polimerizable o capaz de reaccionar con otro compuesto para formar un polímero, de modo que sea capaz de formar una cadena lateral de alto peso molecular. De este modo puede superponerse al

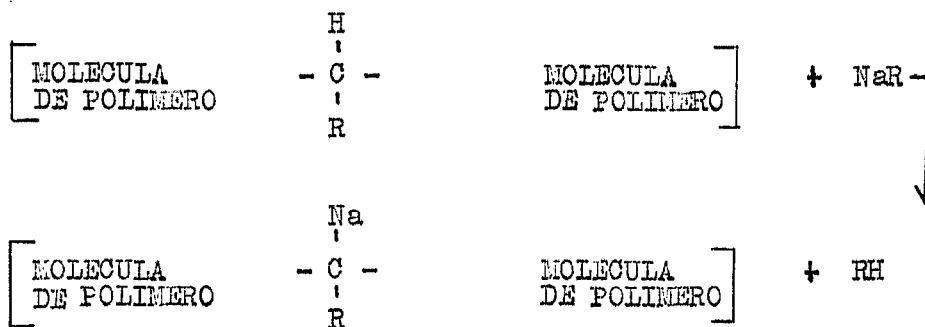
5. polímero substrato olefínico una pluralidad de largas cadenas laterales terciarias o cuaternarias no terminales. Estas, según la naturaleza del monómero, pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica o mezclas de las mismas, pero en todo caso, desde luego, la
10. molécula del polímero de base será de carácter alifático. Así, por medio de una adecuada selección del polímero substrato olefínico, de las cadenas laterales y de los correspondientes pesos moleculares de cada una, es posible producir polímeros terciarios o cuaternarios de cadena ramificada que son,
15. por sus propiedades, similares a los alfincauchos. Es también posible producir polímeros de base alifáticos terciarios o cuaternarios que se formen específicamente para cualquier fin deseado. - - - - -

- Una molécula de polímero olefínico con cadenas laterales terciarias o cuaternarias regularmente espaciadas
20. puede ser de estructura estereoespecífica, trans o cis, predominantemente o totalmente, según el método utilizado en su preparación y según la configuración de la olefina de partida. Puede también ser no estereoespecífica, es decir, una mezcla
25. de trans y cis en proporciones casi iguales o iguales. El procedimiento de la invención hace posible introducir estructuras estereoespecíficas o no estereoespecíficas en el substrato polimérico de base, reduciendo o aumentando la estereoespeci-



idad según se desee. Cadenas de tipo vinilo como el substrato pueden modificarse de manera similar y pueden también introducirse cadenas de tipo vinilo como substituyentes en substratos estereoespecíficos y no estereoespecíficos. - - - - -

5. El polímero substrato olefínico podrá tener una pluralidad de hidrógenos primarios, secundarios o terciarios no terminales activos, o activados, o reactivos o suficientemente ácidos, fijados a un átomo de carbono alifático y con los que puede reaccionar el hidrocarburo de metal alcalino, desplazando el hidrógeno y substituyendo el metal alcalino, formando el hidrocarburo o "hidrocarburo" (hydrocarbon) libre del hidrocarburo de metal alcalino como subproducto. La siguiente reacción con un hidrocarburo sódico es ilustrativa, mostrando un hidrógeno secundario o terciario (R es H o un radical orgánico), preferentemente un grupo hidrocarburo,
10. como uno solo de la pluralidad de tales puntos en la molécula del polímero: - - - - -

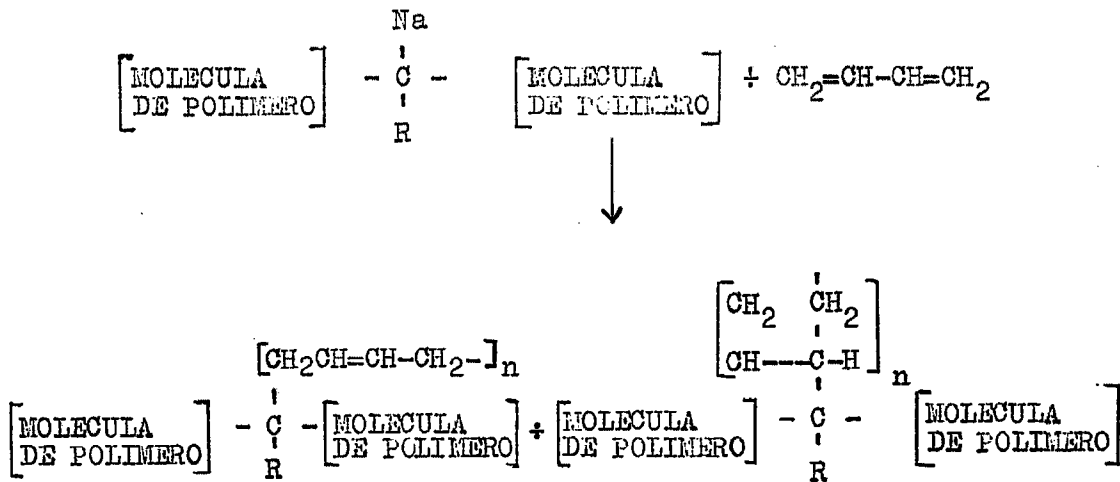


- Se sobreentenderá desde luego que la molécula de polímero contiene una pluralidad de tales grupos CHR, y que hay una pluralidad de grupos substituyentes de metal alcali-
- 20.



no no terminales en el producto de reacción. - - - - -

En la siguiente etapa de reacción, este grupo sodio (u otro metal alcalino) es substituído por otro grupo, derivado de un reactivo compuesto, con un compuesto organo-metalalcalino tal como un compuesto monomérico orgánico que sea capaz de polimerizar para formar una larga cadena lateral en la molécula del polímero. La reacción siguiente con butadieno es ilustrativa: - - - - -



En esta reacción n representa el número de unidades butadieno de las cadenas 1,4- y 1,2-poliméricas que quedan fijadas al carbono que anteriormente soportaba el átomo de sodio. Desde luego habrá una pluralidad de tales cadenas laterales en la molécula final, correspondiente al número final de grupos sodio del reaccionante. Pueden existir cadenas 1,2- y 1,4- mezcladas. - - - - -

El hidrocarburo de metal alcalino puede ser cualquier hidrocarburo de metal alcalino capaz de reaccionar con un hidrógeno activo, es decir un hidrógeno primario, secundario o terciario fijado a un átomo de carbono alifático. El



sodio es el metal alcalino preferido, pero en la mayor parte de los casos puede utilizarse potasio como sustituto del sodio, puesto que es sólo en muy pocos casos que el sodio y el potasio difieren apreciablemente por lo que se refiere a

5. su reactividad y por los tipos de productos que producen.

Pueden emplearse también el cesio y el rubidio. El litio es usualmente inactivo, puesto que no tiende a formar grupos litio no terminales a través de la reacción de transmetalación.

Puede emplearse cualquier hidrocarburo de metal

10. alcalino con las limitaciones anteriores. El radical hidrocarburo del mismo es normalmente un grupo alquilo que tiene de cuatro a aproximadamente diez átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse también grupos aromáticos y los grupos cicloalifáticos son también frecuentemente eficaces. Los

15. grupos típicos incluyen n-butilo, isoamilo, isobutilo, isohexilo, isoctilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, fenilo, xililo, toloilo y ciclohexilo. - -

Son ejemplos de hidrocarburos de metales alcalinos

20. el sodio butilo, potasio butilo, sodio isoamilo, potasio n-amilo, sodio hexilo, sodio 2-etilhexilo, sodio dodecilo, potasio isononilo, potasio decilo, sodio fenilo, potasio fenilo, sodio bencilo, sodio ciclohexilo, potasio ciclopentilo y potasio fenetilo, cesio n-amilo y cesio fenilo, rubidio hexilo y rubidio fenilo. - - - - -

25. En muchos casos, es posible emplear el metal alcalino en forma de metal libre y en presencia del compuesto or-



gánico que debe hacerse reaccionar con el polímero sustrato olefínico. En este caso, el hidrocarburo de metal alcalino puede formarse tal vez como un producto intermedio en la reacción de acoplamiento que tiene lugar. Cualquiera que sea el mecanismo el radical del compuesto que forma el sustituyente orgánico queda fijado al polímero sustrato en una posición no terminal y, si es un monómero, puede polimerizarse para formar la cadena lateral intermedia deseada. - - - - -

10. Como compuesto que forma el sustituyente orgánico puede emplearse cualquier compuesto capaz de reaccionar con un átomo de metal alcalino fijado directamente al carbono. Si es un monómero, y si se desea la polimerización, es autopolimerizable en presencia de un hidrocarburo de metal alcalino o en presencia de metal alcalino libre. Estos compuestos con-

15. tienen como radicales componentes el mismo radical sustituyente y otro grupo que es reactivo para con el metal alcalino y en muchos casos (pero no en todos) se pierde para el metal alcalino, para formar un compuesto de metal alcalino como subproducto, mientras que el radical sustituyente queda fijado

20. al sustrato polimérico. Los grupos reactivos de metales alcalinos que pueden estar presentes en estos compuestos incluyen los haluros, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro, dobles enlaces olefínicos carbón-carbón que tienen un átomo de hidrógeno o haluro reactivo en un átomo de carbono de los mismos,

25. grupos tio, grupos hidroxilo, grupos ceto, grupos haluro ácido, grupos ácido, grupos amido y amino y grupos cíclicos 1,2-oxiéter, como en los óxidos de alquileo. - - - - -



Las olefinas son conjugadas y pueden tener de aproximadamente cuatro a aproximadamente veinte átomos de carbono y desde dos a cuatro grupos olefínicos. De éstos, por lo menos dos deben ser conjugados. Cuanto más alto es

- 5. el peso molecular, más lenta es la reacción que tiene lugar, prefiriéndose así por consecuencia que la olefina tenga menos de diez átomos de carbono. - - - - -

Las olefinas conjugadas típicas incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, dimetilpentadieno, metilo, isopreno, 1-fenilbutadieno y divinilbenceno. Pueden emplearse también el estireno y los estirenos alquilsustituídos, tales como metilestireno y dimetilestireno. Los trienos y los tetraenos superiores incluyen dibutadieno y 1,3,5-hexatrieno. - - - - -

