

386010

MEMORIA DESCRIPTIVA

— CERTIFICADO DE ADICION.

DURACION: AÑOS

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>008</u>
SUBCLASE <u>F</u>

OBJETO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE DE INVENCION Núm. 358.913 POR PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACIÓN DE NUEVOS COPOLÍMEROS POR BLOQUES".

— PRIORIDAD : País : Estados Unidos de Norte América.

Serial: 883.986.

Fecha de depósito : 10 de Diciembre de 1.969.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

386010



La presente descripción se refiere a ciertos perfeccionamientos introducidos en un procedimiento de polimerización para la preparación de copolímeros de lactona. La invención se refiere también a un procedimiento para aumentar la conversión de monómero de lactona en un procedimiento de polimerización para preparar copolímeros que contengan lactonas. La invención se refiere, además, a un copolímero de lactona provisto de excelente resistencia a la tracción en bruto cuando es preparado por el procedimiento de la presente invención.

Se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que, si se emplea un adyuvante que comprende un poliisocianato o poliisotiocianato en el procedimiento de polimerización de monómeros de lactona, pueden formarse copolímeros por bloques o de injerto que poseen una excelente resistencia a la tracción en bruto (sin vulcanizar), aumentando dicho adyuvante la conversión del monómero de lactona en dichos copolímeros por bloques o de injerto.

La Patente principal concedida con el número 358.913 explica la preparación de copolímeros de hidrocarburo-lactona por reacción de un polímero de hidrocarburo metalado con una lactona. En una forma de realización de dicha invención, se añaden ciertos compuestos orgánicos oxigenados en pequeñas cantidades, para facilitar y acelerar la reacción de la lactona con el polímero metalado de hidrocarburo. La presente invención es un perfeccionamiento de esta forma de realización mencionada en último lugar.

La presente invención crea un procedimiento según la solicitud número 358.913 en el cual se suministra a una zona de polimerización un homopolímero metalado de un hidrocarburo de dieno conjugado con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, o de



un hidrocarburo aromático vinílico con 8 a 12 átomos de carbono por molécula, o un copolímero metalado de dos o más de tales hidrocarburos, teniendo dicho polímero o copolímero metalado cuando menos un átomo de metal alcalino químicamente ligado a un átomo de carbono, suministrándose a dicha zona una pequeña cantidad de un compuesto oxigenado y, a continuación, una lactona que es hecha reaccionar con dicho homopolímero o copolímero metalado para formar un copolímero de hidrocarburo-lactona, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que la reacción de dicha lactona con el homopolímero o copolímero es promovida por la adición de una pequeña cantidad de un isocianato o de un isotiocianato de la fórmula $R(NCO)_x$ o $R(NCS)_y$, donde R es un radical alifático, cicloalifático o aromático con 2 a 30 átomos de carbono, y x e y son enteros de 2 a 6.

Según la presente invención, se obtiene o prepara por cualquier método convencional esencialmente cualquier polímero de base que posea cuando menos un grupo $-C-M$ por molécula de polímero de base, siendo M un átomo de metal alcalino y C un átomo de carbono. El grupo $-C-M$ puede ser llevado al final de la molécula de polímero, es decir ser terminal, o a lo largo de dicha molécula, es decir ser intermedio, o ambos, o mixto, si más de uno de tales grupos presente en una sola molécula de polímero.

Puede obtenerse un polímero de base preformado y convertirse luego en el copolímero final de lactona, o el procedimiento de formación del copolímero de lactona puede empezar con la formación del polímero de base que, una vez formado, es convertido en el copolímero final de lactona deseado.

Según el primero y preferido método de practicar la presente invención, dicho polímero de base que tiene cuando me-



nos un grupo $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{M}$ por molécula, donde M es un metal alcalino, preferiblemente litio, es (a) puesto en contacto, primero, con un compuesto oxigenado. Dicho compuesto que contiene oxígeno es un compuesto que puede reaccionar con cuando menos uno de dichos grupos $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{M}$ por molécula de polímero, y convertir dichos grupos en grupos $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}-\text{M}$, por ejemplo, convirtiendo en polímero-oxilitio el polímero de base, es decir el polímero-litio.

Unos adecuados compuestos oxigenados pueden ser elegidos entre los compuestos de óxido de etileno, aldehidos, epoxialdehidos, polialdehidos, cetonas, epoxicetonas o lactonas.

Una vez que el polímero de base ha sido puesto en contacto con dicho compuesto oxigenado para formar un polímero con cuando menos un grupo $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}-\text{M}$, la mezcla de reacción o producto de reacción resultante es (b) puesto en contacto con cuando menos un monómero de lactona para provocar la copolimerización de la lactona. El producto o mezcla de reacción que sigue a la puesta en contacto del monómero de lactona es luego (c) puesto en contacto con el adyuvante de isocianato. El copolímero de lactona puede entonces ser recuperado de cualquier manera convencional.

Las fases sucesivas de contacto (a), (b) y (c) anteriormente descritas - es decir el orden de adición del compuesto oxigenado, del comonómero de lactona y del isocianato - pueden ser alteradas con respecto a la sucesión de las fases de contacto descritas a continuación, aun cuando la sucesión preferida es la descrita anteriormente.

Por consiguiente, la invención puede ser practicada realizando simultáneamente las fases de contacto (b) y (c) anteriormente descritas de modo que una mezcla de dicho monómero de

- - - -

90 * Indicando que el átomo de carbono no es el mismo indicado en $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{M}$.



lactona y dicho adyuvante de isocianato sea puesta en contacto con la mezcla o el producto de la reacción de la fase (a), es decir el polímero que tiene cuando menos un grupo $\begin{matrix} | \\ -C-O-M \\ | \end{matrix}$.

