

365324



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
Cl. C-08
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

Ref: Caso 32-H.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para incrementar el peso molecular de un polímero al tiempo que se retiene su procesabilidad".

Solicitante

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY; entidad norteamericana, residente en Akron 17; Ohio, E.E.UU. de A.

-FUNDAMENTO DE LA INVENCION-

Campo de la invención

Esta invención se relaciona con un método para la post-reacción de polímeros activados con litio, particularmente copolímeros de dieno-alquienilarilo,

5.

27



- tales como copolímeros de butadieno-estireno, con una mezcla de un monómero divinílico, tal como divinilbenceno, y (A) un haloalcano de la clase consistente en cloroalcano, bromoalcano y yodoalcano, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro sec-butílico y similares, o (B) un compuesto halogenado altamente activo, tal como bis-(clorometil)-éter, alfa,alfa,alfa-triclorotolueno, 1,4-bis(clorometil)benceno, o (C) un compuesto silícico, tal como aquí se describe, como tetracloruro de silicio, convirtiendo así
5. polímeros activos de peso molecular relativamente bajo en
10. polímeros ramificados, de elevado peso molecular, dotados de una resistencia al flujo en frío perfeccionada.

Arte anterior relacionado

- Es conocida en el arte anterior la copolimerización de butadieno y estireno en presencia de una pequeña cantidad de divinilbenceno. Por ejemplo, la patente británica nº 968.756 describe tal procedimiento. Sin embargo, con frecuencia se produce una considerable formación de gel durante la
15. polimerización continua.

- Es conocida también la post-reacción de polímeros activados con litio con tetracloruro de silicio y similares. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 3.244.564 describe tales post-reacciones. La patente estadounidense nº 3.078.254 describe un procedimiento para reaccionar polímeros que contienen metal alcalino terminalmente situado, con
20. compuestos que contienen halógeno activo, tales como bis-(clorometil)-éter, alfa,alfa,alfa-triclorotolueno, 1,4-bis-(clorometil)benceno y similares. Sin embargo, en tales casos, el acoplamiento es insuficiente para dar el peso molecular deseado en el producto, así como la procesabilidad y solidez
- 25.
- 30.



en crudo deseadas.

-RESUMEN DE LA INVENCION-

- De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora que los polímeros que contienen litio u otros polímeros que contienen sodio, potasio, cesio o rubidio activos, tales como copolímeros de butadieno-estireno, preparados mediante copolimerizaciones catalizadas con alquil-litio, pueden convertirse en polímeros resistentes al flujo en frío, mediante post-reacción con una mezcla de (1) un compuesto dialquánílico tal como divinilbenceno y (2) (A) un haloalcano, por ejemplo, un cloroalcano, tal como tetracloruro de carbono, o (B) un compuesto halogenado que tenga un átomo de halógeno altamente activo y que tenga un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono alfa respecto a un radical activador tal como un grupo polar o grupo insaturado, por ejemplo, bis-(clorometil)-éter y similares, o (C) un compuesto silícico tal como un silano, un siloxano o un compuesto silícico que tenga por lo menos un grupo X en el que X sea halógeno, ó YR, siendo R un grupo hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático, e Y es O, NR ó S.

- Los resultados obtenidos estan mejorados con respecto a los obtenidos mediante post-reacción con el reactivo (1) ó el (2) individualmente. Por ejemplo, con un copolímero de butadieno-estireno activado con litio, el peso molecular puede incrementarse sustancialmente sin gelificación mediante el procedimiento de esta invención. En vista de la posibilidad de incrementar el peso molecular tan fácil y grandemente, el polímero inicialmente producido puede tener un peso molecular inferior al normal, permitiendo así una más fácil manipulación.



Mientras que las post-reacciones del arte anterior, que usan tetracloruro de silicio y bis-(cloroetil)-éter y otros compuestos que contienen halógeno activo son de hecho reacciones de acoplamiento, se supone que la post-reacción de la presente invención es diferente y efectúa una mejora muy superior en los polímeros a la efectuada por un mero acoplamiento. Aunque no se pretende que los inventores queden limitados a ninguna teoría particular, se supone que (A) el cloroalcano u otro haloalcano o (B) el compuesto halogenado altamente activo o (C) el compuesto silícico, actúa como activador en la reticulación de los polímeros activados con litio con el compuesto dialquenílico. Por ejemplo, esta creencia se basa en el hecho de que los compuestos silícicos que tienen solamente un átomo de halógeno por molécula son activos a los efectos de esta invención, aunque son preferibles los que tienen dos o más átomos de halógeno por molécula. Todavía en el procedimiento de esta invención, la reticulación se controla de manera que proporcione pesos moleculares deseables y una distribución de tales pesos también deseables.

Esta creencia se basa en el hecho de que el tipo de producto obtenido y las propiedades del mismo son diferentes de lo que cabría esperar de un mero acoplamiento.

Una de las ventajas del procedimiento de post-reacción de esta invención es la de que puede reaccionarse un copolímero de butadieno-estireno de peso molecular relativamente bajo, que tenga una viscosidad en solución diluída muy baja, para dar un producto dotado de un valor de viscosidad en solución diluída muy superior al necesario. La procesabilidad y solidez en crudo del producto post-reaccionado son muy supe-

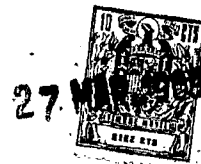


riores a las de un polímero lineal de correspondiente peso molecular.

5. Además, la composición polímera final es una dotada de resistencia al flujo en frío perfeccionada, así como procesabilidad y solidez en crudo mejoradas. Por "solidez en crudo" se entiende en el arte del caucho la fuerza cohesiva de un caucho sin vulcanizar o de una composición de caucho y la resistencia que muestra a su arrancamiento.

10. La post-reacción de esta invención se efectúa convenientemente a una temperatura del orden de -50 a 150°C y preferiblemente de 20 a 120°C , usando un polímero que contenga de $0,1$ a 10 milimoles de Li en forma de C-Li, u otro metal alcalino, y preferiblemente de $0,4$ a $0,8$ milimoles por 100 partes de polímero. El compuesto haloalcano se usa en
15. una proporción de $0,01$ a 100 milimoles de halógeno y preferiblemente de $0,025$ a $0,25$ milimoles por 100 partes de polímero. Como variante, el compuesto halogenado elevadamente activo se usa en una proporción de $0,01$ a 100 milimoles de halógeno y preferiblemente de $0,025$ a $0,25$ milimoles por 100
20. partes de polímero. Como variante, el compuesto silícico se usa en una proporción de $0,01$ a 100 milimoles de halógeno o éster, etc., y preferiblemente de $0,025$ a $0,25$ milimoles por 100 partes de polímero. La cantidad de compuesto dialquenílico es convenientemente de, por lo menos, $0,001$ milimoles por
25. 100 partes en peso del polímero y preferiblemente equimolar con el halógeno.

30. El producto post-reaccionado de esta invención tiene una distribución de pesos moleculares deseable, indicada por la cromatografía de penetración de gel, determinada según ensayos standard descritos en la literatura correspondiente.



- Varios monómeros que pueden usarse en la preparación de los homopolímeros y copolímeros activados con metal alcalino para uso en esta invención, incluyen cualquier monómero polimerizable que esté libre de grupos que contengan hidrógeno activo, tales como grupos hidroxilo y grupos ácido, que reaccionen con el catalizador metálico alcalino. Adecuados monómeros incluyen a los dienos conjugados, tales como los enumerados más adelante, vinil-arilos, también enumerados luego, y asimismo: los ésteres acrilatos, tales como por
5. ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y similares; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, benzoato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y similares; ésteres alílicos, tales como acetato de ali-
10. lo, propionato de alilo, butirato de alilo, acetato de metalilo, propionato de alilo, butirato de alilo, acetato de metalilo, propionato de metalilo, benzoato de metalilo y similares; ésteres isopropenílicos, tales como acetato de isopropenilo, benzoato de isopropenilo, propionato de isopropenilo,
15. butirato de isopropenilo y similares; varios ésteres mezclados de ácidos polibásicos, tales como por ejemplo ftalato de alil-metilo, succinato de alil-metilo, succinato de vinil-metilo, ftalato de vinil-etilo, succinato de isopropenil-butilo, oxalato de alil-metilo y similares; varios ésteres de á-
20. cidos insaturados dibásicos, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo e itaconato de dibutilo; varios éteres insaturados, tales como vinilmetiléter, éter viniletiléter, vinilbutiléter, alilmetiléter, aliletiléter, alilamiléter, isopropenilmetil-
25. 30.



éter, isopropeniletéter, isopropenilbutiléter, metalil-
etiléter, metalilbutiléter, vinilfeniléter y isopropenil-
feniléter; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dimetilacrila-
mida, cloruro de vinilo, cloruro de vinilidano y similares.

5. Las alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, bu-
teno-1, hexeno-1 y similares, pueden usarse también, siem-
pre que se emplee un sistema catalítico adecuado, tal como
una combinación de un alquil-litio, por ejemplo n-butil-li-
tio, y una diamina de quelación, tal como dimetiletiledia-
mina simétrica. Sin embargo, si no se usa tal sistema cata-
lítico adecuado, la alfa-olefina no polimerizará. En efecto,
con n-butil-litio por sí solo, las alfa-olefinas son tan in-
munes a la polimerización, que pueden usarse como disolven-
tes para la polimerización de otros monómeros, tales como
10. butadieno y otros dienos conjugados.
- 15.

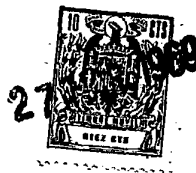
Aunque los copolímeros de todas las proporciones de
dieno y compuestos aromáticos monovinílicos están ámpliamente
abarcados por la invención, es preferible que los copolí-
meros contengan del 5 al 50 % aproximadamente de compuesto
aromático monovinílico y correspondientemente del 95 al 50 %
aproximadamente de butadieno-1,3 u otro dieno.

20.

Los compuestos alquenilarílicos adecuados para la
preparación de los polímeros activados con litio, están re-
presentados por la fórmula $\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{Ar}$, en la que R^1 re-
presenta hidrógeno o metilo, de R^1 manera que el grupo al-
quenilo incluye vinilo y alfa-metilvinilo o isopropenilo, y
Ar representa fenilo, naftilo y los derivados alquilo, ci-
cloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxilo, ariloxilo
y dialquilamino de fenilo y naftilo, no excediendo de 12 el
número total de átomos de carbono en los grupos derivados.

25.

30.



- Varios compuestos alquenilarílicos que pueden usarse, incluyen. estireno, alfa-metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, alfa-metil-vinil-naftaleno y derivados alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxilo, ariloxilo y dialquilamino de los mismos, en los que el número total de átomos de carbono en los sustituyentes combinados es generalmente no superior a 12. Ejemplos de estos monómeros aromáticos incluyen: 4-isopropeniltolueno; 3-metilestireno (3-viniltolueno); 3,5-dietilestireno; 4-n-propilestireno; 2,4,6-trimetilestireno; 4-dodecilestireno; 3-metil-5-n-hexilestireno; 4-ciclohexilestireno; 4-fenilestireno; 2-etil-4-bencilestireno; 4-p-tolilestireno; 3,5-difenilestireno; 2,4,6-tri-terc-butilestireno; 2,3,4,5-tetrametilestireno; 4-(4-fenil-n-butil)estireno; 3-(4-n-hexilfenil)estireno; 4-metoxiestireno; 3,5-difenoxiestireno; 3-decilestireno; 2,6-dimetil-4-hexoxiestireno; 4-dimetilaminoestireno; 3,5-dietilaminoestireno; 4-metoxi-6-d-n-propilaminoestireno; 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno; 3-etil-1-vinilnaftaleno; 6-isopropil-1-vinilnaftaleno; 2,4-diisopropil-1-vinilnaftaleno; 3,6-di-p-tolil-1-vinilnaftaleno; 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno; 4,5-dietil-8-octil-1-vinilnaftaleno; 3,4,5,6-tetrametil-1-vinilnaftaleno; 3,6-di-n-hexil-1-vinilnaftaleno; 8-fenil-1-vinilnaftaleno; 5-(2,4,6-trimetilfenil)-1-vinilnaftaleno; 3,6-dietil-2-vinilnaftaleno; 7-dodecil-2-vinilnaftaleno; 4-n-propil-5-n-butil-2-vinilnaftaleno; 6-bencil-2-vinilnaftaleno; 3-metil-5,6-dietil-8-n-propil-2-vinilnaftaleno; 4-o-tolil-2-vinilnaftaleno; 5-(3-fenil-n-propil)-2-vinilnaftaleno; 4-metil-1-vinilnaftaleno; 6-fenil-1-vinilnaftaleno; 3,6-dimetilamino-1-vinilnaftaleno; 7-dihexil-2-vinilnaftaleno; 4-metil-alfa-metilestireno y 2-etil-5-isopropenilés-



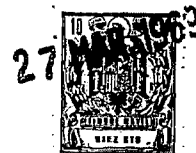
tireno.