- 10. Pueden emplearse también otros tipos de monómeros reactivos para con los metales alcalinos. - - - - -

El disulfuro de carbono producirá derivados ditiocarboxi del polímero substrato olefínico. Las agrupaciones ditiocarboxi que resultan entonces a lo largo de la cadena pueden

- 20. hacerse reaccionar adicionalmente, utilizando reaccionantes que sean reactivos para con los grupos CSH , tales como $\begin{matrix} \text{H} \\ || \\ \text{S} \end{matrix}$ alcoholes, para producir tioésteres. Los cloruros ácidos y los cloruros diácidos darán cetocauchos. Los cloruros
- 25. diácidos reaccionarán con glicoles para dar cadenas laterales poliméricas con grupos éster; así, por ejemplo pueden hacerse reaccionar cloruro de ácido succínico, cloruro de ácido adi-



pico, cloruro de ácido malónico, cloruro de ácido glutánico, epóxidos, como óxido de etileno, óxido de propileno, para producir cadenas laterales poliméricas cetónicas e hidroxilo.-

- Pueden hacerse reaccionar haluros alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y, en algunos casos, forman cadenas laterales de considerable longitud. Así, por ejemplo, pueden utilizarse cloruro de etilo y dicloruro de etileno, cloruro de ciclohexilo, cloruro de 1,4-diclorociclohexilo, α , β -dicloroetilbenceno, clorobenceno y paradiclorobenceno para producir cadenas laterales monoméricas y poliméricas, alifáticas y aromáticas. - - - - -
- 5.
- 10.

- Puede hacerse reaccionar azufre elemental con los grupos de metales alcalinos para producir grupos mercapto, que pueden entonces modificarse por reacción ulterior para producir cadenas laterales enlazadas al polímero substrato olefínico por medio de grupos etersulfúricos. De este modo, pueden obtenerse cauchos que contengan azufre. Puede hacerse reaccionar oxígeno para dar peróxidos o un producto primario, descomponible en cetonas y alcoholes. - - - - -
- 15.

- Los compuestos que tengan la estructura XNR_1R_2 en donde X es halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, darán cadenas laterales aminodisubstituídas en el polímero substrato olefínico. Estas tienen también propiedades inusitadas, y pueden hacerse reaccionar, si se desea, según la naturaleza de R_1 y R_2 para producir cadenas laterales largas enlazadas al polímero substrato olefínico por medio de un átomo de ni-
- 20.
- 25.



trógeno. - - - - -

De una manera similar, pueden obtenerse grupos sulfí-
 nicos y sulfónicos fijados al polímero substrato haciendo
 reaccionar el polímero con SO_2 , SO_2Cl_2 , $SOCl_2$ y compuestos
 5. similares. El cloro, el bromo y el yodo pueden hacerse reac-
 cionar con el metal alcalino para dar polímeros que contengan
 halógeno, y éstos pueden también hacerse reaccionar adicional-
 mente para producir grupos laterales. - - - - -

Los óxidos de alquileo tales como óxido de etileno,
 10. óxido de propileno, óxido de 1,3- y de 1,2-ciclohexeno,
 óxido de 1,3- y 1,2-butileno, óxido de butadieno, óxido de
 estireno y similares, o las acetonas completamente substituí-
 das, reaccionan con los grupos de metal alcalino para crear
 compuestos que contienen un grupo hidroxilo para cada metal
 15. alcalino presente. Tales polímeros tienen propiedades deseaa-
 bles debido a la presencia del grupo hidroxilo y este grupo
 puede hacerse autorreaccionar con otros materiales, tales co-
 mo ácidos y cloruros ácidos para producir interesantes cade-
 nas laterales. Si el ácido o los cloruros ácidos son poli-
 20. funcionales, y se incluye también un glicol, se obtendrán
 cadenas laterales esterpoliméricas. - - - - -

Es evidente de lo anterior que el procedimiento de
 la invención tiene una versatilidad considerable y puede uti-
 lizarse para producir una amplia variedad de polímeros, basa-
 25. dos en el polímero substrato olefínico. - - - - -



Usualmente se prefiere emplear como polímero sub-
trato olefínico un polímero estereoespecífico, cuyas cadenas
laterales están dispuestas aproximadamente 100% cis ó 100%
trans. Tal material de base puede entonces modificarse a con-
5. veniencia con un monómero polimerizable cuando se desee in-
troducir cualquier cantidad de estructura no estereoespecí-
fica o vinílica en dichas cadenas, de modo que se modifiquen
las propiedades del polímero estereoespecífico en el grado
deseado. Esto sería difícil de hacer por copolimerización
10. del monómero utilizado para la cadena lateral y el monómero
utilizado para la cadena del polímero substrato olefínico,
puesto que sería imposible producir entonces un "espinazo"
(backbone) estereoespecífico para el polímero. El polímero
estereoespecífico, puesto que forma el espinazo de toda la
15. molécula, es principalmente responsable de las propiedades
del producto final, pero estas propiedades se modificarán
desde luego de una manera más sutil por medio del número y
el tipo de cadenas laterales que se introducen, y de su peso
molecular medio. - - - - -

20. También puede modificarse, por medio del procedi-
miento de la invención, los polímeros olefínicos que tengan
una estructura no estereoespecífica, tales como polímeros
cis-trans mezclados, polímeros de tipo vinilo y polímeros vi-
nil-cis-trans mezclados que tengan cualesquiera proporciones
25. de estas distintas estructuras. - - - - -



Son polímeros substrato olefínicos ilustrativos el trans-polibutadieno, cis-polibutadieno, caucho etileno-propileno, poli-1,2-propileno, caucho natural, cis-trans-polibutadieno mezclado, trans-poliisopreno, cis-poliisopreno, polietileno, cis y trans poli-1,2-butileno, poliestireno, poli-2,3-dimetilbutadieno, polipiperileno, poli-a-metil-estireno, naftaleno de polivinilo, poliisobutileno, poli-1,3-pentadieno, poli-4-metil-1,3-pentadieno, poli-2-metil-1,3-pentadieno, copolímero de butadieno-estireno, y copolímero de isopreno-estireno. - - - - -

5.

10.

La cantidad de metal alcalino no terminal que se introduce en forma de grupos reactivos en el polímero substrato olefínico no precisa ser grande. Una cantidad tan pequeña como un equivalente de metal alcalino por 100.000 unidades de peso molecular del polímero dará un producto modificado con interesantes propiedades. Puede emplearse si se desea tanto como un equivalente de metal alcalino por 1000 unidades de peso molecular de polímero. La cantidad utilizada dependerá del grado de modificación deseado, de la naturaleza del substituyente que se introduce y de su peso molecular. - - -

15.

20.

La proporción de compuesto orgánico que se hace reaccionar con los grupos de metal alcalino en el polímero substrato puede variar ampliamente y no es en ningún modo crítica. Una cantidad tan pequeña como 0,01% en peso del polímero substrato modificará notablemente las propiedades del polímero. No hay ningún límite superior real en la canti-

25.



dad de sustituyente que puede introducirse pero, desde luego, cuando la cantidad es muy alta las propiedades originales del polímero substrato olefinico pueden modificarse de modo que desaparezcan virtualmente, desplegando en cambio,

5. el producto resultante, principalmente, las características de los sustituyentes de la cadena lateral. Si, por ejemplo, el peso molecular combinado de las cadenas laterales es mucho mayor que el del polímero substrato, entonces obviamente las propiedades de las cadenas laterales pueden preponderar

10. en gran manera sobre las propiedades de la base. - - - - -

Así, usualmente, la cantidad de sustituyente que se introduce no excederá de aproximadamente 200% en peso del polímero substrato. Preferentemente, la cantidad de sustituyente está dentro de los límites de aproximadamente 80 a

15. aproximadamente 150%, para un sustituyente que sea de naturaleza polimérica, tal como una olefina o un compuesto de vinilo y dentro de los límites de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5%, para un sustituyente que sea de naturaleza monomérica, tal como un átomo de halógeno, un grupo epóxido,

20. un grupo tioácido y un grupo de ácido carboxílico. - - - - -

Las reacciones entre el substrato polímero olefinico y el hidrocarburo de metal alcalino y del producto de reacción con el compuesto que forma el sustituyente orgánico se realizan del modo más conveniente en presencia de

25. un solvente orgánico inerte, aunque si uno o más de los reaccionantes son líquidos a la temperatura de reacción pue-



de que no sea necesario un solvente. El solvente debe ser no polar, a menos que sea el mismo monómero. El solvente más deseable para un tipo particular de polímero se determina de la mejor forma por medio del ensayo y aproximación.