Los dienos adecuados para la preparación de polímeros activados con metales alcalinos para uso en la práctica de esta invención, pueden representarse por la fórmula

5.
$$\text{CH}=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{C}=\underset{\text{R}_1}{\text{C}}\text{HR}_1$$
, en la que R_1 representa hidrógeno y alquilo o un radical arilo, preferiblemente uno que no tenga más de 7 átomos de carbono.

- Además del butadieno-1,3, los otros diversos dienos conjugados que pueden usarse incluyen isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno (piperileno), 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-n-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-n-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno y similares. Pueden usarse combinaciones de dos o más de tales dienos para producir copolímeros, tales como butadieno con isopreno, butadieno con isopreno y estireno, butadieno con piperileno, butadieno con piperileno y estireno, isopreno con piperileno y otras varias de tales combinaciones.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los catalizadores preferidos para las polimerizaciones usadas en la preparación de los polímeros activados con litio, adecuados para su uso en esta invención, son compuestos de alquil-litio, pero los compuestos hidrocarburos líticos son generalmente utilizables para producir los polímeros perfeccionados de la invención y son hidrocarburos que tienen, por ejemplo, de 1 a 40 átomos de carbono, en los que el litio
- 25.
- 30.



- ha sustituido al hidrógeno. Adecuados hidrocarburos líticos incluyen, por ejemplo, compuestos de alquil-litio, tales como metil-litio, etil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio, n-dodecil-litio y n-hexadecil-litio. También son utilizables hidrocarburos líticos in-
5. saturados, tales como alil-litio, metalil-litio y similares. También son utilizables los compuestos arílicos, alcarílicos y aralquílicos, tales como fenil-litio, los diversos to-
10. lil-lítios y xilil-lítios, alfe-naftil-litio, beta-naftil-litio y similares. Aunque son preferibles los catalizadores líticos para este fin, también pueden usarse los otros meta-
15. les alcalinos, es decir sodio, potasio, cesio y rubidio y son igualmente adecuados los compuestos de éstos correspondientes a los compuestos líticos aquí enumerados.
20. También pueden emplearse mezclas de tales compuestos de hidrocarburos líticos. Por ejemplo, pueden prepararse catalizadores deseables reaccionando un compuesto de hidrocarburo lítico inicial sucesivamente con un alcohol y luego con una olefina, tal como isopropileno (técnica análoga a la "Al-
- fin"), de manera que una mayor o menor proporción del litio del hidrocarburo inicial pase a formar alcóxido lítico y un nuevo compuesto órgano-lítico con la olefina.
25. Sorprendentemente, la acción catalítica de los catalizadores de hidrocarburos líticos empleados para producir los polímeros de la invención, no parece ser afectada por la presencia de sales de otros metales alcalinos como impurezas. Por ejemplo, en la síntesis de compuestos hidrocarburos metá-
30. licos alcalinos, se producen haluros metálicos alcalinos como subproductos, mientras que en catalizadores producidos por la técnica "Alfin", se forman alcóxidos metálicos alcali



nos. Cuando en estas reacciones de polimerización se emplean metales alcalinos no líticos, en forma del metal solo o en hidrocarburos metálicos alcalinos, estos compuestos extraños ejercen un efecto diferente sobre la estructura producida.

5. También son adecuados para este fin los otros catalizadores de polimerización aniónica enumerados en las patentes estadounidenses Nos. 3.317.918 y 3.170.903, tales como los hidrocarburos polilíticos, amidas de dihidrocarburos líticos, mezclas de sales líticas metálicas con litio metálico coloidalmente disperso, compuestos de una sal que contenga flúor y litio metálico o hidrocarburo lítico y productos de adición líticos de hidrocarburos aromáticos polinucleares, tales como naftaleno, difenilo y antraceno.

10. Es esencial excluir el aire durante la preparación de todos los materiales catalíticos descritos. Así, tanto si el catalizador es litio metálico como si consiste en compuestos que contienen litio, es necesario que el catalizador se prepare en recipientes cerrados provistos de medios para la exclusión del aire. Preferiblemente, el catalizador se empleará poco después de su preparación, aunque puede almacenarse durante períodos de tiempo razonables si se evita un contacto sustancial con la atmósfera durante la retirada del mismo del recipiente en el que se ha preparado, durante su almacenamiento y durante la subsiguiente introducción del mismo en la cámara de reacción. Como se ilustrará, el catalizador puede producirse con frecuencia in situ en el recipiente de reacción.

15. En general, cuanto mayor sea la cantidad de catalizador usada, más rápidamente avanzará la polimerización a una temperatura determinada y menor será el peso molecular del

20. 25. 30.



producto resultante. Deseablemente, deberá emplearse suficiente catalizador para proporcionar de 0,001 a 0,5 g aproximadamente de metal activo por cada 100 g de monómero en la mezcla de polimerización.

5. Como la humedad tiende a consumir catalizador, deberá excluirse de la zona de reacción en la mayor medida posible. El oxígeno, nitrógeno y otros componentes del aire inhiben seriamente la reacción de polimerización deseada y por consiguiente deberán excluirse de la zona de reacción. En
10. equipo de producción a pequeña escala o de laboratorio, todas estas sustancias pueden separarse convenientemente poniendo la carga de polimerización en ebullición y ventilando una pequeña proporción de la misma (por ejemplo, el 10 % aproximadamente) antes de sellar el reactor y efectuar la po-
15. limerización. Sin embargo, en una producción a gran escala, la carga del reactor se efectúa preferiblemente bajo una atmósfera inerte.

20. Se ha observado que el peso molecular y la proporción de estructura cis-1,4 de los copolímeros aumentan generalmente al disminuir la temperatura de polimerización. Además, la reacción es muy difícil de controlar a elevadas temperaturas, particularmente cuando se emplea monómero de la máxima pureza preferida. Se ha observado también que el contenido en gel aumenta al emplearse superiores temperaturas de polimeriza-
25. ción, especialmente con catalizadores que contienen litio. Por consiguiente, es deseable operar a la más baja temperatura a que pueda obtenerse un rendimiento práctico del producto deseado. Como las reacciones de polimerización del tipo conside-
30. rado requieren ordinariamente un considerable período de inducción, es con frecuencia deseable iniciar la reacción de

27 MAR 1954



- polimerización a una temperatura superior y luego disminuir la al nivel deseado mediante adecuados medios refrigerantes, una vez que se ha iniciado la reacción de polimerización. De esta manera, se disminuirá el período de inducción y podrán obtenerse los beneficios de una polimerización a baja temperatura, como anteriormente se indica. En general, los copolímeros activados con litio y adecuados para su uso en esta invención, se producen ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C. Es preferible una temperatura de polimerización de 40 a 70°C.
- 5.
- 10.

- La polimerización se efectúa ventajosamente en un disolvente no polar ni ácido, preferiblemente un hidrocarburo tal como los ilustrados más adelante. Aunque la polimerización puede realizarse sin disolvente, en cuyo caso el producto de la misma se deposita como masa similar al caucho, o bien la polimerización puede terminarse bastante antes de completarse a fin de que haya monómero sin reaccionar que sirva como medio de suspensión, generalmente se usa del 25 al 50 % en volumen aproximadamente de disolvente, basado en el volumen total.
- 15.
- 20.

- Los disolventes utilizables en la preparación de los polímeros activados con litio o con otros metales alcalinos han de ser sustancias orgánicas no polares ni ácidas. Adecuados disolventes incluyen los disolventes hidrocarburos alifáticos saturados, tales como las parafinas y cicloparafinas de cadenas rectas y ramificadas que contienen de 3 a 16 átomos de carbono y que incluyen, sin limitación, propano, pentano, hexano, éter de petróleo, heptano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y similares. También son utilizables los disolventes aromáticos, tales como
- 25.
- 30.



- benceno, tolueno, xileno y similares. Pueden usarse también mono-olefinas como disolventes cuando se emplea un sistema catalítico para el que la olefina es inmune a la polimerización. Por ejemplo, como se indica anteriormente, las alfa-olefinas son inmunes a la polimerización con n-butil-lítico, a menos que se combinen con un compuesto quelador, tales como dimetiletilendiamina simétrica. Por consiguiente, en ausencia de tal sistema catalítico efectivo, las olefinas pueden usarse como disolventes, incluyendo butilenos, amilenos, hexanos, ciclohexenos y similares.
- 5.
- 10.

- Las mismas consideraciones en cuanto a pureza y ausencia de compuestos interferidores aplicables a los monómeros, son también aplicables al disolvente. Un tratamiento que ha resultado ser particularmente ventajoso para la purificación de disolventes parafínicos, tales como éter de petróleo, consiste en agitar el disolvente con ácido sulfúrico concentrado y lavar luego repetidamente con agua. El disolvente puede deshidratarse luego adecuadamente mediante paso a través de gel de sílice, alúmina, cloruro cálcico u otros medios deshidratantes o absorbentes, destilándose a continuación. Tal como en el caso del monómero, el disolvente, después de purificarse, deberá manipularse descablemente en contacto sólo con su propio vapor o con atmósferas que contengan sólo su vapor y gases inertes tales como helio y argon.
- 15.
- 20.

- Las reacciones de polimerización a escala de laboratorio, que producen polímeros activados con litio u otros metales alcalinos, pueden efectuarse convenientemente en botellas de vidrio para bebidas, selladas con tapas de corona revestidas de aluminio. Las botellas de polimerización deberán limpiarse y secarse cuidadosamente antes de su uso. El cataliza
- 25.
- 30.



5. dor empleado puede añadirse a la botella en peso o, cuando sea posible, el catalizador puede fundirse y añadirse en volumen. En algunos casos, es deseable añadir el catalizador como suspensión en el monómero o disolvente. El monómero se añade en volumen, deseablemente empleando un suficiente exceso, de manera que pueda ventilarse un 10 % aproximadamente de la carga para separar humedad, oxígeno y aire de la botella. La separación de oxígeno del espacio de aire libre situado por encima del monómero en la botella
10. de polimerización, así como el oxígeno disuelto en el monómero, constituye una importante operación en el procedimiento de carga de las botellas. La tapa se coloca sueltamente sobre la botella y el monómero se pone en vigorosa ebullición, colocando la botella en un baño de arena caliente.
15. Cuando se ha ventilado aproximadamente el 10 % de la carga, se sella rápidamente la botella. Tal procedimiento excluye sustancialmente el aire y el oxígeno que inhiben drásticamente la polimerización.

20. Las botellas selladas pueden colocarse en una rueda de polimerización sumergida en un líquido mantenido a una temperatura constante, y ponerse en rotación. Como variante, la carga de botellas puede dejarse reposar estacionariamente en un baño a temperatura constante o calentarse o enfriarse de otra manera hasta que se complete la reacción de
25. polimerización. Ordinariamente, el sistema estático, que requiere una reacción considerablemente más larga, puede ser interesante en algunos casos, cuando se deseen superiores pesos moleculares. Después del período de inducción, la carga pasa a través de un período de espesamiento y finalmente
30. se solidifica. Al término de la reacción de polimerización,



cuando se efectúa adecuadamente, todo el monómero ha sido consumido y hay un vacío parcial en el espacio libre del recipiente de reacción.

5. El tiempo necesario para el completamiento de la polimerización varía con la temperatura, disminuyendo el tiempo requerido al aumentarse la temperatura, completándose en cualquier caso en 3 a 4 horas y, a las temperaturas más elevadas de la citada gama, se efectúa una sustancial polimerización en media hora.

10. Después de completarse la polimerización, y tras enfriarse la botella a la temperatura de manipulación, puede retirarse el polímero abriendo la botella. Deberán adoptarse precauciones para evitar la destrucción de la estructura C-Li antes de la adición del haloalcano y monómero dialquilonílico.

15. También pueden efectuarse polimerizaciones a pequeña y gran escala en reactores de acero inoxidable agitados.

20. Se emplean técnicas correspondientes en procedimientos de polimerización a gran escala. Ordinariamente, la reacción se efectuará en un autoclave cerrado, provisto de una camisa de transferencia térmica y de un agitador giratorio. La evitación de la contaminación con oxígeno se asegura muy fácilmente evacuando el recipiente antes de cargar el monómero (y disolvente, si se usa) y empleando una atmósfera inerte. Para asegurar la pureza del monómero y el disolvente, se inserta preferiblemente gel de sílice u otra columna de adsorción adecuada en el conducto de carga empleado para la introducción de estos materiales en el reactor. El catalizador se cargará preferiblemente en último lugar, convenientemente desde un recipiente de carga auxiliar sometido a presión con un gas inerte y que comunique con el recipien-

25.