5. La concentración de los reaccionantes en el solvente no es de ningún modo crítica, y puede quedar entre límites tan pequeños como 5% a tan grandes como 80%, según la solubilidad de los reaccionantes y los productos de reacción. - - -

10. Son ejemplos de solventes los hidrocarburos parafínicos, tales como hexano, octano, isooctano, nonano; los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, mesitileno, xileno y etilbenceno; los hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano y los naftenos; y los solventes derivados del petróleo tales como los éteres de petróleo. Las monocolefinas son adecuadas como solventes, como la 2-buteno. El solvente deberá ser desde luego líquido bajo las condiciones de reacción, que incluyen presión superatmosférica. - - - - -

20. La reacción puede realizarse intermitentemente, haciendo reaccionar primero el polímero substrato olefínico con el hidrocarburo de metal alcalino y haciendo reaccionar luego el producto resultante con el compuesto que forma sustituyente orgánico. El sistema de reacción debe ser anhidro, y debe excluirse el oxígeno. Es necesaria una atmósfera inerte: puede utilizarse cualquier gas inerte, tal como nitrógeno, helio y argón, o bien la reacción puede hacer-
- 25.



se en un sistema bajo vacío con sólo la presión de vapor del solvente en el espacio libre de encima del medio de reacción. - - - - -

- La reacción tiene lugar de la mejor forma a una
5. temperatura elevada, aunque en muchos casos se observará una reacción lenta a temperatura ambiente. La temperatura de reacción preferida está dentro de los límites de aproximadamente 50 a aproximadamente 70°C. No es normalmente deseable exceder los 100°C, debido a las complicadas reacciones
 10. secundarias que pueden tener lugar entonces pero, si la reacción se controla cuidadosamente, es posible en algunos casos utilizar temperaturas tan altas como 150 ó 200°C. - - - - -

- Las reacciones con el hidrocarburo de metal alcalino y con el compuesto que forma sustituyente orgánico
15. tienen lugar de modo más bien rápido, y pueden terminarse en tan poco tiempo como una o dos horas. Usualmente, no se requieren tiempos de reacción que sobrepasen de aproximadamente ocho a diez horas. - - - - -

- Acabada la reacción, el polímero puede precipitarse de la solución o mezcla de reacción por adición de un
20. producto que no sea solvente del polímero, tal como un alcohol alifático o acetona. El material precipitado puede entonces eliminarse por centrifugación o por filtración y, después del lavado, queda listo para su tratamiento. - - - - -

25. Los ejemplos siguientes representan, según la opinión de los inventores, las realizaciones preferidas del



procedimiento y del producto del aspecto primario de la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

5. Una muestra de 1,4-trans-polibutadieno comercial, de peso molecular 100.000, se analizó por lo que respecta a la microestructura y se halló que estaba compuesto por

1,4-trans	88,9%
vinil	2,5%
1,4-cis	8,6%

10. Cinco partes de este producto se disolvieron en 150 partes de benceno y se situaron en un tubo de polimerización lleno de nitrógeno seco. Se añadieron entonces 44 cm³ de una suspensión de butil sodio en hexano que contenía 0,00025 mol sodio butilo por cm³. Se efectuó entonces la metalación del

15. polímero de base trans-polibutadieno con sodio butilo por calentamiento de la mezcla de reacción durante dos horas a 75°C.

Después de ello, la mezcla de reacción se enfrió a -20°C y se introdujeron 5,6 g de gas 1,3-butadieno. El tubo se calentó a 75°C, y se dejó proseguir la polimerización del

20. butadieno con el 1,4-trans-polibutadieno modificado por sodio durante cuatro horas. El producto se precipitó entonces por medio de la adición de etanol y se trabajó por lavado con etanol y agua en una mezcladora Waring. El polímero lavado, después de secado al vacío, pesó 8,9 gramos. Esto representaba



un incremento de peso de 58%. - - - - -

Porciones separadas de este polímero se separaron en dos fracciones por medio de permeación de gel y en cuatro fracciones por precipitación con alcohol a partir de tolueno. - - - - -

5.

A fines de comparación se preparó un alfincaucho. -

Se preparó un alfincatalizador cargando 660 cm^3 de hexano seco en un frasco de 3 cuellos provisto de agitador, hielo seco, condensador de reflujo y un baño de agua refrigerante. Se añadieron 96,6 gramos de sodio finamente dividido (1,2 átomos gramo), dispersados en alquilato ligero Sinclair según una dispersión al 28,6%. Se añadió alcohol isopropilo (0,4 mol) a esta dispersión en un período de veinte minutos, y se dejó reaccionar durante veinticinco minutos más, a temperatura ambiente y sin refrigeración. Entonces se añadió cloruro de n-butilo (44,5 g, 0,42 mol) en un período de veinticinco minutos. Se mantuvo la agitación durante otra hora, sin refrigeración. Se introdujo subsiguientemente en la mezcla un exceso de propileno seco (grado C.P.) que se mantuvo bajo reflujo durante doce horas. La preparación se dejó desgasar (eliminación de propileno) a temperatura ambiente. La lechada de reacción o catalizador se transfirió entonces a un recipiente de almacenaje bajo gas inerte, y se disolvió con suficiente hexano seco para preparar 1120 gramos (1600 cm^3). Esta lechada contenía 0,4 mol de isopropóxido sódico, 0,4 mol de sodio alilo y 0,4 mol de cloruro sódico. - - - - -

10.

15.

20.

25.



Se añadieron 30 partes de gas butadieno a 105 partes de hexano seco en un frasco de polimerización, aproximadamente a -15°C . - - - - -

5. El alfincatalizador (17,5 partes) se añadió entonces a la solución de hexano-butadieno. El sistema, bajo una atmósfera de nitrógeno, se mantuvo a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta la solidificación. Después de dos horas de reacción el sistema se abrió y se añadió etanol para destruir el catalizador y precipitar el polímero.
10. El producto precipitado se lavó en una mezcladora Waring con alcohol y agua para eliminar el solvente y los residuos inorgánicos solubles del catalizador. El polímero resultante se lavó adicionalmente con una solución de acetona que contenía N-fenil-2-naftilamina como inhibidor de oxidación para
15. eliminar la mayor parte del agua, y luego se secó a 40°C al vacío. Se obtuvo un rendimiento del 98% basado en el monómero cargado. El polímero tenía un peso molecular por encima de 5 millones (viscosidad intrínseca: 10). - - - - -

20. Las microestructuras de estos polímeros se indican en la Tabla I, en comparación con el trans-4-polímeros original, y un polímero de sodio butilo a partir de butadieno: - -



T A B L A I

Polímero	Método de separación	Número de fracciones	% en peso	Composición hallada		
				1,4-trans	1,2-vinil	Relación trans/vinil
Ejemplo 1	Permeación de gel	1	30	76,0	16,0	4,7
		2	70	67,7	25,0	2,7
	Precipitación en alcohol	1	35	83,9	4,1	
		2	35	70,0	15,9	3,7
		3	10	35,2	28,9	
		4	15	21,0	28,8	
	1,4-trans-polibutadieno	-	-	88,9	2,5	35,4
	Alfíncaucho	-	-	70	28	2,8
Politubadieno sodio butilo	-	-	21	48	0,44	

EJEMPLO 2

Una solución de 12,7 gramos de 1,4-cis-polibutadieno comercial, de peso molecular 250.000, disueltos en 150 cm³ de benceno, se situó en un tubo de polimerización bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Se metalató entonces por tratamiento con 40 cm³ de una lechada de sodio butilo 0,25 molar en hexano comercial. La reacción de metalación tuvo lugar a 70°C durante dos horas. Después de esto, el tubo se enfrió a



-20°C y se alimentaron 7,5 g de gas butadieno en la zona de polimerización. La polimerización se dejó proseguir durante dos horas a 70°C. La mezcla de reacción se vertió en etanol para precipitar el polímero y disolver las trazas de metal

5. alcalino. El polímero secado pesó 15,0 gramos, con un incremento en peso de 2,3 g. La microestructura del producto se determinó por análisis de infrarrojos. La comparación con el material de partida y con un polímero típico de sodio alquilo se muestra en la Tabla II. - - - - -

10.

T A B L A II

<u>Polímero</u>	<u>1,4-trans</u>	<u>vinil</u>	<u>1,4-cis</u>
Ejemplo 2	10,2	7,7	82,1
1,4-cis-polibutadieno	4,7	3,7	91,6
15. Polibutadieno de sodio butilo	21,0	48,0	-

El procedimiento introdujo así una considerable cantidad de polímero vinil y 1,4-trans en el 1,4-cis-polibutadieno. El producto no tenía ningún parecido con el polímero de sodio butilo, o con el cis-4-polímero, el "espinazo" del sustrato. - - - - -

20.

EJEMPLO 3

En otro experimento, una mezcladora Day de una capacidad total de 5 galones (aproximadamente, 19 l) provista de



una atmósfera inerte y de alimentaciones para el catalizador y el solvente del butadieno, se cargó con 15 l de benceno tratado con tamiz molecular (3A) y 1 kg de un trans-4-polibutadieno comercial (peso molecular 100.000). Esta mezcla se agitó durante doce horas bajo una atmósfera inerte para garantizar la solución completa. - - - - -

5.

Después de acabada la solución se añadieron 3 kg de una solución de catalizador de sodio butilo en hexano que contenía un total de 0,75 mol de butil sodio activo. La mezcla de reacción se agitó durante otras dos horas a una temperatura de 68-70°C para acelerar la transmetalación de las cadenas del polímero por medio del butilsodio. En este momento y a esta temperatura se alimentó 1 Kg de butadieno, lentamente, durante un período de cuatro horas. Se prosiguió la agitación hasta que la temperatura hubo descendido a 60°C. - - - - -

10.

15.

El producto se trató con vapor para liberarlo del solvente, se lavó en una pequeña mezcladora Day y se secó en rodillos de caucho a 104°C. - - - - -

El peso total recuperado era de 1432 gramos. Esto corresponde a un injerto de butadieno de 30,1% en el transpolímero original. El valor Mooney del producto era de 56,5 (MI(1+4) 100°C). (El producto trans de partida tiende a fundir y por lo tanto da un valor Mooney muy bajo, de aproximadamente 30). La microestructura del producto injertado era: - - - - -

20.