30.



te de polimerización a través de un conducto provisto de válvula. Es deseable proporcionar un condensador de reflujo para facilitar la regulación de la temperatura de reacción.

-REACTIVO (1)-

5. Compuestos dialquenilarílicos que pueden usarse en la práctica de esta invención, incluyen: divinilbenceno; divinilnaftaleno; divinildifenilo; diviniltolueno; divinilxileno; divinilanol; divinilstilbenceno; divinilclorobenceno; 10. divinilmetilnaftaleno; diviniletilnaftaleno; divinilmetildifenilo; diviniletildifenilo; diviniletoxinaftaleno; divinilcloronaftaleno; divinilclorodifenilo; diviniletoxidifenilo; divinilisopropenilbenceno; vinilisopropenilnaftaleno; vinilisopropenildifenilo; vinilisopropeniltolueno; 15. vinilisopropenilanol; vinilisopropenilclorobenceno; vinilisopropenilmetoxinaftaleno; vinilisopropenilcloronaftaleno; vinilisopropenilmetilcloronaftaleno; vinilisopropenilclorodifenilo; vinilisopropenilmetoxidifenilo; vinilisobutenilbenceno; vinilisobutenilnaftaleno; vinilisobutenildifenilo; 20. vinilalilbenceno; vinilalilnaftaleno; vinilalildifenilo; vinilaliltolueno; vinilalilanol; vinilalilmetilnaftaleno; vinilalilclorodifenilo; dialilbenceno; dialilnaftaleno; dialildifenilo; dialiltolueno; dialilxileno; dialilclorobenceno; diisopropenilbenceno; diisopropenilnaftaleno; 25. diisopropenildifenilo; diisopropeniltolueno; diisopropenilanol; diisopropenilmetilnaftaleno; diisopropenilclorodifenilo; dimetalilbenceno; dimetalilnaftaleno; dimetalildifenilo; bis-(alfa-etilenil)-benceno; bis-(alfa-etilenil)-naftaleno; bis-(alfa-etilenil)-difenilo; bis-(alfa-viniletil)-benceno; 30. bis-(alfa-viniletil)-naftaleno; bis-(alfa-vinil-

367 324

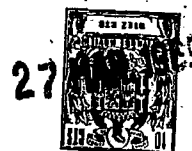
- etil)-difenilo; vinil-(alfa-viniletil)-benceno; vinil-(alfa-viniletil)-naftaleno; vinil-(alfa-viniletil)-difenilo; dicrotilbenceno; dicrotilnaftaleno; dicrotildifenilo; dicrotilanisol; dicrotilxileno; bis-(4-vinil-n-butil)-benceno; bis-(5-isoproprenil-n-hexil)-benceno; bis-(5-isopropenil-n-hexil)-difenilo; bis-(5-metil-hepten-5-il)-benceno; bis-(5-metil-noneno-6-il)-difenilo; bis-(n-decen-5-il)-tolueno; di-ciclopentilnaftaleno; divinilcarbazol; dicitclohexenilbenceno; divinilpiridina; dialilpiridina; diisopropenilpiridina; dibutilpiridina; etc.

15. También pueden usarse varios ésteres, éteres y éter-ésteres dialquenílicos, tales como los siguientes: ftalato divinílico, ftalato dialílico, acetoxi-ftalato dialílico, ftalato diisopropenílico, ftalato dimetalílico, butoxi-ftalato dialílico, ftalato di-(alfa-clorovinílico), ftalato di-(1-metil-5-vinilpentílico), tereftalato dialílico, tereftalato divinílico, naftaleno-dicarboxilato diisopropenílico, dicarboxilato dimetalildifenílico, octil-naftaleno-dicarboxilato di(alfa-clorovinílico), succinato dialílico, succinato divinílico, succinato diisopropenílico, adipato divinílico, adipato dialilfenílico, butoxi-azelato diisopropenílico, acetoxi-ftalato di(beta-cloroalílico), fenoxi-naftaleno-dicarboxilato dimetalílico, diacrilato y dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trimetilenglicol, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dicrotonato de pentametilenglicol, di-(cloracrilato) de hexametilenglicol, diacrilato de 2,3-dihidroxibutano, dimetacrilato de 1,3-dihidroxibutano, diacrilato de 1,6-dihidroxihexano (hexametilenglicol), dimetacrilato de 1,8-dihidroxi octano; di-cloracrilato de 2,11-dihidroxi-dodecano, dicrotonato de 2,11-dimetil-2,11-dihidroxi-dode-
- 20.
- 25.
- 30.



- cano, diacrilato de decametilenglicol, diacrilato de monoacetato de glicerilo, dimeracrilato de monoestearato de glicerilo, diacrilato de glicerina, diacrilato de dihidroxietoxinaftaleno, diacrilato de (etilfenil)-hidroquinona, dimetacrilato de (etilfenoxi)-resorcinol, diacrilato de di-(beta-etilol)-benceno, diacrilato de omega-hidroxi-n-octilfenol, dicrotonato de dihidroximetilnaftaleno, di(cloracrilato) de dihidroxidifenilo; el éster mezclado acrilato-metacrilato de dihidroxidifenilo, el éster mezclado crotonato-cloro-acrilato de resorcinol, etc.

- Los divinildióteres de etilenglicol, trimetilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, 2,3-dihidroxiбутано, 1,4-hidroxiбутано, 1,4-dihidroxiifenilбутано, resorcinol, di(beta-etilol)-benceno, etc., varios dialildióteres, tales como el dialildióter de etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, 2,3-dihidroxiбутано, resorcinol, beta-etilolfenol, bisfenol, etc.; los diisopropenildióteres de los compuestos polihídricos antes mencionados, tales como el diisopropenildióter de etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, 1,6-dihidroxihexano, trihidroxibenceno, trimetilolbenceno, etc.; dimetalildióteres de etilenglicol, trimetilenglicol, pentametilenglicol, resorcinol, etc.; dióteres de 2-metilol-butadieno-1,4 y de 2-hidroxi-2-metil-octadieno-4,7 con dihidroxinaftaleno, dihidroxitolueno, beta-etilolfenol, etoxiresorcinol, etc.; el dióter de etilenglicol de 7-hidroxi-2-metil-octeno-1, el dióter de beta-etilolfenol y 3-hidroxi-3-metil-buteno-1, el dióter de etilenglicol de 17-hidroxi-octodeceno-1, el dióter de decametilenglicol de penteno-1-ol-5, el dióter de gamma-hidroxi-propilfenol y 5-fenoxi-7-hidroxi-octeno-1, el dióter de alfa-fenetilalil



5. alcohol y beta-etiloldihidroxi-difenilo, el diéter de dihidroxifenoxinaftaleno y 5-fenoxi-7-hidroxi-octeno-1, etc.; divinildiéteres de benzoxiresorcinol, fenetilresorcinol, acetoxiresorcinol, propilresorcinol, propoxiresorcinol, etc.; dialildiéteres de 1,3-dihidroxi-3-fenilbutano, 5-etoxi-2,7-dihidroxi-n-octano, (beta-hidroxi-etil)-fenilfenol, etc.

10. Ejemplos de otros poliésteres poliinsaturados que pueden usarse, incluyen: bis-hexen-5-oato de tetrametileno, bis-octen-4-oato de trimetileno, bis-hepten-4-oato de hexametileno, diéter de tetrametilenglicol del éster monometílico del ácido maleico, el diéter etilenglicol del éster monoetílico del ácido itacónico, el diéter tetrametilenglicol del ácido beta-cianoacrílico, el diéter de hexametilenglicol del ácido ciclohexeno-3-fórmico, el diéter de tetrametilenglicol del ácido ciclopenteno-3-fórmico, 5-crotonoxi-caproato de octen-4-ilo, 11-(betacianoacriloxi)-octadecanoato de decen-6-ilo, 8-(p-butenilbenxoxi)-octanoato de hexen-3-ilo, ciclohexilen-diacetato de dialilo, ciclohexilen-20. -diformato de dibutenilo, etc.

25. Ejemplos de otros poliésteres poliinsaturados que pueden usarse, incluyen: el diéter de etilenglicol de 17-hidroxi-octadeceno-8, el diéter de hexametilenglicol de penten-3-ol-1, el diéter hexametilenglicol de 7-hidroxi-octano-4, el diéter de tetrametilenglicol de ciclohexen-3-ol, el diéter de etilenglicol de ciclohexeno-3-etilol, el diéter de ciclohexenglicol de hexeno-3-ol-1, bis(beta-n-octiloxietil)-ciclohexano, etc.

30. Otros ejemplos de compuestos dialquénlicos que pueden usarse en la práctica de esta invención, incluyen: el



- viniléter de monoacrilato de etilenglicol; el aliléter de monometacrilato de trimetilenglicol; el metaliléter de monoacrilato de tetrametilenglicol; el cloroaliléter de monocrotonato de pentametilenglicol; el isopropeniléter del
5. monoacrilato de 2,11-dihidroxi-dodeceno-6; el monoéter de 2-metilol-1,4-butadieno y el monometacrilato de 2,11-dihidroxi-6-vinil-dodecano; el monoéter de 2-hidroxi-2-metil-octadieno-4,7 y el monoacrilato de 2,3,4-dihidroxi-2,3,3,4,35-tetrahidrolicopeno; el mono-(alfa,beta-dimetilacrilato)
10. del éter 7-hidroxi-octeno-1 de 1,8-dihidroxi-octano; el monoacrilato del éter 3-hidroxi-3-metil-buteno-1 de resorcinol; el monometacrilato del éter de penteno-1-ol-5 y dihidroxinaftaleno; el monometacrilato del éter de 2,5-dimetil-5-hidroxi-hexeno-1 y dihidroxi-metil-difenilo; el monoacri-
15. lato del éter de 17-hidroxi-octadeceno-1 y dihidroxi-acetoxi-naftaleno; el monocrotonato del éter de 5-acetoxi-7-hidroxi-octeno-1 y di-(beta-etilol)-benceno, el monoacrilato del éter de 5-fenoxi-7-hidroxi-octeno-1 y benzoxi-resorcinol; el monoacrilato del viniléter de beta-etilol-fenol; el
20. monometacrilato del aliléter de etoxi-resorcinol; el monoacrilato del isopropeniléter de fenoxi-hidroquinona; el monoacrilato del isopropeniléter de beta-fenil-etoxi-hidroquinona; el monometacrilato del isopropeniléter de 1,8-dihidroxi-4-acetoxi-dodecano; el monoacrilato del viniléter de
25. (etilfenoxi)-dihidroxi-naftaleno; beta-acriloxi-butilato de vinilo; épsilon-metacriloxi-caproato de metalilo; omega-cloracriloxi-dodecanoato de isopropenilo; beta-acriloxi-propionato de vinilo; 11-crotonoxi-hexadecanoato de alilo; omega-acriloxi-decanoato de a-fenil-alilo; 12-acriloxi-octadecenoato de isopropenilo; 16-metacriloxi-hexadecenoato de ali
- 30.



- lo; 5-metacriloxi-8-benzoxi-nonoato de metalilo; crotonoxi-etilnaftoato de cloralilo; metacriloxi-octoxi-benzoato de alilo; 5-crotonoxi-nonoato de a-fenil-alilo; bis-(acriloxi-fenil)-benzoato de vinilo; (acriloxifenoxi-etil)-benzoato de cloralilo; beta-viniloxi-propionato de vinilo; beta-aliloxi-propionato de vinilo; beta-metaliloxi-butiroato de vinilo; épsilon-aliloxi-caproato de alilo; 11-(4-metil-5-vinil-n-pentiloxi)-n-hexadecanoato de alfa-fenil-alilo; omega-(1-metil-5-vinil-n-pentiloxi-n-decanoato de 1-metil-5-vinil-pentilo; (alfa-fenil-aliloxi)-benzoato de alfa,alfa-dimetil-alilo; alfa-fenil-beta-(1-metil-3-acetoxi-5-vinil-pentiloxi)-propionato de 1-metil-15-vinil-n-pentadecilo; (1-metil-3-fenoxi-5-vinil-pentiloxi)-naftoato de isopropenilo; octoxi-(aliloxi)-benzoato de metalilo; 5-viniloxi-8-benzoxi-n-nonogto de alfa-fenil-alilo; bis(viniloxifenil)-benzoato de metalilo; etil-(viniloxifenil)-benzoato de vinilo; 3,5-dialiloxi-palmitato de vinilo; beta,beta-bis-acriloxi-propionato de vinilo; acriloxi-succinato de divinilo; acrilato de 1-metil-4,6-dialiloxi-heptilo; bis-(isopropeniloxi-fenil)-benzoato de vinilo; (beta-aliloxi-etil)-tereftalato de dialilo; acrilato de vinil-fenilo; metacrilato de vinil-fenilo; crotonato de vinil-fenilo; acrilato de isopropenil-fenilo; metacrilato de isopropenil-fenilo; crotonato de isopropenil-fenilo; acrilato de alil-fenilo; metacrilato de alil-fenilo; crotonato de alil-fenilo; para-(4-vinil-1-metil-n-butyl)-fenil-acrilato de alilo; para-(4-vinil-1-metil-n-butyl)-benzoato de alilo; 2-isopropenil-5-acriloxi-naftaleno; 1-vinil-5-metacriloxi-naftaleno; 2-alil-5-metacriloxi-naftaleno; 1-acriloxi-6-(4-vinil-1-metil-n-butyl)-naftaleno; para-vinil-para'-acriloxi-difenilo; para-isopropenil-para'-metacriloxi-difenilo;



- 6-isopropenil-1-metil-hexacrilato; 8-vinil-1-metil-n-octil-metacrilato; el éster isopropenílico del ácido 6-vinil-heptanoico; el éster metalílico del ácido 6-vinil-octanoico; el éster vinílico del ácido 7-vinil-nonanoico; el éter alílico de 7-isopropenil-heptanol-1; el éter isopropenílico de 6-isopropenil-hexanol-1; el éter vinílico de 8-vinil-octanol-1; 1,8-diisopropenil-n-octano; 1,6-diisopropenil-n-hexano; etc.

-REACTIVO (2) (A)-

10. Los haloalcanos que pueden usarse en la práctica de esta invención incluyen aquéllos que tienen por lo menos un átomo de cloro, bromo o yodo por molécula y pueden tener cualquier número de átomos de halógeno por molécula, aunque generalmente no hay ninguna ventaja particular en que tengan más de 4 ó 5. Haloalcanos particularmente deseables para los fines de esta invención son el tetracloruro de carbono, cloroformo, 2-clorobutano y similares. Por lo menos uno de los átomos de halógeno está fijado a un carbono alifático, aunque puede haber también porciones de hidrocarburos aromáticos en la molécula, si por lo menos están separados del halógeno en una distancia de 2 átomos de carbono, pudiendo haber también halógeno sustituido en tales porciones aromáticas. La porción alifática puede ser saturada o insaturada, incluyendo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, aralqueno, etc. Aunque no hay ningún límite particular al tamaño molecular de haloalcano, puesto que pueden usarse satisfactoriamente incluso materiales polímeros, no hay ninguna ventaja particular en que haya más de 30 átomos de carbono y preferiblemente no más de 10 átomos de carbono por molécula.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Haloalcanos típicos que pueden usarse, incluyen, pero sin carácter restrictivo, los siguientes: 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-n-clorobutano, 2-cloro-n-butano, 1-cloro-2-metilpropano, 1,3-dicloro-2-metilpropano, 2-cloro-n-pentano, 2,4-dicloro-n-pentano, 2-cloro-3-metil-n-butano, 2,3,4-tricloro-n-hexano, una mezcla de dodecanos clorados que tengan un promedio de 2 átomos de cloro por molécula, un cloruro de polivinilo que tenga un peso molecular de 1000 aproximadamente, cloruro de fenetilo, 1-fenil-2-cloropropano, 2-(p-clorofenil)-3-cloro-butano, cloruro de alilo, cloruro de metalilo, 3-cloro-buteno-1, cloruro de estirilo, bis-(clorometil)-benceno, bis-(clorometil)-naftaleno, cloruro de ciclohexilo, 1,4-dicloro-ciclohexeno, 4-cloro-ciclohexeno-1, cloruro de ciclohexilmetilo, cloruro de cicloheptilo, cloruro de propargilo, 2-cloro-butadieno-1,3, etc.;
5. tetrabromometano, tribromometano, dibromoetano, tribromoetano, 1-bromopropano, 2-bromopropano, 1-bromo-n-butano, 2-bromo-n-butano, 1-yodo-2-metilpropano, 1,3-bromo-2-metilpropano, 2-yodo-n-pentano, 2,4-diyodo-n-pentano, 2-bromo-3-metil-n-butano, 2,3,4-tribromo-n-hexano, una mezcla de dodecanos bromados que tengan un promedio de 2 átomos de bromo por molécula, bromuro de fenetilo, 1-fenil-2-yodopropano, 2-(bromo-fenilo)-3-bromo-butano, bromuro de alilo, yoduro de metalilo, 3-bromo-buteno-1, bromuro de estirilo, bis-(bromometil)-benceno, bis-(yodometil)-naftaleno, bromuro de ciclohexilo, 1,4-diyodo-ciclohexeno, 4-bromo-ciclohexeno-1, yoduro de ciclohexilmetilo, bromuro de cicloheptilo, bromuro de propargilo, 2-yodo-butadieno-1,3, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Aunque pueden hallarse presentes también otros grupos sustitutivos en el haloalcano, siempre que sean inactivos ba



jo las condiciones y con los diversos reactivos presentes, de manera que no obstaculicen la deseada reacción, no hay ninguna ventaja particular en que haya tales otros grupos sustitutivos, puesto que no añaden nada a la reacción.

-REACTIVO (2) (B)-

5. Los compuestos que contienen halógeno activo, adecuados para la práctica de esta invención, son aquéllos que tienen por lo menos un halógeno fijado a un átomo de carbono, que es alfa respecto a un grupo capaz de activar al halógeno, pero que es inerte con relación al metal alcalino del polímero. Tales grupos activadores son, por ejemplo, grupos éteres, grupos carbonilos y enlaces dobles, incluyendo un átomo de carbono en un anillo aromático.

10. Los compuestos que contienen halógeno activo pueden contener flúor, cloro, bromo o yodo o mezclas de estos materiales. Sin embargo, son preferibles los compuestos de cloro, bromo y yodo y más particularmente los compuestos que contienen cloro. Los sustitutivos que son inertes con relación a los átomos metálicos alcalinos del polímero pueden hallarse también presentes en los compuestos que contienen halógeno activo. Ilustrativos de estos sustitutivos, son grupos tales como alcoxilo, viniloxilo, amino terciario y similares. Además, los compuestos que contienen halógeno activo pueden contener también varios grupos hidrocarburos, tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y alcari-
15. lo y pueden tener un total de 20 átomos de carbono.

20. Compuestos específicos que contienen halógeno activo y que pueden emplearse en la práctica de la invención, incluyen los siguientes: bis(clorometil)éter, bis(1-bromoetil)éter, 1,3-dicloro-2-propanona, 1,5-dicloro-2,4-pentanodiona,
25. 30.



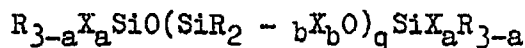
- 1,4-bis-(clorometil)benceno, 1,4-dicloro-2-buteno, bis(bromo metil)éter, éter metil-diclorometílico, bis(1-fluoropropil)-éter, bis(yodometil)éter, éter clorometil-1-cloropropílico, bis(1-yodoamil)éter, bis(1-clorofecil)éter, éter hexil-1,1-dicloroheptilo, éter 1-cloro-n-butyl-1,1-dicloro-n-butílico, bis(1,1-dibromodecil)éter, éter 1,1-difluoroetil-1-fluoroheptilo, bis[cloro(etoxi)metil]éter, bis[1-bromo(2-propil)etil]éter, éter difluorometil-1-fluoro(3-etoxi)propílico, bis[cloro(viniloxi)metil]éter, bis[1-yodo-(4-viniloxi)n-butyl]éter, éter 1-bromo(2-viniloxi)etil-1,1-dibromopropílico, bis[1-cloro(5-viniloxi)octil]éter, bis[cloro(N,N-dimetilamino)metil]éter, dibromometil-1-bromo-4-(N,N-dimetilamino)n-butiléter, bis[1-yodo-6-(N,N-dietilamino)hexil]éter, 2,2-dibromo-3-decanona, 3,5,5-tricloro-4-octanona, 2,4-dibromo-3-pentanona, 1-clorometil-4-(1-cloro-n-propil)benceno, 1,3,5-tri(bromometil)benceno, 1,4-di-cloro-2-hexano, 4,4-dicloro-2-hepteno, 1,1-dibromo-4-cloro-2-penteno y 2,5,6,9-tetracloro-3,7-decadieno. Aunque los anteriores son preferibles, también pueden usarse monohaluros correspondientes, tales como por ejemplo metilclorometiléter, metilbromometiléter, etil-1-yodoetiléter, 1-cloroacetona, 1-cloro-2-buteno, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo y similares.

-REACTIVO (2) (C)-

- Los compuestos silícicos adecuados para la práctica de esta invención incluyen silanos, siloxanos y haluros de silicio, ésteres, amidas y tioésteres, preferiblemente los derivados tetra-sustituídos, tales como los tetrahaluros, tetraésteres y similares, tales como por ejemplo tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio y tetrayoduro de silicio.

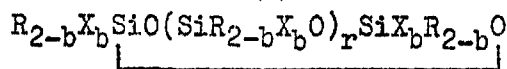


- Los siloxanos pueden ser de cadena abierta y cíclicos. Los silanos contienen un átomo de silicio por molécula y los siloxanos de cadenas abiertas contienen de 2 a 12 átomos de silicio por molécula, mientras que los siloxanos cíclicos tienen de 3 a 6 átomos de silicio por molécula. Los tetrahaluros de silicio y silanos pueden representarse por la fórmula R_nSiX_{4-n} , en la que R es hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno ó YR, donde Y es O, NR ó S, teniendo R los mismos significados anteriormente definidos; y N es un número entero de 0 a 2. Puede verse por esta descripción que los silanos contienen por lo menos dos de los grupos consistentes en halógeno, OR, NR₂ ó SR. Los siloxanos de cadenas abiertas pueden representarse por la fórmula:



- en la que R y X son como anteriormente se describen, a es un número entero de 0 a 3, b es un número entero de 0 a 2, la suma de las a y las b es por lo menos 2, y q es un número entero de 0 a 10.

Los siloxanos cíclicos pueden representarse por la fórmula



- en la que R, X y b son como anteriormente se describen, la suma de las b es 2 por lo menos y r es un número entero de 1 a 4.

Ejemplos de los diversos tipos de compuestos silici-



- cos, además de los tetrahaluros de silicio, incluyen los siguientes: trifluorsilano, diclorosilano, monoclorosilano, triclorosilano, dibromosilano, monobromosilano, triyodosilano, difluor(dimetil)silano, trifluor(isopropil)silano, tricloro(etil)silano, tricloro(nonil)silano, tribromo(decil)silano, diyodo(didodecil)silano, cloro(trimetil)silano, tricloro(cicosil)silano, dibromo(diciclohexil)silano, difluor(diciclopentil)silano, tricloro(metilciclohexil)silano, dicloro(difenil)silano, tribromo(bencil)silano, tricloro(4-tolil)silano, cloro(tribencil)silano, dicloro(dibencil)silano, metoxi(trietil)silano, etil(trimetoxi)silano, fenil(tri-n-butoxi)silano, diciclohexil(difenoxi)silano, dieicosil(dibenzoxi)silano, didecil(didecosi)silano, tetraetoxisilano (ortosilicato etílico), tetradecoxisilano (ortosilicato dodecílico), tetrafenoxisilano (ortosilicato fenílico), dibutoxi-di-(tetradecosi)silano, metil-tri(metilmercapto)silano, nonil-tri(nonilmercapto)silano, fenil-tri(fenilmercapto)silano, eicosil-tri(eicosilmercapto)silano, tetra(metilamino)silano, tetra(nonilamino)silano, tetra(tridecilamino)silano, metilamino(trimetil)silano, metil-tri-(metilamino)silano, dioctil-di(octilamino)silano, di(pentadecil)-di(etilamino)silano, etil(tri(metil-n-propilamino))silano, dibencil-di(bencilamino)silano, difenil-di(dieicosilamino)silano, ciclohexil-tri(diciclohexilamino)silano, ciclohexilamino(triciclohexil)silano, cloro(heptil)(dihexoxi)silano, dibromo-di(4-tolilmercapto)silano, dicloro-di(di-(dodecilamino))silano, hexametoxidisiloxano, hexaetoxidisiloxano, tetradecoxidisiloxano simétrico, 1,3-dicloro-5-butiltrisiloxano, (1,1,1,7,7,7-hexacloro-3,5-dietil)tetrasiloxano, (1,1,5,5,9,9-hexa(etoxi)1,9-dietil)pentasiloxano, 1,1,15,15-tetra(eicosoxi)octasilo-



- xano, (1,1,19,19-tetrabromo-3,7,9,11-tetrametil)decasiloxano, 1,1,1,23,23,23-hexa(butilamino)dodecasiloxano, 1,1,1-tri(fenilmercapto)hexasiloxano, 3,5-diclorotetrasiloxano, 1,3,5-tri(benzoxi)trisiloxano, 1,3,5,7-tri(ciclohexoxi)tetrasiloxano, hexametoxiciclotrisiloxano, hexaclorociclotrisiloxano, octabromociclotetrasiloxano, 1,3,5-tri(dimetilamino)ciclotrisiloxano, (1,1,5,5-tetra(hexilmercapto)-3,3;7,7-tetrametil)ciclotetrasiloxano, 1,1,5,5,9,9-hexaclorociclohexasiloxano y similares. De los anteriores materiales, son preferibles el tetrahaluro de silicio y los ortosilicatos.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que se ofrecen a efectos ilustrativos y no pretenden limitar en modo alguno el ámbito de la invención ni la manera en que pueden practicarse. Salvo indicación en contrario, las partes y porcentajes se indican en peso. Los ejemplos 1 a 8 se relacionan con el uso de los reactivos (2) y (A).