25.	Trans	72,5% (por debajo de aproximadamente 85)
	Vinil	14,3
	Cis	13,2



El producto injertado se comparó con el material trans original en una fórmula de banda de rodadura para neumático como sigue: - - - - -

	<u>Trans-polibutadieno</u>	<u>Polímero de injerto</u>
5. Polímero	100 partes	100
Carbón	65	65
Aceite de tratamiento	30	30
Oxido de zinc	5	5
Acido esteárico	3	3
10. Parafina 1115	2	2
Santocure NS	1,5	1,5
Azufre	2,5	2,5

Con una vulcanización óptima de 40 minutos para ambos compuestos, la resistencia a la tracción máxima del polímero de injerto era 1650, en comparación con 2520 para el polímero de partida trans-4, mostrando el efecto de la plastificación interna de los injertos vinilo no terminales a lo largo de la cadena del transpolímero. - - - - -

EJEMPLO 4

20. Se injertó isopreno a trans-4-polibutadieno de una manera similar a la del Ejemplo 3. La carga fué como sigue: -

	Benceno	10 litros
	Trans-4-polibutadieno	1 kg
25.	Solución de catalizador en hexano	3 kg (0,75 mol de Na activo, como butil Na)
	Iso preno	0,5 kg



En este caso, todo el isopreno se añadió en quince minutos y la reacción se dejó proseguir durante un tiempo total de seis horas a 65°C. El aislamiento del polímero fué similar al del Ejemplo 3 y se recuperaron 1308 gramos de polímero, que es un injerto del 23,6%. El contenido de trans-4-

5. -polibutadieno bajó de 85% a 76,4%. El valor Mooney de la goma recuperada fué de 57, comparado con un Mooney de partida de 30 para el trans-4-polibutadieno. - - - - -

EJEMPLO 5

10. Se añadió a la unidad mezcladora Day una carga similar, como sigue: - - - - -

	Benceno	10 litros
	Polímero de trans-4-	
	-polibutadieno	1 kg
15.	Catalizador	3 l (solución en hexano de butil sodio - 0,75 mol de butil sodio presente)
	Isopreno	1 kg

El catalizador se dejó reaccionar bajo una atmósfera inerte con la argamasa de trans-4-polibutadieno durante dos horas a 78°C, antes de añadir el isopreno, que se introdujo en un período de cuarenta y cinco minutos. La temperatura de reacción se mantuvo en este punto durante cuatro horas y luego se dejó bajar lentamente durante las siguientes diez horas, durante el cual tiempo se dejó proseguir la polimerización. La reacción se acabó añadiendo 200 cm³ de metanol y el

20.



producto se aisló como anteriormente. - - - - -

5. El rendimiento de polímero de injerto seco resultante fué de 1855 gramos, que era un rendimiento del 85% basado en el isopreno añadido. El polímero era un polímero resiliente transparente y homogéneo, que no se parecía en nada al trans-4-polibutadieno de partida, opaco y plasticiforme. - -

EJEMPLO 6

10. Se realizó una carta de 10 l de benceno en la mezcladora Day de 5 galones (aproximadamente, 19 l) y se disolvió en la misma un kilogramo de cis-polibutadieno. Se añadieron tres litros de suspensión de butilsodio-hexano que contenía 0,75 mol de butilsodio total activo y la reacción se dejó proseguir durante dos horas a 73°C para completar la reacción de transmetalación. Entonces, se alimentó a esta mezcla de 15. reacción butadieno, 1000 g, durante un período de 1,5 horas. La reacción se dejó continuar a 55-70°C durante dieciseis horas. La temperatura era inferior y el tiempo más largo, debido al butadieno no reaccionado que reflúa. - - - - -

20. Después de este tiempo el polímero de injerto se aisló en forma de 1645 gramos de lámina de goma en los rodillos secadores. Esto era un rendimiento de injerto del 64,5% basado en el butadieno añadido, que daba un polímero de tipo injerto con 60,5% de espinazo de cis-polibutadieno con 39,2% de unidades poliméricas de injerto de cadena lateral de tipo 25. sodio o vinilo. La lámina de goma era un material homogéneo transparente, totalmente diferente tanto del material de parti



da como del polímero de vinilsodio. - - - - -

Los datos de la permeación de gel y de precipitación fraccionaria muestran que los injertos obtenidos en los anteriores Ejemplos 1 a 6 son uniformes. El polímero de vinilo elevado es muy soluble y se detectaría fácilmente. - - -

5.

EJEMPLO 7

En este experimentó se preparó una muestra de poli-butadieno de alto sodio vinilo como sigue: - - - - -

10. En una mezcladora de tipo Day de 5 galones (aproximadamente, 19 l) se colocaron 10 l de benceno seco tratado con tamiz molecular (3A) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron en aquélla 1758 ml de una solución de butilsodio en hexano, que contenía un total de 0,168 mol de butilsodio. A una temperatura de 50-70°C se introdujeron, en esta mezcla
15. agitada, 2500 g de butadieno CP, durante un período de dieciocho horas. El contenido total de sólidos desarrollados en la solución argamasa era de 16,4%. El exceso de butadieno se expulsó del sistema dejando aproximadamente 10 kg de argamasa. Esto supone un rendimiento de 1640 gramos, ó 66%, basado en
20. el butadieno cargado. - - - - -

El caucho vinilo era un material blando, demasiado pegajoso para ser aislado fácilmente de la argamasa en su totalidad, de modo que se conservó como la argamasa. La estructura de este material era: - - - - -



Trans	23,2%
Cis	18,5%
Vinil	58,3%

EJEMPLO 8

5. A fin de observar que una mezcla propiamente de caucho sodio o vinilo con trans-4-polibutadieno podía ser similar; la argamasa de goma del Ejemplo 7 se mezcló con una solución de trans-4-polibutadieno y se aisló de la manera usual. - - - - -

10. En la mezcladora Day abierta (5 galones, es decir, aproximadamente, 19 l) se vertieron 1877 gramos del caucho de sodio butilo con 16,4% de sólidos del Ejemplo 7. Esto equivalía a 308 gramos de polímero. Se añadieron lentamente, con mezclado, 514 gramos de trans-4-polibutadieno y se disolvieron en una mezcla uniforme de argamasa. - - - - -

15. El lavado de aislamiento y el secado, como anteriormente, produjeron un material que evidentemente era todavía una mezcla. Era un sistema opaco, de dos fases no homogéneas. El valor Mooney de esta mezcla era muy bajo, 6,0 (ML C+4) a 100°C. Se recordará del Ejemplo 3 que un injerto propiamente dicho producía un material que tenía un valor Mooney de 56,6.-

- - - - -

Los polímeros modificados según la invención tienen en general los empleos de los materiales poliméricos a partir de los cuales se preparan, pero sus propiedades mejo-



- radas pueden aumentar los límites de empleo y/o pueden mejorar su adecuabilidad para los usos finales generales de tales polímeros. Así, por ejemplo, los materiales de tipo caucho producidos según la invención son útiles en la fabricación de neumáticos para todo el tipo de vehículos. De manera similar, los cauchos sintéticos tales como polímeros y copolímeros de butadieno, isopreno, estireno y acrilonitrilo pueden utilizarse, después de modificación, en la fabricación de neumáticos para vehículos, como materiales de hermetización y como materiales de construcción cuando las propiedades físicas de estos polímeros sean deseables. - - -
- 5.
- 10.

- En muchos casos, los polímeros mejorados tendrán empleos que no tienen los materiales de partida, debido a alguna propiedad física difícil. Por ejemplo, un trans-4-
- 15.
- 20.
- para mencionar sólo dos. - - - - -

- El injerto de grupos funcionales según la invención sobre cadenas poliméricas de tipo elastomérico, tales como los alfincauchos, puede cambiar las propiedades del elastómero. La introducción de grupos laterales que tengan uniones epoxi puede producir elastómeros que tengan mejores
- 25.



propiedades adhesivas, y que pueden presentar enlaces transversales para proporcionar estructuras rígidas, por reacción de los grupos epoxi de las cadenas laterales. Puede mejorarse así, si se desea, la permeabilidad a la humedad. - - - - -

5. Puede introducirse vulcanizabilidad en los substratos poliméricos saturados, tales como polietileno, polipropileno, caucho butilo y cauchos de etileno-propileno, injertando cortas cadenas de polibutadieno sobre dichos polímeros, según esta invención. Estas cadenas laterales no saturadas
10. pueden vulcanizarse. De este modo, pueden introducirse cadenas laterales vulcanizables, que contienen sólo la saturación suficiente para permitir la vulcanización, sin disminución de las otras propiedades deseables de los polímeros substrato saturados. Esta es una solución menos cara que la introducción de una tercera unidad monomérica en, por ejemplo, los
15. copolímeros de etileno-propileno, debido a la dificultad de polimerizar simultáneamente tres monómeros para obtener un producto satisfactorio bajo condiciones reproducibles en un proceso comercial. Así, pueden llevarse al campo del uso la
20. resistencia a la oxidación y la alta resistencia a los aceites, asociadas generalmente con las cadenas de polímero saturados, de un polímero vulcanizable al azufre o al peróxido. Será evidente de la descripción anterior que de este modo pueden prepararse, con un coste relativamente bajo, productos
25. hechos expresamente para usos específicos en el campo de los elastómeros. - - - - -

Según el aspecto secundario de la invención, se hace reaccionar un substrato alfinpolímero que tenga un átomo



o una pluralidad de átomos activos de metal alcalino fijados a los átomos de carbono de la cadena del polímero de base con un compuesto reactivo para con el metal alcalino, el cual compuesto desplaza los sustituyentes de metal alcalino y substituye en el substrato el radical substituyente de aquel compuesto. - - - - -

El substituyente puede, si se desea, ser polimerizable o capaz de reaccionar con otro compuesto para formar un polímero, de modo que sea capaz de formar una cadena lateral o un polímero en bloque de alto peso molecular. De este modo puede superponerse al alfinpolímero substrato una pluralidad de cadenas laterales terciarias o cuaternarias largas o de polímeros en bloque. Estos, según la naturaleza del monómero, pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, o mezclas de los mismos, pero en todos los casos, desde luego, la molécula del polímero de base será alfin. Usualmente, será de carácter alifático, pero en el caso de alfinpoliestireno o alfinpolímeros de estireno-dieno elevados, tiene un carácter alifático-aromático mezclado. Así, mediante la adecuada selección del alfinpolímero substrato, de las cadenas laterales, de los polímeros en bloque, y de los pesos moleculares correspondientes de cada uno, es posible producir alfinpolímeros ramificados de cadena terciaria o cuaternaria, que sean específicos para cualquier propósito deseado. - - - - -

Un alfinpolímero está compuesto normalmente por tipos trans-1,4, cis-1,4 y 1,2-vinil de moléculas de polímero, según el método utilizado en su preparación y la con-

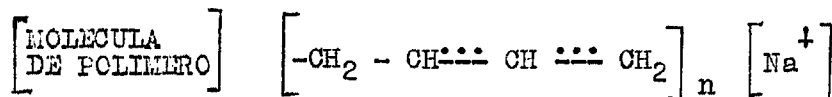


figuración de la olefina de partida. Dichas moléculas es-
tán usualmente en la relación de trans-1,4:cis-1,4:1,2-vinil
de 65:8:27, pero pueden variar tanto como de 60 a 80:5 a
15:15 a 30. El procedimiento de la invención hace posible

5. introducir estructuras estereoespecíficas o no estereoespecí-
ficas en el substrato alfinpolimérico, reduciendo o aumentan-
do la estereoespecificidad, según se desee. - - - - -

Se considera que el alfinpolímero contiene uno o
más átomos de metal alcalino fijados a los átomos de carbono
de la cadena del polímero. En la fórmula siguiente se utiliza
sodio como ilustrativo: - - - - -

- 10.