Ejemplo 1

En una preparación por cargas, se prepara polímero de butadieno "vivo" en un reactor de acero inoxidable de 2 cuartos, equipado con agitador y adaptado para la retirada de muestras. Se introduce en el reactor una mezcla de 250 partes de butadieno y 1220 partes de hexano (calculadas para dar un producto de polimerización que contenga un 17 % de sólidos). Se eleva la temperatura a 49°C, después de lo cual se introduce 0,555 milimoles de n-butil-litio por 100 partes de monómero. Después de 3-horas a esta temperatura, se retira una muestra y se determina el porcentaje en sólidos mediante evaporación del disolvente. Cuando tal ensayo de la muestra señala una conversión del 98 al 100 %, el polímero "vivo" está dispuesto para su post-reacción. La cantidad de



27 MAR 1969

- polímero que queda en el reactor se calcula sustrayendo de la cantidad original de monómero la retirada como polímero en el ensayo de la muestra. A partir de esto, se calcula también la cantidad proporcional de litio polímero que queda en el reactor. Luego se eleva la temperatura de éste a 79°C y se añaden el haloalcano y el monómero dialquenílico, en una proporción de 1 o de 6 milimoles, de haloalcano, y de 0,25, ó de 0,09 milimoles, de monómero dialquenílico, por milimol de litio activo en el polímero. Se realizó una serie de experimentos en los que se usaron sec-cloro-n-butano y divinilbenceno. En cada experimento, se añadió la combinación de post-reactivos, que se dejaron reaccionar con el polímero vivo o activado con litio, retirándose muestras para una determinación de la viscosidad del polímero a intervalos de 1, 2 y 3 horas, a fin de determinar el progreso de la post-reacción.

- Un experimento de control, usando 0,23 milimoles de divinil-benceno como único post-reactivo, mostró al cabo de una hora un incremento de viscosidad de un polímero inicialmente blando a un polímero más viscoso, pero capaz de molido y elaboración. El polímero aumentó de viscosidad sólo ligeramente después de otros tiempos de reacción de 2 y 3 horas. Al cabo de 2 horas, una segunda muestra de un polímero inicialmente blando había aumentado de viscosidad a un valor aproximadamente doble al de polímero de control, como resultado de la adición de 1 milimol del haloalcano como segundo reactivo. Cuando se elevó la cantidad de haloalcano a 6 milimoles, se alcanzó una análoga viscosidad elevada en una hora aproximadamente. En otro experimento, en el que se usaron 6 milimoles del haloalcano y sólo 0,09 milimoles de divi-

nil-benceno, los incrementos de viscosidad después de 1 y 2 horas coincidieron sustancialmente con los del experimento de control, pero después de 3 horas superaba sustancialmente el valor de control.

Ejemplo 2

5.

En un procedimiento continuo, se introduce un polímero activado con litio en una bomba centrífuga, que sirve de mezcladora, y se añaden el haloalcano y el monómero dialquénico a la solución polímera contenida en la bomba como solución única en un disolvente inerte, tal como hexano. Se

10.

prepara la solución de los dos reactivos secando primeramente el disolvente con un desecante para evitar indeseables reacciones secundarias con el metal alcalino. El monómero dialquénico es igualmente secado y añadido al hexano y el

15.

haloalcano, después de secarse si fuese necesario, se añade también al hexano. Se mezclan los dos reactivos en las concentraciones o proporciones deseadas para la post-reacción final. El ritmo de adición del reactivo se controla para dar la deseada relación entre los reactivos y la cantidad de litio contenida en el polímero. La solución resultante se pasa desde la bomba centrífuga a un reactor provisto de agitador, y medios para mantener una temperatura de 82 a 93°C, durante un tiempo de residencia suficiente para completar la post-reacción.

20.

Ejemplo 3

25.

Se sigue el procedimiento del ejemplo 2 en una serie de experimentos, usando un copolímero de butadieno-estireno que tiene aproximadamente un 25 % de estireno y un 1 % de litio activo. Se usan soluciones de post-activos que tienen tetracloruro de carbono y divinil-benceno en relaciones variadas.

30.



27 MAR. 1969

bles entre sí, las cuales se introducen a un ritmo controlado para dar la deseada proporción basada en la cantidad de litio activo presente en el polímero. Las operaciones se tabulan en la tabla 1, mostrando las proporciones y resultados obtenidos con un tiempo de permanencia de una hora en el reactor. Los controles se efectúan sin usar post-reactivos y en los otros experimentos se usa 0,03 milimoles de divinil-benceno con variables porcentajes de tetracloruro de carbono, como se indica en la tabla, señalándose el porcentaje de tetracloruro de carbono como el de la cantidad del mismo calculada como equivalente al litio activo contenido en el polímero. Las viscosidades relativas en varias etapas se indican también en la tabla 1.

TABLA 1

	<u>Copolímero usado</u>	<u>Divinil-benceno (partes por cien)</u>	<u>% de CCl₄ *</u>	<u>Viscosidad relativa</u>
15.	A	0	0	1
	"	0,03	30	3
	"	"	100	6
	B	0	0	1
	"	0,03	30	3
20.	"	"	100	6
	C	0	0	1
	"	0,03	30	3
	"	"	120	6
	D	0	0	1
25.	"	0,03	80	5 +
	"	"	100	8
	E	0	0	1
	"	0,015	80	4
	"	"	120	6



TABLA 1 (continuación)

<u>Copolímero usado</u>	<u>Divinil-benceno (partes por cien)</u>	<u>% de CCl₄ *</u>	<u>Viscosidad relativa</u>
F	0	0	1
"	0,015	80	1 +
5. "	"	120	3

* Basado en los equivalentes de litio activo presentes en el polímero.

Ejemplo 4

10. Se prepara un copolímero de estireno-butadieno usando n-butil-litio como catalizador, para producir un copolímero que tiene un 18 % de estireno y un 1 % de litio activo, y que presenta una viscosidad en solución diluida de 1,5. Este copolímero se usa en series de ensayos para determinar el efecto del tetracloruro de carbono y del divinil-

15. -benceno como post-reactivos, individualmente y en combinación, de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 3. Las diversas proporciones usadas y los resultados obtenidos se resúmen a continuación en la tabla 2.

TABLA 2

<u>% CCl₄</u>	<u>% de divinil-benceno</u>	<u>Viscosidad relativa</u>	
		<u>Original</u>	<u>Post-reaccionada</u>
0,2	0	1	3
0,2	0,015	1	4
0,2	0,04	1	5

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 una serie de veces, usando individualmente los siguientes polímeros activados con litio, en lugar del polímero de butadieno acti



5. vado con litio del ejemplo 1: poliisopreno, poliestireno, polivinilnaftaleno, polibuteno-1, polimetacrilato metílico, poliacetato vinílico, polialfametilestireno, poliftalato alilmetílico, polivinilmetiléter, copolímero 50-50 de butadieno-isopreno, copolímero 75-25 de butadieno-piperileno, copolímero 50-50 de acrilonitrilo-acetato de vinilo y copolímero 75-25 de isopreno-estireno.

10. En cada caso, se observan propiedades mejoradas en lo que respecta a un superior peso molecular y capacidad de extrusión perfeccionada, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

Ejemplo 6

15. Se repite el procedimiento del ejemplo 1 una serie de veces, usando individualmente, en lugar del sec-cloro-n-butano de dicho ejemplo, una cantidad equivalente de los siguientes haloalcanos, respectivamente: cloroformo, bromoformo, yodoformo, 1,3-dicloro-2-metil-propano, 2,3,4-tricloro-n-hexano, una mezcla de dodecanos clorados que tienen un promedio de 2 átomos de cloro por molécula, un cloruro de polivinilo que tiene un peso molecular de 1000 aproximadamente, cloruro de fenetilo, 2-bromo-n-butano, 2-yodo-n-pentano, cloruro de ciclohexilo y bromuro de cicloheptilo.

20. En cada caso, se observa una mejora en cuanto a un superior peso molecular y en cuanto a capacidad de extrusión, cuando se usa la respectiva combinación de post-reactivos.

25.

Ejemplo 7

30. Se repite el procedimiento del ejemplo 2 una serie de veces, usando individualmente, en lugar del monómero dialquénico de dicho ejemplo, una cantidad equivalente, individualmente, de los siguientes monómeros dialquénicos: divinil-naftaleno, diviniléter de resorcinol, diisopropenil-benceno,

27 MAR 1969

dialil-benceno, ftalato divinílico, succinato dialílico, diacrilato de etilenglicol, divinildióter de etilenglicol, y viniléter de monoacrilato etilglicol.

5. En cada caso, se observa una mejora en cuanto a un superior peso molecular y capacidad de extrusión, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

Ejemplo 8

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 2 una serie de veces, usando, en lugar del polímero activado con litio de dicho ejemplo, un correspondiente polímero que ha sido formado de manera que proporcione el correspondiente polímero activado con sodio, polímero activado con potasio, polímero activado con cesio y polímero activado con rubidio, usando el correspondiente compuesto n-butílico metálico alcalino para catalizar la polimerización. En cada caso, el producto post-reaccionado resulta notablemente mejorado en
15. cuanto a peso molecular y procesabilidad, como se indica anteriormente.

20. Los ejemplos 9 a 18 se relacionan con el uso de los reactivos (2) (B).

Ejemplo 9

25. En una preparación por cargas, se prepara polímero de butadieno "vivo" en un reactor de acero inoxidable de 2 cuartos, equipado con agitador y adaptado para la retirada de muestras. Se introduce en el reactor una mezcla de 250 partes de butadieno y 1220 partes de hexano (calculadas para dar un producto de polimerización que contenga un 17 % de sólidos). Se eleva la temperatura a 50°C, después de lo cual se introduce 0,732 milimoles de n-butil-litio por 100 partes de monómero y se efectúa la polimerización a esta
- 30.



1969

5. temperatura durante 2 horas. Luego se eleva la temperatura del reactor a 80°C y se añaden 0,122 milimoles de alfa,alfa, alfa,alfa',alfa',alfa'-hexacloroxileno (HCX) y 0,02 partes de divinil-benceno por 100 partes de monómero. Se efectúan otros dos experimentos repitiendo este procedimiento, con la excepción de que en un caso se omite el divinil-benceno y en el otro se omiten tanto el HCX como el divinil-benceno. Los resultados se resumen a continuación en la tabla 3, para una post-reacción a 80°C durante 24 horas.

TABLA 3

10.

BuLi mM	HCX mM	Divinil-benceno partes por 100 de monómero.	Viscosidad en so- lución diluida.
0,732	0	0	2,22
0,732	0,122	0	3,70
0,732	0,122	0,02	6,50

Ejemplo 10

15.

Se repite el procedimiento del ejemplo 9 una serie de veces, usando 0,28 milimoles de BuLi en lugar de 0,732 y las diversas proporciones de HCX y divinil-benceno, tal como se indican a continuación en la tabla 4, efectuándose también la post-reacción a 70°C durante 14 horas. Los resultados se indican también en la tabla 4.

20.