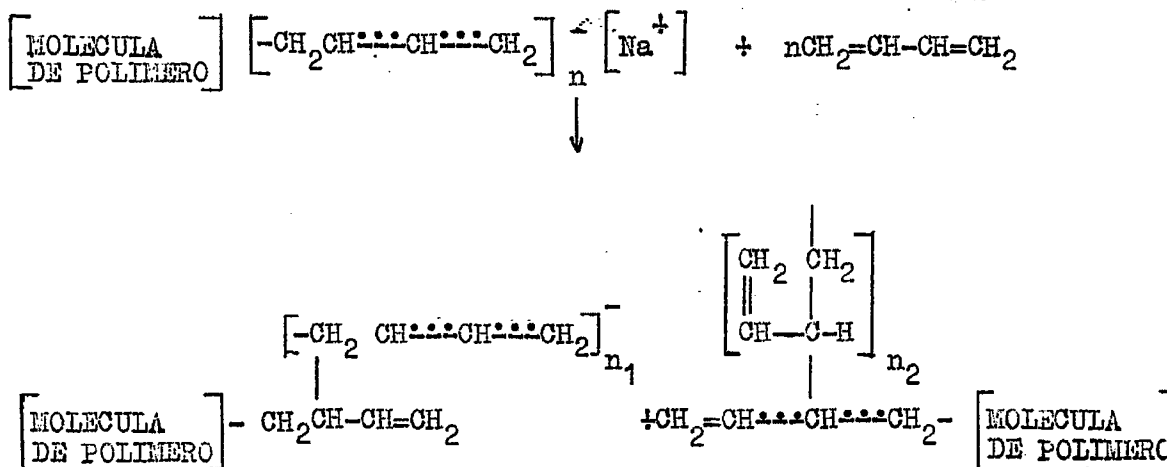


Se sobreentenderá desde luego que la molécula de
polímero puede contener también un grupo o una pluralidad de
grupos sódicos no terminales en la cadena. - - - - -

- 15.

En la reacción del aspecto secundario de la inven-
ción, estos grupos sódicos (o de otro metal alcalino) son
substituidos por otro grupo, derivado de un reactivo compues-
to que presenta un compuesto organometalalcalino, tal como
un compuesto orgánico monomérico que sea capaz de polimerizar
para formar una larga cadena lateral sobre la molécula del
polímero. La siguiente reacción con butadieno es ilustrati-
va: - - - - -

- 20.



En esta reacción, n , n_1 y n_2 representan el número de unidades butadieno de las cadenas 1,4- y 1,2-poliméricas que quedan fijadas al carbono que anteriormente soportaba el átomo de sodio. Desde luego puede haber una pluralidad de tales cadenas en la molécula final, correspondiente al número de grupos sodio reaccionados. Pueden existir cadenas 1,2- y 1,4- mezcladas; la microestructura es altovinilo, como, por ejemplo, polímero de butilsodio que es trans-1,4:cis-1,4. El vinilo es de aproximadamente 20:20:60. No son de naturaleza estereoespecífica esencialmente pura. - - - - -

5.

10.

Si se desea, puede aumentarse el número de átomos del metal alcalino substituyente. Esto no es necesario, pero si el alfinpolímero tiene deficiencia de puntos reactivos de metal alcalino puede ser conveniente hacerlo para permitir el grado de modificación deseado. Para este fin, el alfinpolímero puede hacerse reaccionar con un hidrocarburo de metal alcalino. - - -

15.

La cantidad de metal alcalino que se introduce o que está presente en forma de grupos reactivos en un substrato de



alfinpolímero no precisa ser grande. Una cantidad tan pequeña como un equivalente de metal alcalino por 100.000 unidades de peso molecular de alfinpolímero dará un producto modificado con propiedades notablemente mejoradas. Si se desea puede emplearse una cantidad tan grande como un equivalente de metal alcalino por 1000 unidades de peso molecular de polímero. La cantidad utilizada dependerá del grado de modificación deseado, de la naturaleza del sustituyente que se introduce y de su peso molecular. - - - - -

- 5. Es importante que el alfinpolímero se haga reaccionar antes de que se eliminen los átomos de metal alcalino, después de acabada la polimerización y de bañar la mezcla de reacción para parar la reacción. Así, el alfinpolímero deberá hallarse en la etapa "argamasa" (cement), antes de que se efectúe la vulcanización y la formación de enlaces transversales. En esta etapa, el alfinpolímero es aún reactivo para con los compuestos que forman sustituyentes orgánicos. - - - - -

- 10. Es evidente de lo anterior que el procedimiento de la invención tiene una considerable versatilidad y puede utilizarse para producir una amplia variedad de polímeros, basados en el alfinpolímero substrato. Estos polímeros pueden ser copolímeros en bloque, cuando la cadena sustituyente está fijada a un átomo terminal de carbono o copolímeros de injerto cuando la cadena sustituyente está fijada a un átomo intermedio de carbono. - - - - -

La base alfinpolimérica puede modificarse a conveniencia con un monómero polimerizable, según se desee, para intro-



ducir cualquier cantidad de no estereoespecificidad o, predominantemente, estructura vinilo en las cadenas substituyentes, de modo que se modifiquen las propiedades del alfinpolímero en el grado deseado. Esto podría ser difícil de hacer

5. por copolimerización del monómero utilizado para la cadena substituyente y el monómero utilizado para la cadena del alfinpolímero, puesto que sería entonces imposible producir un polímero substituyente estereoespecífico. El alfinpolímero, puesto que forma el espinazo de toda la molécula, es el

10. principal responsable de las propiedades del producto final, pero estas propiedades se modificarán desde luego de una manera sutil por medio del número y el tipo de cadenas substituyentes que se introducen, y de su peso molecular medio. -

Son substratos de alfinpolímero ilustrativos el al-

15. finpolibutadieno rico en trans, alfinpoliisopreno rico en trans, alfinpoliestireno, alfinpoli-2,3-dimetilbutadieno, alfinpolipiperileno, alfinpoli-a-metilestireno, alfinpolivinilnaftaleno, alfinpoliisobutileno, alfinpoli-1,3-pentadieno, alfin poli-4-metil-1,3-pentadieno, alfinpoli-2-metil-1,3-pentadieno,

20. alfincopolímero de butadieno-estireno, y alfincopolímero de isopreno-estireno. - - - - -

La proporción de compuesto orgánico que se hace reaccionar con los grupos de metal alcalino en el alfinpolímero puede también variar ampliamente y no es de ningún modo crítica. Una cantidad tan pequeña como 0,01% en peso del alfinpolí-

25. mero puede, según cómo, modificar notablemente las propiedades del polímero. No hay ningún límite superior real en la



cantidad de sustituyente que puede introducirse, pero desde luego cuando la cantidad es muy alta las propiedades originales del substrato alfinpolimérico pueden modificarse de modo que desaparezcan virtualmente, desplegando en cambio el

5. producto resultante, principalmente, las características de los sustituyentes. Si, por ejemplo, el peso molecular combinado de las cadenas sustituyentes es mucho mayor que el del alfinpolímero, entonces obviamente las propiedades de las cadenas sustituyentes pueden preponderar en gran manera sobre las propiedades del alfinpolímero. - - - - -
- 10.

Así, usualmente la cantidad de sustituyente que se introduce no excederá de aproximadamente 200% en peso del alfinpolímero. Preferentemente, la cantidad de sustituyente está dentro de los límites de aproximadamente 10 a aproximadamente 150%, para un sustituyente eventual que sea de naturaleza polimérica, tal como una olefina o un compuesto de vinilo y dentro de los límites de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5%, para un sustituyente que sea de naturaleza monomérica, tal como un átomo de halógeno, un grupo epóxido, un grupo tioácido y un grupo de ácido carboxílico. - - - - -

- 15.
- 20.

Cualquier reacción entre el substrato de alfinpolímero y un hidrocarburo de metal alcalino y la reacción de un polímero que contiene metal alcalino con el compuesto que forma el sustituyente orgánico se realiza del modo más conveniente en presencia de un solvente orgánico inerte, aunque si uno o más de los reaccionantes son líquidos a la temperatura de reacción puede que no sea necesario un solvente. El

- 25.



solvente debe ser no polar, a menos que sea el mismo monó-
mero. El solvente más deseable para un tipo particular de
polímero se determina de la mejor forma por ensayo y aproxi-
mación. La concentración de los reaccionantes en el solvente

5. no es de ningún modo crítica, y puede quedar entre límites
tan pequeños como 5% a tan grandes como 80%, según la solubi-
lidad de los reaccionantes y los productos de reacción. - - -

Son ejemplos de solventes los hidrocarburos paraffi-
nicos, tales como hexano, octano, isooctano, nonano; los hi-
drocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, mesitile-
no, xileno y etilbenceno; los hidrocarburos cicloalifáticos
tales como ciclohexano y los naftenos; y los solventes deri-
vados del petróleo tales como los éteres de petróleo. Las
monoolefinas son adecuadas como solventes, como la 2-buteno.

10. El solvente deberá ser desde luego líquido bajo las condicio-
nes de reacción, que incluyen presión superatmosférica. - - -

El sistema de reacción debe ser anhidro y debe ex-
cluirse el oxígeno. Es necesaria una atmósfera inerte; pue-
de utilizarse cualquier gas inerte, tal como nitrógeno, helio
o argón, o bien la reacción puede hacerse en un sistema bajo
vacío con sólo la presión de vapor del solvente en el espacio
libre de encima del medio de reacción. - - - - -

20. La reacción tiene lugar de la mejor forma a una
temperatura elevada, aunque en muchos casos se observará una
reacción lenta a temperatura ambiente. La temperatura de reac-
ción preferida está dentro de los límites de aproximadamente



50 a aproximadamente 70°C. No es normalmente deseable ex-
 5. lizar temperaturas tan altas como 150 ó 200°C. - - - - -

Las reacciones con el hidrocarburo de metal alcali-
 no, si las hay, y con el compuesto que forma el sustituyente
 orgánico tienen lugar de modo más bien rápido, y pueden ter-
 minarse en un tiempo tan pequeño como una o dos horas. Usual-
 10. mente, no se requieren tiempos de reacción que sobrepasen de
 aproximadamente ocho a diez horas. - - - - -

Acabada la reacción, el alfinpolímero modificado
 puede precipitarse de la solución o mezcla de reacción por
 adición de un producto que no sea solvente del polímero, tal
 15. como un alcohol alifático o acetona. El material precipitado
 puede entonces eliminarse por centrifugación o por filtración
 y, después de lavado, queda listo para su tratamiento. - - - - -

Los ejemplos siguientes representan según la opi-
 nió n de los inventores, realizaciones preferidas del procedi-
 20. miento y del producto del aspecto secundario de la invención.-

EJEMPLO 1-A

Se preparó un alfincaucho como sigue. Se preparó un
 alfincatalizador cargando 660 cm³ de hexano seco en un frasco
 de 3 cuellos provisto de agitador, hielo seco, condensador
 25. de reflujo y baño de agua refrigerante. Se añadieron a ésto



96,6 gramos de sodio finamente dividido (1,2 átomos gramo), dispersados en alquilato ligero Sinclair según una dispersión al 28,6%. Se añadió alcohol isopropilo (0,4 mol) a esta dispersión en un período de veinte minutos, y se dejó

5. reaccionar durante veinticinco minutos más, a temperatura ambiente y sin refrigeración. Entonces se añadió cloruro de n-butilo (44,5 g, 0,42 mol) en un período de veinticinco minutos. Se mantuvo la agitación durante otra hora, sin refrigeración. Se introdujo subsiguientemente en la mezcla un

10. exceso de propileno seco (grado C.P.), que se mantuvo bajo reflujo durante doce horas. La preparación se dejó desgasar (eliminación de propileno) a temperatura ambiente. La lechada de reacción o catalizador se transfirió entonces a un recipiente de almacenaje bajo gas inerte, y se disolvió con

15. suficiente hexano seco para preparar 1120 gramos (1600 ml). Esta lechada contenía 0,4 mol de isopropóxido sódico, 0,4 mol de sodio alilo y 0,4 mol de cloruro sódico. - - - - -

Se añadieron 30 partes de gas butadieno a 105 partes de hexano seco en un frasco de polimerización, aproximadamente a -15°C. - - - - -

20.

El alfincatalizador (17,5 partes) se añadió entonces a la solución de hexano-butadieno que contenía 2,4 partes de 1,4-dihidrobenceno como moderador. El sistema, bajo una atmósfera de nitrógeno, se mantuvo a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta la solidificación. Después

25. de dos horas de reacción se abrió el sistema, se extrajo una



- muestra para análisis, se enfrió la mezcla de reacción a -20°C, y se introdujeron 15 partes de gas isopreno. El tubo se calentó a 75°C, y se dejó proseguir la polimerización del isopreno con el alfinpolibutadieno rico en trans, durante
5. cuatro horas. El producto se precipitó entonces por adición de etanol y se trabajó lavando con etanol y agua en una mezcladora Waring. El polímero lavado, después de secado al vacío, pesó 40 gramos. Se obtuvo un rendimiento del 98% basado en ambos monómeros cargados. El polímero tenía un peso molecular por encima de 0,1 millones (viscosidad intrínseca: 1,5).
- 10.

La microestructura del polímero modificado se muestra en la Tabla I-A, en comparación con el alfinpolímero original: - - - - -

TABLA I-A

	<u>% Trans-1,4</u>	<u>% Vinil (-1,2 y -3,4)</u>	<u>% Cis-1,4</u>
15. Alfincatalizador	65	27	8
Sodio	43	57	0
polimerizado			
poliisopreno			
20. Polímero de injerto	58	37	5

EJEMPLO 2-A

- Un tubo de polimerización que tenía una capacidad de aproximadamente 300 ml se secó y se purgó con nitrógeno purificado. Después de enjuagar el tubo con una solución diluida de alfincatalizador para limpiar las paredes de vidrio,
- 25.



- etc., se añadió al recipiente una cantidad de 150 ml de hexano comercial, pretratado con un tamiz molecular 3A y gel de sílice. Entonces, se introdujeron 8,9 g de una solución de 1,4-dihidrobenceno al 80,9% que contenía 7,2 g de 1,4-dihidrobenceno (0,09 mol), y luego se condensaron 30,2 g de 1,3-butadieno en el hexano a -20°C . La presión del tubo se igualó con nitrógeno a presión atmosférica y se añadieron 5,25 ml de alfincatalizador normal (alquilsodio 0,00025 molar). El tubo se agitó durante 20 minutos, se enfrió a -20°C y se introdujeron en el tubo 50 ml de gas CO_2 que contenía 0,05 millicurios de C^{14} . El CO_2 se dejó reaccionar durante la noche para completar la carbonación. Se añadieron 20 ml de NaOH 1N para fijar el gas CO_2 no reaccionado como carbonato. El alfinpolímero modificado se lavó varias veces con agua destilada y se desmenuzó en una mezcladora Waring. El caucho se redisolvió y se precipitó dos veces a partir de tolueno utilizando alcohol, y después se lavó con agua y acetona. El producto secado al vacío pesó 23,4 g (77,5%) y tenía una viscosidad intrínseca de 2,1, lo que era equivalente a un peso molecular medio de 200.000. Se halló que la actividad específica calculada era $2,95 \times 10^{-1}$ microcurios por gramo de caucho, lo que es una media de un peso equivalente de 77.500 (es decir gramos de caucho por mol de CO_2). Esto es de nuevo un peso molecular medio numérico y se refiere sólo aproximadamente al valor medio del peso molecular de 200.000. La deducción general, sin embargo, es que hay más de un átomo de sodio por cadena efectiva del polímero. - - - - -

Este alfinpolímero que contiene grupos carboxi se



- vulcanizó como sigue. Se preparó un preaducto desgasando el polímero reactivo por evacuación a 110°C durante 2 horas, después de lo cual se agitó un agente de vulcanización en el mismo y la mezcla se calentó a 110°C durante varios tiempos como se indica en la tabla. El polímero se evacuó entonces hacia una laminadora de rodillos de dos pulgadas (aproximadamente, 50 mm) y se añadieron negro de carbón y más agente de vulcanización. Todas las muestras se vulcanizaron entre delgadas hojas de aluminio. El polímero se vulcanizó primero
5. parcialmente durante 30 minutos a 110°C con 60 por ciento en peso equivalente de hexa-2-metilaciridiniltrifosfatriacina. Este polímero parcialmente vulcanizado se trituró entonces con 50 partes de un negro de carbón de horno de alta abrasión (Philblack O) y se vulcanizó durante 60 minutos a aproximadamente 115,5°C. El producto vulcanizado tenía un buen alargamiento y una relación de hinchado inverso baja.-
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3-A

A fin de obtener el suficiente alfinpolímero para realizar los ensayos de laminación o estabilidad sobre los polímeros resultantes, se utilizó un tipo diferente de proceso de polimerización. - - - - -

20.

La unidad básica de polimerización era una mezcladora Day normal con camisa de agua, que tenía una capacidad de 25 litros. La parte superior estaba cerrada con una plancha de Flexiglas de 3/8 pulgadas (aproximadamente, 10 mm) que tenía conexiones de latón y acero inoxidable para la introduc-

25.



- ción de los distintos reactivos. Se proveyeron pasos de entrada para 1) N_2 y 1,3-butadieno, 2) isopreno, 3) solución moderadora, 4) solvente de polimerización, 5) condensador de reflujo, 6) catalizador y 7) terminador líquido y gaseoso.
5. Las adiciones de monómeros, de solución moderadora y de N_2 se regularon por dosificación a través de dosificadores de caudal. El alfincatalizador se dosificó utilizando un temporizador que controlaba una electroválvula. La temperatura se registra en un registrador automático a partir de
10. un termopar que se extiende dentro de la mezcla de polimerización. La argamasa de caucho producido se bombea, se presuriza o se deja caer por gravedad a través de una tubería de 3/4 pulgadas (aproximadamente, 20 mm) en el fondo de la cámara mezcladora en un aparato de formación de grumos que produce un producto granular fácilmente lavado y liberado de solvente por destilación al vapor. - - - - -
15. a) Once litros de alquilato ligero Sinclair secado en gel de sílice y tratado con tamiz molecular se bombearon a la mezcladora Day y se alimentaron en este solvente 155 g de 1,3-
20. -butadieno. Se realizó una adición lenta de 125 ml de alfincatalizador de doble resistencia para determinar el punto de "copos". Después de mezclar durante 25 minutos, se realizó una adición simultánea de 400 g de 1,3-butadieno, 105 g de isopreno, 540 ml de una solución de 5,7 g de 1,4-dihidronaftaleno en alquilato ligero Sinclair y 108 ml de alfincatalizador en un período de 0,5 horas. La temperatura de reacción ascendió de 29° a 41°C con refrigeración continua. La
- 25.



mezcla de polimerización se agitó durante un tiempo adicional de 15 minutos antes de acabarla con dióxido de carbono gaseoso. Esta argamasa se bombó entonces a la formadora de grumos. El caucho se lavó luego con agua, se añadió antioxidante y se secó a peso constante sobre una laminadora o molino normal de 12 pulgadas (aproximadamente, 305 mm) a 121°C. El peso del producto fué de 546 g (83,0%), ML-144, 89. - - - - -

b) En un experimento similar para producir el copolímero de butadieno-isopreno, se realizó una argamasa que se terminó alimentando la argamasa directamente en la formadora de grumos. -

La laminación o molido de la muestra de caucho carboxilado se hizo en la laminadora de caucho a 121°C tomando la viscosidad Mooney de una muestra después de cada uno de tres períodos de laminación de 10 minutos. Se halló que el caucho carboxi producido era estable, es decir, no tenían lugar cambios importantes de viscosidad Mooney. El experimento de control sobre la laminadora era una alfincoma "terminada con agua" (es decir hidrógeno). - - - - -

TABLA II-A

Ruptura de alfincaucho por laminación (estabilizado con 2% de PBNA) (1)

Tiempo total de laminación Minutos	Mooney ML-144(100°C) a) CO ₂	Mooney ML-144(100°C) b) H ₂ O
Inicial	89	83,5
10	88	83,5
20	87	80,0
30	84	77,0

(1) N-fenil-2-naftilamina, proporcionada por Matheson, Coleman and Bell Company



EJEMPLO 4-A

- En una polimerización similar a la del Ejemplo 3-A, se añadieron 125 ml de alfincatalizador para titular los 11 litros de solvente de polimerización a fin de eliminar las sustancias en trazas que podrían desactivar el alfincatalizador de "trabajo". Se realizó en una hora la adición simultánea de 800 g de 1,3-butadieno, 375 g de isopreno, 1 litro de una solución en alquilato ligero Sinclair de 15,2 g de 1,4-dihidronaftaleno y 180 ml de alfincatalizador.
5. Hubo dos partes extra de catalizador de 2-25 ml añadidas después de un tiempo de reacción de 22 y 45 minutos para un total de 230 ml de catalizador añadido. Esta mezcla de polimerización se dejó agitar durante otra hora. La argamasa de copolímero de butadieno-isopreno resultante se dividió en dos partes; la una se carbonató y la otra se terminó con agua. Ambas muestras se lavaron y secaron a peso constante sobre una laminadora de caucho a 121°C. Ambas eran estables en presencia de antioxidante (PBNA). - - - - -
- 10.
- 15.