TABLA 4

BuLi mM	HCX mM	Divinil-ben- ceno, mM	Viscosidad en solución diluida.	Plasticidad William, 1,0 minu- to recuperación después de 3,0 mi- nutos carga, mm.
0,28	0	0	1,77	0,18
0,28	0,0165	0	2,39	1,78
0,28	0,0165	0,02	5,23	4,12

25.



Ejemplo 11

En un procedimiento contínuo, se introduce un polí-
 mero activado con litio en una bomba centrífuga, que sirve
 de mezcladora, y se añaden el compuesto de halógeno activo
 5. y el divinil-benceno a la solución polímera contenida en
 la bomba, como solución única, en la misma proporción usa-
 da en el ejemplo 9. Se repiten así los tres experimentos
 del ejemplo 9, usando temperaturas y tiempos de reacción si-
 milares. Los resultados obtenidos por las post-reacciones
 10. son análogos a los obtenidos en el ejemplo 9. En un cuarto
 experimento, en el que se usó el divinil-benceno sin ningún
 HCX, el producto gelificó.

Ejemplo 12

Se repite el procedimiento del ejemplo 9, con la ex-
 cepción de que las proporciones de post-reactivos son varia-
 15. das como se muestra a continuación en la tabla 5 y la post-
 -reacción se efectúa a 70°C durante 14 horas.

TABLA 5

	BuLi mM	HCX mM	Divinil-benceno partes por 100 de monómero	Viscosidad en solución diluida	Plasticidad William, 1,0 mi- nuto recuperación después de 3 minu- tos carga, mm.
20.	0,28	0	0	1,77	0,18
	0,28	0,0165	0	2,39	1,78
	0,28	0,0165	0,01	5,42	4,12

Ejemplo 13

Se repite el procedimiento del ejemplo 9, con la ex-
 cepción de variarse las proporciones de post-reactivos como
 25. se muestra a continuación en la tabla 6, efectuándose la



post-reacción a 70°C durante 17 horas.

TABLA 6

	BuLi mM	HGX mM	Divinil- benceno, partes por 100 de mo- nómero.	Viscosidad en solución di- luida.	Plasticidad William, 1,0 minuto recupera- ción después 3 minu- tos carga, mm.
	0,28	0	0	1,95	0,54
5.	0,28	0,0165	0	2,48	3,63
	0,28	0,0165	0,02	5,88	8,02

Ejemplo 14

10. Se prepara un copolímero de estireno-butadieno usando n-butil-litio como catalizador, para producir un copolímero que tiene un 18 % de estireno y un 1 % de litio activo, presentando una viscosidad en solución diluida de 1,5. Este copolímero se usa en series de ensayos para determinar el efecto del HGX y el divinil-benceno como post-reactivos, individualmente y en combinación, de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 9. Los resultados obtenidos

15. son similares a los conseguidos en el ejemplo 9, en lo que respecta a un incrementado peso molecular y procesabilidad, evidenciados por la viscosidad en solución diluida y los ensayos de plasticidad William.

Ejemplo 15

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 9 una serie de veces, usando individualmente los siguientes polímeros activados con litio, en lugar del polímero de butadieno activado con litio del ejemplo 9: poliisopreno, poliestireno, polivinilnaftaleno, polibuteno-1, polimetacrilato metílico, poli-

25. acetato vinílico, polialfametilestireno, poliftalato alilme-



tílico, polivinilmetiléter, copolímero 50-50 de butadieno-isopreno, copolímero 75-25 de butadieno-piperileno, copolímero 50-50 de acrilonitrilo-acetato de vinilo y copolímero 75-25 de isopreno-estireno.

5. En cada caso, se observan unas perfeccionadas propiedades en relación con un superior peso molecular y una mejorada capacidad de extrusión, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

Ejemplo 16

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 9 una serie de veces, usando individualmente, en lugar del hexacloroxileno de dicho ejemplo, una cantidad equivalente de los siguientes compuestos halogenados activos, respectivamente: bis(clorometil)éter, 1-cloro-2-buteno, bromuro de alilo, 15. cloruro de benzilo, bis(1-bromoetil)éter, 1,3-dicloro-2-propanona, 1,4-bis(clorometil)benceno, bis(1-fluorpropil)éter y bis(yodometil)éter.

- En cada caso, se observa, una mejora en cuanto a un superior peso molecular y en cuanto a capacidad de extrusión, 20. cuando se usa la respectiva combinación de post-reactivos.

Ejemplo 17

- Se repite el procedimiento del ejemplo 9 una serie de veces, usando individualmente, en lugar del divinilbenceno de dicho ejemplo, una cantidad equivalente, individualmente, de los siguientes monómeros dialquénílicos: divinil-25. -naftaleno, diviniléter de resorcinol, diisopropenilbenceno, dialilbenceno, ftalato divinílico, succinato dialílico, diacrilato etilenglicol, divinildiéter de etilenglicol y viniléter de monoacrilato de etilglicol.

30. En cada caso, se observa una mejora en cuanto a un



superior peso molecular y a capacidad de extrusión, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

Ejemplo 18

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 9 una serie de veces, usando, en lugar del polímero activado con litio de dicho ejemplo, un correspondiente polímero que ha sido formado de manera que proporcione el correspondiente polímero activado con sodio, polímero activado con potasio, polímero activado con cesio y polímero activado con rubidio, 10. usando el correspondiente compuesto n-butilico metálico alcalino para catalizar la polimerización. En cada caso, el producto post-reaccionado resulta notablemente mejorado en cuanto a peso molecular y procesabilidad, como se indica anteriormente.

15. Los ejemplos 19 a 27 se relacionan con el uso de reactivos (2) (C).

Ejemplo 19

20. En una preparación por cargas, se prepara polímero de butadieno "vivo" en un reactor de acero inoxidable de 2 cuartos, equipado con agitador y adaptador para la retirada de muestras. Se introduce en el reactor una mezcla de 205 partes de butadieno, 45 partes de estireno y 1220 partes de hexano (calculadas para dar un producto de polimerización que contiene un 17 % de sólidos). Se eleva la temperatura a 25. 49°C, después de lo cual se introduce 0,555 milimoles de n-butil-litio por 100 partes de monómero. Al cabo de 3 horas a esta temperatura, se retira una muestra y se determina el porcentaje en sólidos mediante evaporación del disolvente. Cuando tal ensayo de muestra señala una conversión del 98 al 30. 100 %, el polímero "vivo" está dispuesto para la post-reac-



- ción. La cantidad de polímero que queda en el reactor se calcula sustrayendo de la cantidad original de monómero la retirada como polímero en el ensayo de muestreo. A partir de esto, se calcula también la cantidad proporcional de litio polímero que queda en el reactor. Luego se eleva la temperatura del reactor a 79°C y se añaden el compuesto silícico y el monómero dialqueno en una proporción de 0,138 milimoles de tetracloruro de silicio y 0,02 partes de divinil-benceno por 100 partes de monómero. Se efectúan también dos experimentos comparativos en los que se usa tetracloruro de silicio o divinil-benceno sólo. Se añaden los post-reactivos y se dejan reaccionar con el polímero vivo o activado con litio, retirándose muestras para una determinación de la capacidad de extrusión y propiedades de flujo en frío. En cada caso, el producto obtenido con la combinación de los dos post-reactivos mostró superiores propiedades de extrusión y una perfeccionada resistencia al flujo en frío, en comparación con los productos obtenidos mediante el uso de un solo post-reactivo.

20. Ejemplo 20

Se repite el procedimiento del ejemplo 19 una serie de veces, usando las proporciones y obteniéndose los resultados que se muestran a continuación en la tabla 7.

TABLA 7

25.	Divinil-benceno, partes por 100 de monómero	0,03	0,04	0,05	0,09	-
	Tetracloruro de silicio, mM	0,115	0,11	0,11	-	0,11
	Viscosidad relativa	5	6	6	6	3

27 MAR 1960



5. Los tres productos resultantes del uso de una combinación de los dos post-reactivos poseían satisfactorias propiedades de extrusión y solidez en crudo. Los dos productos resultantes del uso de un solo post-reactivo eran deficientes en cuanto a solidez en crudo y poseían deficientes propiedades de extrusión.

Ejemplo 21

10. En un procedimiento contínuo, se introduce polímero activado con litio en una bomba centrífuga, que sirve de mezcladora, añadiéndose el tetracloruro de silicio y el divinil-benceno a la solución polímera contenida en la bomba como solución única en un disolvente inerte, tal como hexano. Se prepara la solución de los dos post-reactivos secando priméramente el disolvente con un desecante para evitar

15. indeseables reacciones secundarias con el metal alcalino. El divinil-benceno es igualmente secado y añadido al hexano, añadiéndose también a éste el Cl_4Si . Se usan los dos reactivos en las proporciones empleadas en los tres experimentos comparativos del ejemplo 19. El ritmo de adición del

20. reactivo se controla para dar la deseada relación entre los reactivos y la cantidad de litio contenida en el polímero. La resultante solución se pasa desde la bomba centrífuga a un reactor provisto de agitador y medios para mantener una temperatura de 82 a 93°C, durante un tiempo de residencia

25. suficiente para completar la post-reacción. Los resultados son similares a los del ejemplo 19, con la excepción de que gelificó el producto obtenido con el uso de divinil-benceno solo.

Ejemplo 22

30. Se siguen los procedimientos de los ejemplos 19 y 20

27 MAR. 19



5. en una serie de experimentos, usando un homopolímero de butadieno que tiene aproximadamente un 1 % de litio activo. Se usan soluciones de post-reactivos que tienen tetracloruro de silicio y divinil-benceno en relaciones variables entre sí, añadiéndose a un ritmo controlado para dar la deseada proporción, como en los ejemplos 19 y 20, basada en la cantidad de litio activo presente en el polímero. Se obtienen resultados similares a los de los ejemplos 19 y 20.

Ejemplo 23

10. Se prepara un copolímero de estireno-butadieno usando n-butil-litio como catalizador, para producir un copolímero que tiene un 25 % de estireno y un 1 % de litio activo, presentando una viscosidad en solución diluída de 1,5. Este copolímero se usa en series de ensayos para determinar el efecto del tetracloruro de silicio y del divinil-benceno como post-reactivos, individualmente y en combinación, de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 19. Los resultados son similares a los obtenidos en este último ejemplo.

Ejemplo 24

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 19 una serie de veces, usando individualmente los siguientes polímeros activados con litio, en lugar del copolímero de butadieno-estireno activado con litio del ejemplo 19: poliisopreno, poliestireno, polivinilnaftaleno, polibuteno-1, polimetacrilato metílico, poliacetato vinílico, polialfametilestireno, poliftalato alilmetílico, polivinilmetiléter, copolímero 50-50 de butadieno-isopreno, copolímero 75-25 de butadieno-piperileno, copolímero 50-50 de acrilonitrilo-acetato de vinilo y copolímero 75-25 de isopreno-estireno.

25.

30.

27 MAR 1952



En cada caso se observan perfeccionadas propiedades con relación a un superior peso molecular y mejorada capacidad de extrusión, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

Ejemplo 25

5.

Se repiten los procedimientos de los ejemplos 19 y 22 una serie de veces usando individualmente, en lugar del tetracloruro de silicio de dichos ejemplos, una cantidad equivalente de los siguientes compuestos silícicos, respectivamente: $(EtO)_4Si$ [ortosilicato etílico], trifluorsilano, monoclorosilano, triyodosilano, triclorononilsilano, diclorodifenilsilano, metoxi(trietil)silano, 1,3-dicloro-5-butiltrisiloxano, hexametoxidisiloxano, 3,5-diclorotetrasiloxano, 1,3,5-tri(dimetilamino)ciclotrisiloxano, [1,1,5,5-tetra(hexilmercapto)-3,3,7,7-tetrametil]-ciclotetrasiloxano.

10.

15.

En cada caso, se observa una mejora en cuanto a un superior peso molecular y en cuanto a capacidad de extrusión, cuando se usa la respectiva combinación de post-reactivos.

Ejemplo 26

20.

Se repite el procedimiento del ejemplo 20 una serie de veces, usando individualmente, en lugar del monómero dialquénílico de dicho ejemplo, una cantidad equivalente, individualmente, de los siguientes monómeros dialquénílicos; divinil-naftaleno, diviniléter de resorcinol, diisopropenil-benceno, dialil-benceno, ftalato divinílico, succinato dialílico, diacrilato de etilenglicol, divinildióter de etilenglicol, viniléter de monoacrilato de etilglicol.

25.

En cada caso, se observa una mejora en cuanto a un superior peso molecular y en cuanto a capacidad de extrusión, cuando se usa la combinación de post-reactivos.

30.

27 MAR. 1980



Ejemplo 27

Se repite el procedimiento del ejemplo 20 una serie de veces, usando, en lugar del polímero activado con litio de dicho ejemplo, un correspondiente polímero que ha sido formado de manera que proporcione el correspondiente polímero activado con sodio, polímero activado con potasio, polímero activado con cesio y polímero activado con rubidio, usando el correspondiente compuesto n-butílico metálico alcalino para catalizar la polimerización. En cada caso, el producto post-reaccionado resulta notablemente mejorado en cuanto a peso molecular y procesabilidad, como se indica anteriormente.

Los nuevos polímeros pueden mezclarse con otros polímeros conocidos para proporcionar útiles composiciones comerciales para su fabricación en formas y artículos útiles. Los nuevos polímeros de consistencia análoga al caucho son ventajosamente mezclados con cauchos conocidos (por ejemplo, caucho natural, SBR, BR, IR, IIR, CR, ISR), con o sin aceites extensores, para formar vulcanizados de gran importancia técnica. Los nuevos polímeros de consistencia análoga al caucho son ventajosamente compuestos con los conocidos negros de carbono reforzadores para producir útiles materiales comerciales, que también pueden contener uno o más polímeros adicionales análogos al caucho, pudiendo contener también de 5 a 100 phr (partes por 100 de caucho) de aceite extensor o plastificador. El azufre y otros conocidos agentes vulcanizadores para el caucho natural y los cauchos sintéticos comerciales son útiles para formar materiales vulcanizables que contienen un nuevo polímero de la invención. Los conocidos antioxidantes, estabilizadores y antiozonantes



para los cauchos naturales y sintéticos comerciales tienen una utilidad similar en composiciones que contienen los nuevos polímeros de la invención. Los conocidos métodos de mezclado, formación, fabricación y curado de composiciones de cauchos naturales y sintéticos comerciales son aplicables y útiles con composiciones que contengan los nuevos polímeros de la invención. Estos nuevos polímeros son especialmente útiles en composiciones para bandas de rodamiento, costados y armazones de neumáticos y las consideraciones expuestas en este párrafo son especialmente aplicables al uso de los nuevos polímeros en neumáticos.

Aunque se han descrito con detalle ciertos aspectos de esta invención con relación a varias versiones de la misma, es evidente naturalmente que pueden efectuarse otras modificaciones dentro del espíritu y ámbito de esta invención, no pretendiéndose limitar ésta a los exactos detalles anteriormente mostrados, salvo en el sentido en que se definen en las siguientes reivindicaciones

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a tres solicitudes de Patente presentadas en Norteamérica con números y fechas siguientes: 716.321 de 27 de marzo de 1.968; 716.345 de 27 de marzo de 1.968, y 717.071 de 27 de marzo de 1.968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y por lo que se solicita una patente de invención por 20 años, en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA INCREMENTAR EL PESO MOLECULAR DE UN POLIMERO AL TIEMPO QUE SE RETIENE SU PROCESABILIDAD"; caracterizándose por lo siguiente:

27 MAR 1954

- 1.- Procedimiento para incrementar el peso molecular de un polímero al tiempo que se retiene su procesabilidad, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un polímero activado con metal alcalino, que contiene de 0,01 a 10 milimoles de metal alcalino fijados al citado polímero, por 100 partes de polímero, a una temperatura de -50 a 150°C, con una mezcla íntima de un compuesto dialquenílico y un reactivo del grupo consistente en un haloalcano, un compuesto halogenado activo que contiene por lo menos un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono alfa respecto a un grupo activador que es un oxígeno de éter, un carbonilo, un doble enlace o un núcleo aromático y un compuesto silícico que contiene por lo menos un átomo de silicio por molécula, a cuyo átomo de silicio está enlazado por lo menos un halógeno o radical -OR, -NR₂ ó -SR, enlazándose cualesquiera valencias remanentes del átomo de silicio a un radical R, que es hidrógeno o un radical hidrocarburo que contiene hasta 20 átomos de carbono, usándose dicho reactivo en una proporción tal que aporte de 0,01 a 100 milimoles del mismo o de su contenido en halógeno por 100 partes de polímero, usándose dicho compuesto dialquenílico en una proporción de por lo menos 0,001 milimoles por 100 partes en peso de polímero.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa durante 1 minuto por lo menos.



27 MAR. 1969

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se efectúa durante media hora por lo menos.
5. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha temperatura es de 20 a 120°C.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el citado metal alcalino es litio.
10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactivo es tetracloruro de carbono.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el reactivo es sec-cloro-n-butano.
15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el reactivo es bis(clorometil)éter.
- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el reactivo es 1,4-bis(clorometil)benceno.
20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el reactivo es tetracloruro de silicio.
25. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el reactivo es ortosilicato etílico.
30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero es polibutadieno.

27 MAR. 1968



5. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el citado polímero es un copolímero de butadieno y estireno que contiene del 5 al 50% en peso de estireno copolimerizado en aquél.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el citado polímero es poliisopreno.

10. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho polímero es un copolímero de isopreno-estireno que tiene del 5 al 50% en peso de estireno copolimerizado en aquél.

15. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto dialquénílico es divinilbenceno.

20. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el referido metal alcalino se encuentra presente en dicho polímero en una proporción de 0,04 a 0,8 milimoles por 100 partes en peso del citado polímero.

25. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho reactivo se usa en una proporción de 0,025 a 0,25 milimoles por 100 partes en peso de polímero.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto dialquénílico se usa en una proporción aproximadamente equimolar con el citado reactivo.

27 MAR. 1969

20.- Procedimiento para incrementar el peso molecular de un polímero al tiempo que se retiene su procesabilidad; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 MAR. 1969

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY

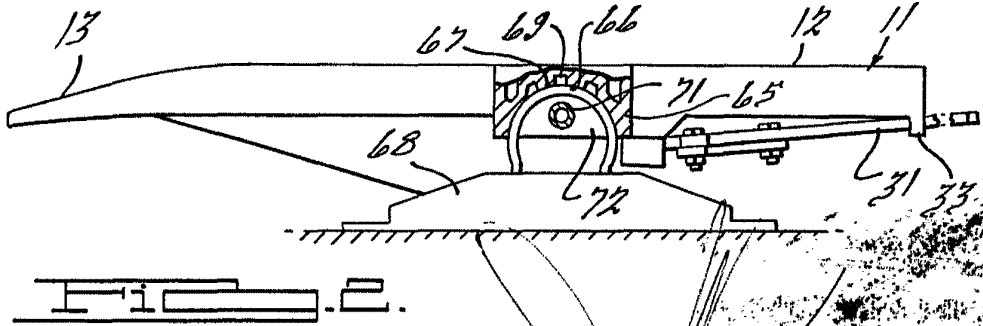
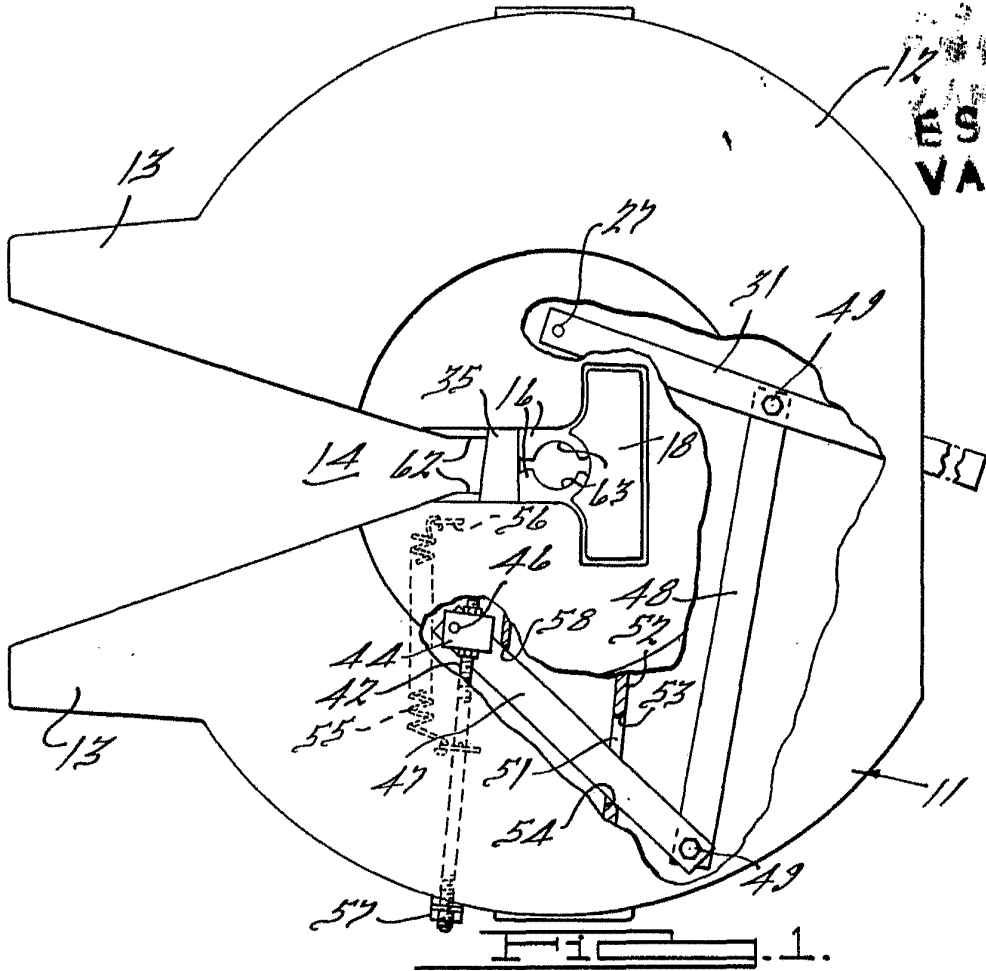
A. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

Por el Firmado: F. Hernández Rizo

28



ESCALA VARIABLE



L. GONZALEZ ALEJO Y MARQUEL
Ingenieros Firmados F. Hernández Balle



ESCALA VARIABLE

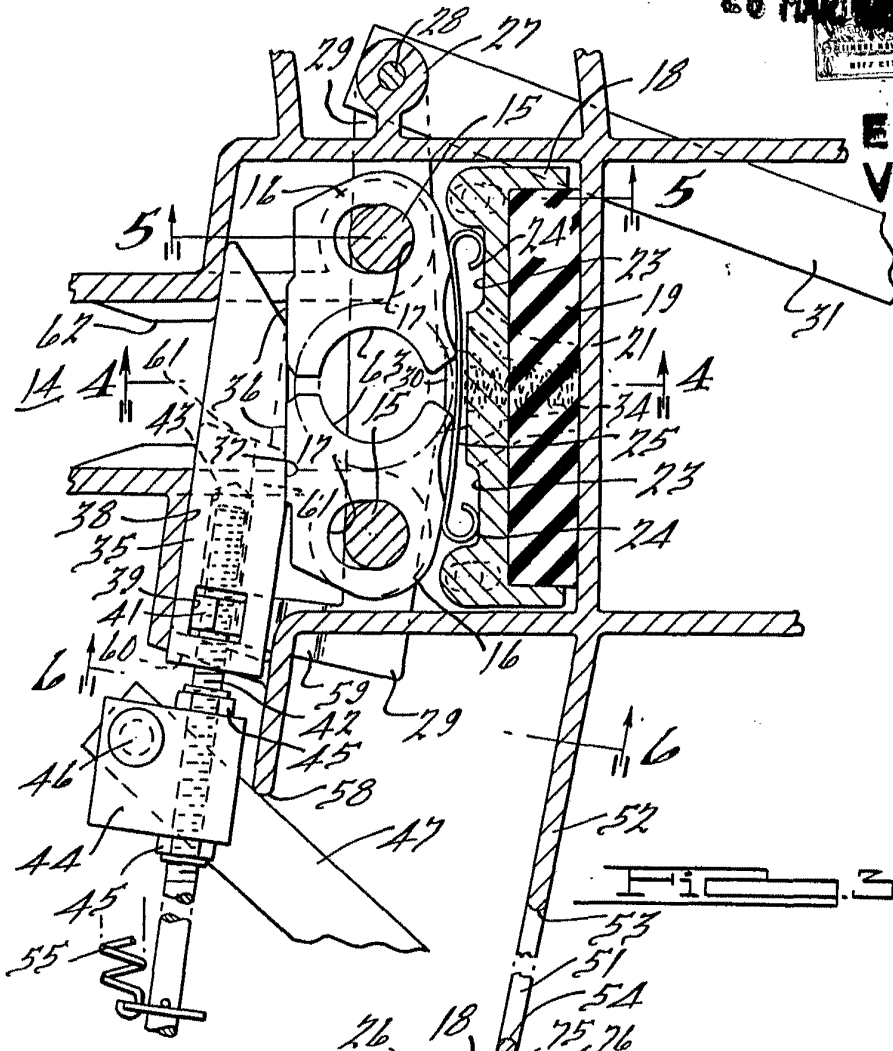


Fig. 3.