TABLA III-A

Ruptura de alfincaucho por laminación

Tiempo total de laminación Minutos	Mooney ML-1+4(100°C) a) H ₂ O	Mooney ML-1+4(100°C) b) CO ₂
Inicial	49	42
10	46	90
20	46	38



EJEMPLO 5-A

Se preparó un alfinpolímero. El proceso seguido era el mismo que el descrito en el Ejemplo 1-A. Una parte de la mezcla de reacción se terminó con alcohol isopropilo para proporcionar una muestra del alfincaucho con fines de comparación. El resto se añadió lentamente a un exceso de SiCl_4 0,30 molar y la mezcla de reacción se dejó reposar durante una hora a 50°C. La solución se volvió viscosa. La relación molar de alfinpolímero/ SiCl_4 fué de 1:21. Se consideró que el producto era Cl_3Si -alfinpolímero- SiCl_3 . - - - -

La solución de polímero tratado con SiCl_4 se hizo reaccionar con agua, etilenglicol y tetraetilenpentamina. La temperatura de cada mezcla se mantuvo a 50°C durante una hora después de la adición del agente de tratamiento. - - -

El tratamiento de este producto de reacción con agua a 50°C dió por resultado un polímero silícico con enlaces transversales. Cuando se utilizaron como agentes de tratamiento etilenglicol y tetraetilenpentamina, resultaron también productos con enlaces transversales. - - - - -

20. EJEMPLO 6-A

Se formaron dos productos poliméricos de injerto que tenían la estructura principal alfinpolímero-poliisopreno-alfinpolímero. El primer substrato polimérico se formó por el proceso del Ejemplo 1-A. Luego se inyectó isopreno en el sistema junto con isopentano (70/30, ciclohexano/iso-

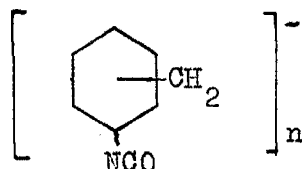


pentano) y la polimerización continuó a 55-57°C. - - - - -

EJEMPLO 7-A

Se preparó un alfincaucho como en el Ejemplo 1-A. La solución de polímero no extinguido se trató con 120,0 mmol de óxido de etileno, añadidos como una solución 5 molar en ciclohexano. La mezcla se calentó a una temperatura de los límites de 110 a 160°C, con agitación, durante 4 horas. Luego se aciduló con ácido clorhídrico, se lavó con agua y se evaporó el solvente. Se realizaron determinaciones de viscosidad inherente y de gel sobre el polímero antes y después del tratamiento con óxido de etileno. - - - - -

A dos gramos del polímero que contenía hidroxilo se añadieron 0,14 gramos de PAPI, un poliisocianato de poliarilo que tiene la fórmula



y la mezcla se calentó a 71°C durante 96 horas. Los resultados de viscosidad inherente, determinaciones de gel e índice de hinchado indicaron que el polímero contenía grupos hidroxilo y se vulcanizó cuando se calentó con el vulcanizante de poliisocianato. - - - - -

EJEMPLO 8-A

Se trataron soluciones de alfinpolímero no extin-



guido, preparado según el Ejemplo 1-A, con azufre, oxígeno o dióxido de carbono. El tratamiento implicaba el reemplazamiento de los substituyentes de metal alcalino en las cadenas poliméricas por medio de grupos activos. Se añadieron can-

5. tidades variables de una solución de azufre elemental en benceno seco a tres frascos de polimerización. Los sistemas se agitaron durante 12 horas a 50°C. La adición de azufre provocó que las mezclas de reacción precipitaran inmediatamente. Los polímeros se aislaron cuidadosamente y se eliminó el exceso de azufre calentando los productos con una solución acuosa de carbonato sódico. Se utilizó azufre como una lechada en tolueno para tratar el polímero en otro ensayo. Por lo demás el proceso era el mismo que anteriormente. - - - - -
- 10.

15. El tratamiento de las soluciones de polímero no extinguido con oxígeno se realizó inyectando oxígeno en cada mezcla de reacción a temperatura ambiente. El material se aciduló entonces con HCl y se lavó la capa orgánica con agua. El producto polimérico se separó por coagulación con isopropanol.

20. Se efectuó un tratamiento con dióxido de carbono por vertido de la solución de polímero no extinguido sobre hielo seco o por inyección de dióxido de carbono gaseoso y solución de polímero bajo presión en los ramales separados de un tubo en T que proporcionaba un medio para hacer entrar en contacto el gas con el polímero. Se utilizó también dióxido de carbono gaseoso. Siguiendo el tratamiento por cualquier método, se añadió ácido y se lavó la capa orgánica con agua. El polímero
- 25.



se recuperó por evaporación del solvente o por coagulación con isopropanol. Se utilizó ácido acético para acidular la mezcla de reacción en uno de los ensayos. En los otros ensayos se utilizó ácido clorhídrico. - - - - -

5. El alfincaucho que contenía grupos finales carboxi se mezcló de acuerdo con la composición siguiente: - - - -

	<u>Partes en peso</u>
Caucho	100
Negro de carbón de horno de alta abrasión (Philblack O)	50
Oxido de zinc	3
10. Acido esteárico	2
Flexamine (1)	1
Resina 731 (2)	3
Santocure (3)	1
Azufre	1,1; 1,3; 1,5; 1,7
15. Aducto toluileno-2,4-diisocianatodifenilamina	3

(1) Mezcla física que contiene 65 por ciento de un producto de reacción complejo de diarilamina-cetona y 35 por ciento de N,N'-difenil-p-fenilendiamina.

20. (2) Acido de colofonia desproporcionado.

(3) N-ciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida.

El alfincaucho que contenía carboxi se mezcló en una laminadora de rodillos utilizando cargas variables de azufre, como se indica. Las materias primas mezcladas se vulcani-



zaron durante 30 minutos a 153°C y se obtuvieron los datos de hinchado, elasticidad y dilatación térmica. - - - - -

Comparaciones hechas a valores similares V_r mostraron que el polibutadieno que contenía carboxi tenía una elasticidad más alta y una dilatación térmica más baja que el alfincaucho no modificado. Estos polímeros pueden utilizarse en la fabricación de neumáticos, juntas, tuberías, aislamientos, productos en espuma, etc. - - - - -

5.

EJEMPLO 9-A

10.

Se preparó un alfincaucho como en el Ejemplo 1-A. Después de que la polimerización fué completa, se añadieron 40 milimol de 4-dimetilaminobenzaldehído como una solución 0,5 molar en tolueno. La mezcla se agitó y la temperatura se mantuvo a 50°C. Se añadió otra porción de 40 milimol de 4-

15.

-dimetilaminobenzaldehído después de una hora y la mezcla se agitó de nuevo y se dejó reaccionar durante una hora. La mezcla de reacción se lavó entonces con tres porciones de 100 mililitros de agua, se coaguló con isopropanol y el polímero líquido se separó y se secó durante la noche. - - - - -

20.

La titulación de una solución de benceno del producto con ácido perclórico en ácido acético glacial demostró que había presentes 42 milimol de base por 100 gramos de polímero. - - - - -

El polímero tratado con dimetilaminobenzaldehído



que contenía tanto grupos terminales hidroxí como ter-amino se vulcanizó con tolilén-2,4-diisocianato solo (vulcanizante para un grupo hidroxí) y con una mezcla de tolilén-2,4-diisocianato y a,a'-dicloro-p-xileno (el último es un agente cuaternante para los grupos ter-amino) utilizando un equivalente de reaccionante por grupo extremo con el que debía reaccionar. Se hizo un ensayo en el que el polímero se calentó a la temperatura de vulcanización pero no se añadió vulcanizante. - - -

Tuvo lugar formación de enlaces transversales como lo evidenció la presencia de gel. Los datos ilustran el efecto doble del diisocianato y el compuesto que contiene halógeno actuando juntamente en comparación con el diisocianato que actúa solo. - - - - -

EJEMPLO 10-A

15. Se siguió el proceso descrito en el Ejemplo 1-A para preparar un alfincaucho. Al final de la polimerización, se extrajo de cada frasco una muestra de 20 mililitros, se coaguló con isopropanol, se añadió 4,4'-tio-bis(6-ter-butilmeta-cresol) y los productos se secaron al vacío. Los productos
20. eran materiales blancos de tipo caucho. - - - - -

Las restantes soluciones de polímero no extinguido se trataron con 25,0 milimol por 100 partes de monómero de una solución 0,3 molar de bis(-clorometil)éter en ciclohexano. El tiempo permitido para la reacción fué de 24 horas y la temperatura fué de 50°C. Mientras, se obtuvieron productos sólidos.



dos después de la coagulación de los polímeros con isopropanol y secándolos al vacío. - - - - -

5. El notorio incremento de la viscosidad inherente después del tratamiento con bis(clorometil)éter demostró que había tenido lugar el acoplamiento. Los productos estaban libres de gel y, por ello, no presentaban enlaces transversales. - -

EJEMPLO 11-A

Se preparó un alfinpolímero como en el Ejemplo 1-A. El polímero se trató por la adición de aproximadamente 17,6-19,8 partes (0,4-0,45 mol) de óxido de etileno en aproximadamente 30 segundos. La masa muy espesa se dejó calentar a temperatura ambiente durante un período de 3-4 horas. El color rojo profundo de la masa de reacción desapareció después de que se dejó reposar la masa a temperatura ambiente durante la noche. El polímero se purificó y se aisló por adición de agua.

20. Se añaden a una solución de 33,5 partes (0,001 mol) del alfinpolímero terminado con hidroxilo en 31 partes de tetrahidrofurano anhidro, 1,63 partes (90% teórico de 0,0104 mol) de tolueno-2,4-diisocianato, 0,006 partes de acetilacetona de hierro (solución al 10% en acetona) y 0,013 partes de trietilamina. La mezcla obtenida se agita durante 26 horas a 25-27°C. La viscosidad aumenta durante aproximadamente 16-18 horas y luego parece permanecer invariada. La mitad de la mezcla obtenida se vierte en metanol. El polímero, que precipita, se seca a peso constante bajo vacío. La mitad restante de



la mezcla se trata por adición de 1 partes de agua en 9 partes de tetrahidrofurano y agitación subsiguiente a temperatura ambiente durante 46 horas. - - - - -

Se extiende el peso molecular de 33,5 partes (0,01 mol) de polibutadieno terminado con hidroxilo por medio de la cantidad teórica - 1,81 partes (0,0104 mol)- de tolueno-2,4-diisocianato, por ambos procesos descritos anteriormente. -

EJEMPLO 12-A

Se preparó un alfinpolímero como en el Ejemplo 1-A.

10. Después de acabada la polimerización la mezcla de reacción se enfrió, con agitación, a 5°C y se añadieron lentamente con agitación 40 milimol de 1,2-ditiano como una solución 0,5 molar en tolueno. Durante la reacción con 1,2-ditiano la temperatura se controló con un baño a 5°C. Se formaron grumos de

15. material claros y blancos como el agua con la adición de 1,2-ditiano y cuando las reacciones llegaban a su fin, las mezclas precipitaron. Se dejaron cuatro horas para cada reacción.-

Se añadieron 10 mililitros de ácido acético glacial a cada mezcla de reacción mientras la temperatura se mantenía a 5°C. La mezcla que había precipitado se fluidizó con la adición del ácido. Este tratamiento convirtió los grupos mercapturo en grupos mercapto (SH) y precipitó acetato sódico. - - - - -

El producto de cada ensayo se aisló por precipitación en isopropanol con la adición de una parte en peso de an-

25.



tioxidante AO-2246, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ter-butilfenol), por 100 partes en peso de monómero cargado. Se decantó el isopropanol y cada producto se secó bajo presión reducida en una atmósfera de nitrógeno. - - - - -

5. Los polímeros se calentaron a 148°C durante 1,2 horas y se convirtieron en sólidos duros autovulcanizados.-

- - - - -

Los alfinpolímeros modificados según la invención tienen en general los empleos de los materiales de partida de los alfinpolímeros de los cuales se preparan, pero sus propiedades mejoradas pueden aumentar la gama de empleos y/o mejorar su adecuabilidad para los usos finales generales de tales polímeros. Así, por ejemplo, los materiales tipo caucho producidos según la invención son útiles en la fabricación de neumáticos para vehículos de todos los tipos, como materiales de hermetización y como materiales de construcción, en los que se deseen las propiedades físicas de los alfinpolímeros. - - - - -

En muchos casos, los alfinpolímeros mejorados tendrán empleos que no tenían los materiales de partida, debido a alguna propiedad física difícil; por ejemplo, injertando cadenas sustituyentes de microestructuras apropiadas, según la invención, en numerosos puntos del substrato de alfinpolímero, el polímero puede plastificarse internamente y pueden obtenerse productos resilientes para un gran número de nuevas aplicaciones, tales como productos de caucho



de uso mecánico y neumático para vehículos, para mencionar sólo dos. - - - - -

- El injerto de grupos funcionales según la invención puede cambiar la respuesta a los elastómeros de los alfinpolímeros. La introducción de grupos sustituyentes que tengan uniones epoxi puede producir elastómeros que tengan mejores propiedades de adhesión, y que pueden presentar enlaces transversales para proporcionar estructuras rígidas por reacción de los grupos epoxi de las cadenas laterales.
5. Puede mejorarse así, si se desea, la permeabilidad a la humedad. - - - - -
- 10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 15.
- 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros, y en particular para modificar polímeros olefínicos de cadena alifática, que tengan átomos activos de hidrógeno en la molécula polimérica fijados a átomos de carbono alifáticos en posiciones de entre los extremos de la cadena polimérica, introduciendo grupos sustituyentes en tales puntos de los hidrógenos activos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar el polímero olefínico con un hidrocarburo de metal alcalino
- 20.



5. a una temperatura y durante un tiempo tales que se efectúe el reemplazamiento de dichos hidrógenos por metal alcalino en una pluralidad de dichos puntos, y formar un polimeruro de metal alcalino, y hacer reaccionar entonces el polimeruro con un reactivo compuesto orgánico que tenga átomos de metal alcalino fijados a carbono para efectuar el reemplazamiento del metal alcalino y fijar a la molécula polimérica un sustituyente derivado del compuesto orgánico. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino se introduce en la proporción de un equivalente por 1000 a 100.000 unidades de peso molecular del polímero olefínico. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino es potasio. - - - - -

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina se polimeriza en presencia de hidrocarburo de metal alcalino y forma una cadena lateral de alto peso molecular. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sustituyente es un grupo ácido orgánico que se hace reaccionar con un glicol formando una cadena lateral poliestérica en el polímero olefínico. - - - - -

25. 6.- Procedimiento para la obtención de polímeros, y en particular para modificar alfinpolímeros, que tengan átomos activos de metal alcalino en la molécula polimérica fijados a átomos de carbono de la cadena, introduciendo grupos sustituyentes en tales puntos de los metales alcalinos activos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar el alfinpolí-



mero con un compuesto orgánico reactivo para con los átomos de metal alcalino fijados a carbono para efectuar el reemplazamiento del metal alcalino y fijar a la molécula polimérica un sustituyente derivado del compuesto orgánico. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el metal alcalino es sodio. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino suplementario se introduce por reacción del polímero con un hidrocarburo de metal alcalino a una temperatura y durante un tiempo tales que se efectúe el reemplazamiento de los hidrógenos activos del polímero por medio del metal alcalino en la proporción de un equivalente por 1000 a 100.000 unidades de peso molecular del alfinpolímero. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 6 y 8, caracterizado porque el metal alcalino es sodio. - - - - -

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el hidrógeno activo es un hidrógeno primario. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el hidrógeno activo es un hidrógeno secundario. - - - - -

25. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el hidrógeno activo es un hidrógeno terciario. - - - - -



- 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el hidrocarburo de metal alcalino es un metal alcalino alquilo. - - - - -
- 5. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el hidrocarburo de metal alcalino es un metal alcalino arilo. - - - - -
- 15. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el compuesto orgánico es una poliolefina conjugada. - - - - -
- 10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la olefinase polimeriza y forma una cadena de alto peso molecular. - - - - -
- 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el sustituyente es un grupo alquilo.-
- 15. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el sustituyente es un grupo arilo. -
- 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el sustituyente comprende un grupo reactivo con otro compuesto orgánico. - - - - -
- 20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el grupo es $\begin{matrix} \text{CSH.} \\ || \\ \text{S} \end{matrix}$ - - - - -
- 25. 21.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el grupo es $\begin{matrix} \text{COH.} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ - - - - -



- 22.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el grupo es OH. - - - - -
- 23.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el sustituyente es un grupo ácido orgánico que se hace reaccionar con un isocianato que forma una cadena poliuretánica en el alfinpolímero. - - - - -
5. 24.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la temperatura de reacción está dentro de los límites de aproximadamente 50 a aproximadamente 150°C. - - - - -
10. 25.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un solvente orgánico inerte. - - - - -
15. 26.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el compuesto orgánico se emplea en una cantidad que fije a la molécula polimérica una cantidad de sustituyente dentro de los límites de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200% en peso de polímero. - - - - -
20. 27.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es una poliolefina conjugada que tiene una configuración trans y el hidrógeno activo es secundario o terciario. - - - - -
- 28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es una poliolefina



conjugada que tiene una configuración cis y el hidrógeno activo es secundario o terciario. - - - - -

5. 29.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es una poliolefina conjugada que tiene una configuración mezclada trans y cis y el hidrógeno activo es secundario o terciario. - - - - -

30.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es un polímero de tipo vinilo. - - - - -

10. 31.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es un polímero de tipo vinilo o el compuesto orgánico reactivo es una poliolefina conjugada que tiene una configuración cis. - - - - -

15. 32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el polímero de tipo vinilo es polipropileno.

33.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque el polímero de tipo vinilo es caucho de etileno-propileno. - - - - -

20. 34.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es un polibutadieno.

35.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero olefínico es un poliisopreno.-

36.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque el compuesto orgánico reactivo es un compuesto que contiene olefinas. - - - - -

5. 37.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico reactivo es un compuesto que contiene butadieno. - - - - -

38.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico reactivo es un compuesto que contiene propileno. - - - - -

10. 39.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico reactivo es un compuesto que contiene etileno. - - - - -

40.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los puntos de metales alcalinos activos se fijan a un átomo de carbono secundario o terciario. - - - - -

15. 41.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el alfinpolímero es un alfinpolibutadieno.-

42.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el alfinpolímero es un alfinpoliisopreno.-

20. 43.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto orgánico es un compuesto que contiene olefinas. - - - - -

44.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto orgánico es un compuesto que contiene butadieno. - - - - -



45.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de setenta y una nojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 6 DIC. 1967

P.A. M. CURELL SUÑOL