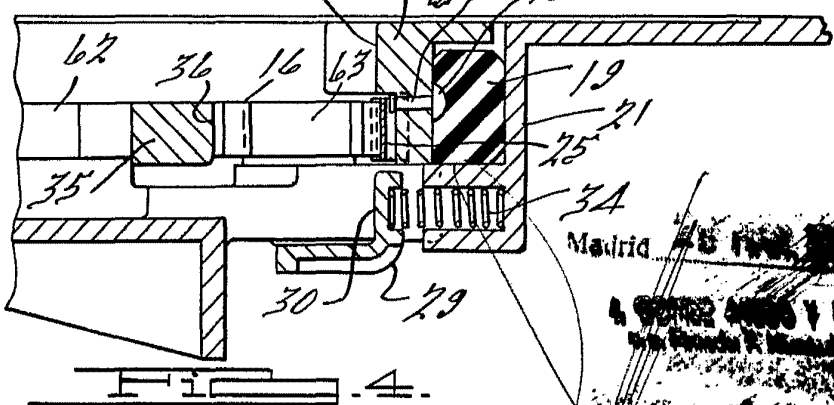


Fig. 4.

Madrid

AGENCIA DE PATENTES Y MARCAS

INSTITUTO ESPAÑOL DE PATENTES Y MARCAS



ESCALA VARIABLE

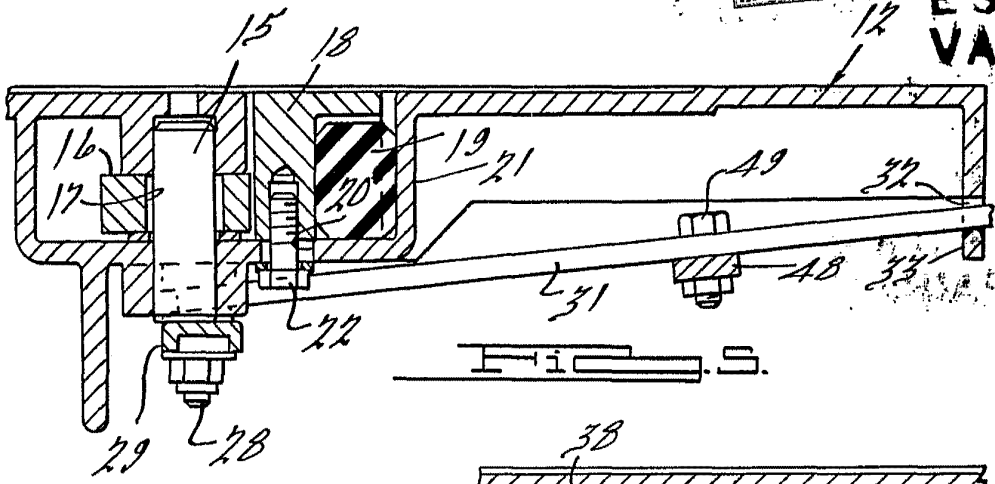


FIG. 5.

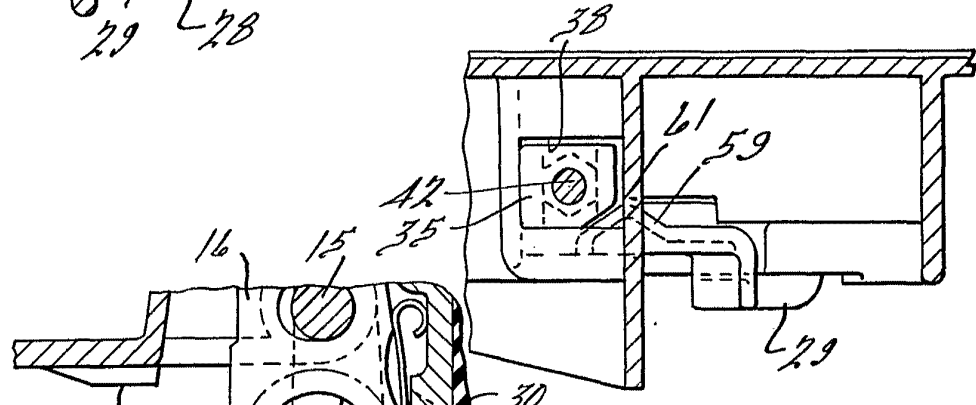


FIG. 6.

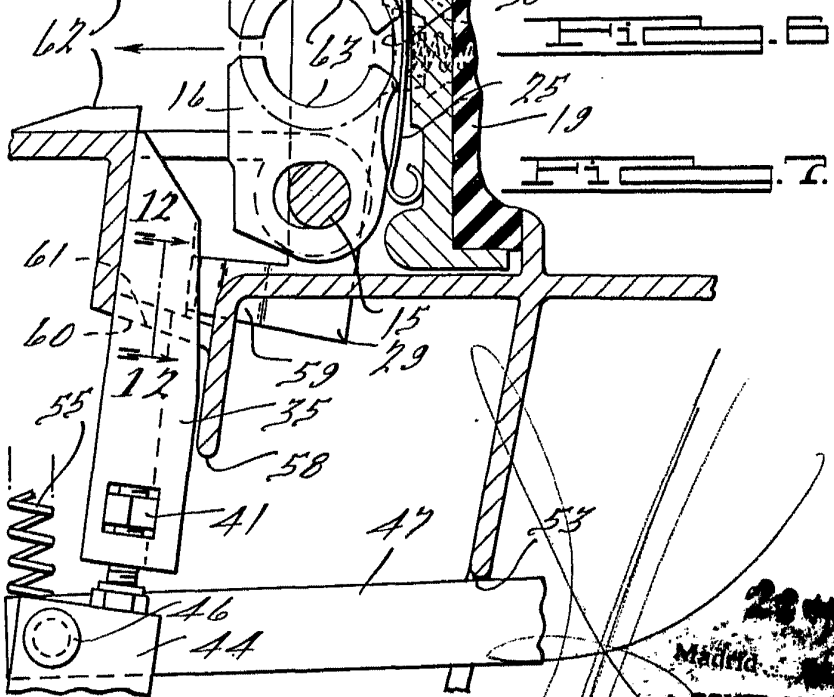
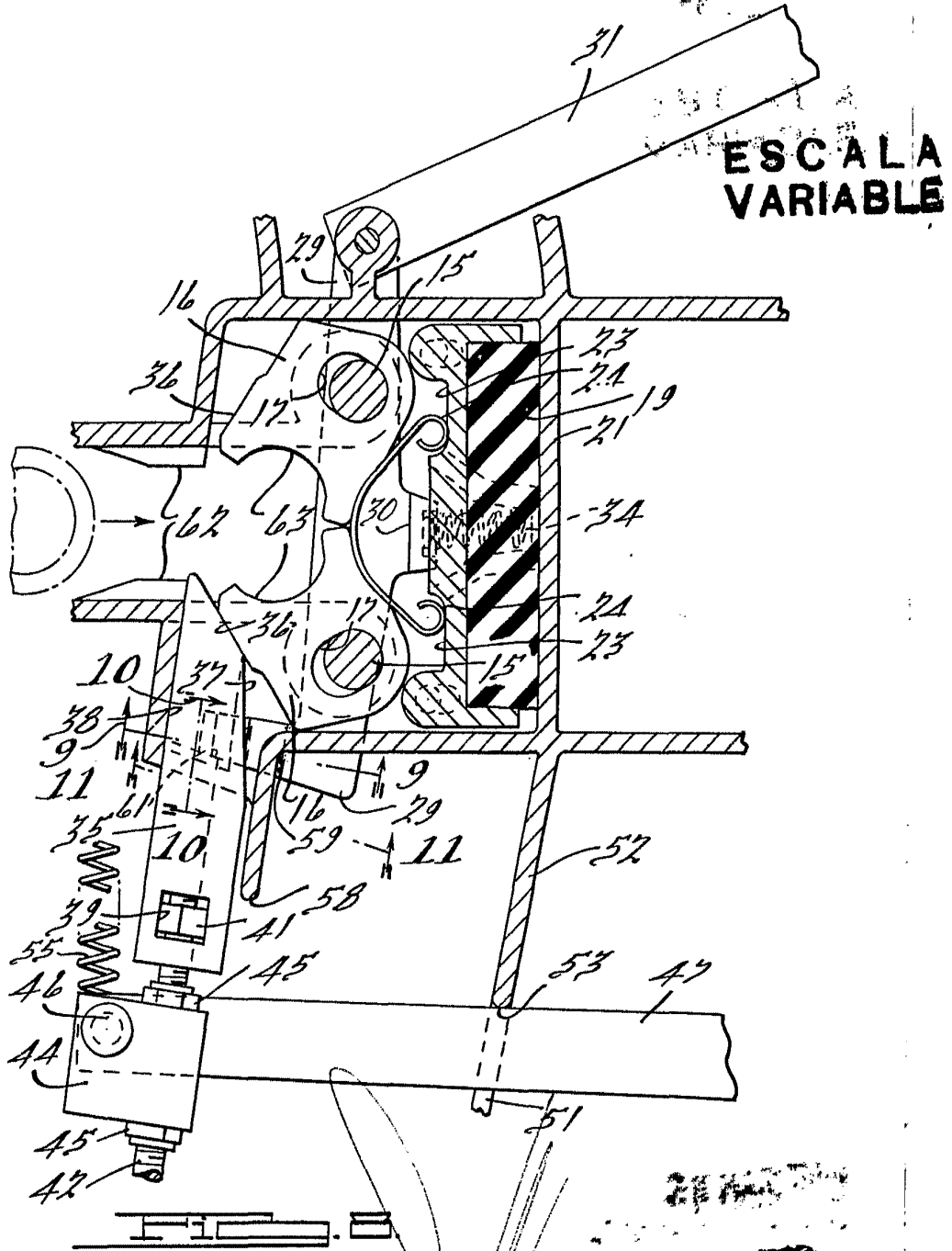


FIG. 7.

28 MAR 1955
MADRID
S. BOMER AGBO Y CIA

29



ESCALA VARIABLE

Madrid 26 MAR 1909

L. GOMEZ ACEDO Y MOJER
Ingenieros y Constructores



28 MAR 1969

ESCALA VARIABLE

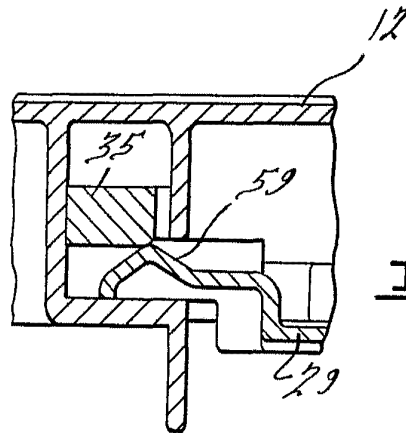


Fig. 9.

Fig. 10.

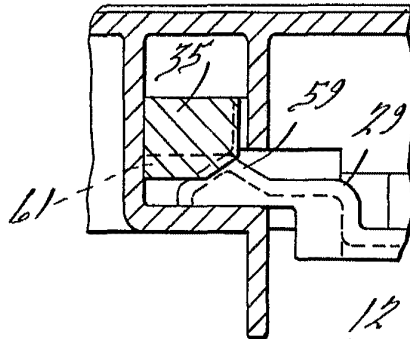
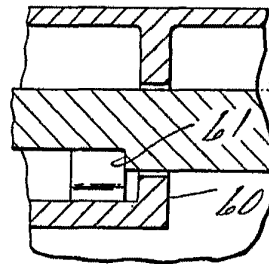


Fig. 11.

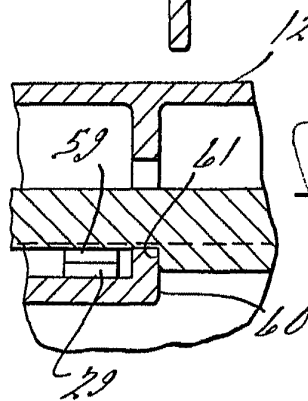


Fig. 12.

28 MAR 1969

Madrid

GOMEZ ACEBO Y MOGENSEN
s. a. Firmador: F. Hernández