95 Otras modificaciones del procedimiento pueden ser ejecutadas cuando el compuesto oxigenado empleado es una lactona. Tenemos ahora una situación en la cual el compuesto oxigenado y el comonomero de lactona son ambos lactonas y pueden ser el mismo compuesto, Así, una tercera modificación comprende simultáneamente la ejecución de las fases de contacto (a) y (b) de modo que la fase de contacto (a) del compuesto oxigenado y la fase de contacto (b) del comonomero de lactona sean ejecutadas como una sola fase.

105 También puede aplicarse un cuarto procedimiento que es una modificación del método descrito en último lugar. Este procedimiento emplea también una lactona y un compuesto oxigenado y comprende la ejecución simultánea de las fases de contacto (a), (b) y (c) de modo que una mezcla de lactona y de isocianato es puesta directamente en contacto con un polímero de base en una fase única de procedimiento para obtener un copolímero de lactona. Un quinto procedimiento - corrientemente el preferido en último lugar de los procedimientos anteriormente descritos - comprende la inversión de las fases de contacto (b) y (c) del procedimiento más preferido, de modo que la fase de contacto (c) es ejecutada antes de la fase (b), y la fase (b) sigue así a la fase (c). Por consiguiente, dicho isocianato es puesto en contacto con la mezcla o producto de reacción del polímero de base y del compuesto oxigenado. Después de la fase de contacto de diisocianato, se ejecuta la fase de contacto del monómero de lactona.

120 El copolímero final de lactona puede tener una estructura por bloques si están presentes en el polímero de base un



grupo terminal $\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{M}$ o una estructura de injerto si está presente un grupo intermedio $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{M}$, o una mezcla de tales estructuras si está presente una mezcla de grupos terminales e intermedios.

- 125 El polímero de base puede ser formado partiendo de uno o más dienos que tengan de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y uno o más compuestos aromáticos de hidrocarburo sustituidos en el monovinilo con aproximadamente 8 a 12 átomos de carbono por molécula. Los dienos convenientemente conjugados comprenden el 1,3-butadieno, isopreno, piperileno y 6-fenil-1,3-hexadieno.
- 130 Los hidrocarburos aromáticos sustituidos en el monovinilo comprenden el estireno, alfa-metil-estireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno. El polímero de base puede ser un homopolímero de un dieno conjugado o de un hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo, o un copolímero al azar o por bloques de dos o más dienos conjugados o dos o más hidrocarburos aromáticos sustituidos en el monovinilo, o una mezcla de cuando menos un dieno conjugado y cuando menos un hidrocarburo aromático sustituido en el monovinilo.
- 135
- 140 Estos monómeros pueden ser polimerizados usando como iniciadores compuestos de metal alcalocalcino. Un iniciador preferido es el que tiene la fórmula $\text{R}^{\text{V}}\text{Li}_x$, donde R^{V} es un radical de hidrocarburo elegido en el grupo constituido por radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y combinaciones de los mismos, y x es un entero comprendido de 1 a 4 inclusive. R^{V} , en la fórmula, tiene una valencia igual al entero x y, preferiblemente, contiene aproximadamente de 1 a 20 átomos de carbono, aun cuando cae dentro del alcance de la presente invención usar compuestos de más alto peso molecular. Se prefiere que los iniciadores sean compuestos de alquil-litio. Si se emplean compuestos de n -alquil-litio, es deseable emplear una pequeña cantidad
- 145
- 150 de un compuesto polar, como por ejemplo tetrahidrofurano, para

386010



155 acelerar la velocidad de iniciación. Cuando se forma in situ
el polímero de base usando un iniciador de metal organocalca-
lino, la cantidad de iniciador empleado está comprendida ge-
160 neralmente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20, y
preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6,
gramos-milimoles de iniciador cada 100 gramos de monómeros -
para polimerizar, para formar el polímero de base. Los ejem-
165 plos de adecuados iniciadores de polimerización comprenden
el metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, tercio-octil-
litio, n-decil-litio, fenil-litio, 1-naftil-litio, 4-butilfe-
nil-litio, p-tolil-litio, 4-fenilbutil-litio, ciclohexil-litio,
4-butilciclohexil-litio, 4-ciclohexilbutil-litio, dilitiometano,
165 1,4-dilitiobutano. Los productos de adición de dilitio de 2,3-di-
metil-1,3-butadieno y productos de adición de dilitio de buta-
dieno e isopreno que contienen de 1 a 10 unidades de dieno por
molécula. Los procedimientos de polimerización de los monómeros
e iniciadores anteriores son bien conocidos, unos procedimien-
170 tos adecuados pueden ser hallados en las Patentes británicas
817.693 y 888.624 y en la Patente estadounidense 2.975.160.

Los polímeros preformados de varios monómeros que com-
prenden los dienos conjugados y los compuestos aromáticos susti-
tuídos en el monovinilo mencionados anteriormente pueden ser
175 convertidos en un polímero que contiene los grupos $\begin{matrix} | \\ -C-M \\ | \end{matrix}$ por
otros procedimientos conocidos en la especialidad. Por ejemplo,
puede metalarse un polímero de hidrocarburo (por ejemplo, poli-
butadieno) que contenga átomos de hidrógeno alílicos o bencíli-
cos con un compuesto de alquil-litio (por ejemplo, n-butil-litio)
180 haciendo reaccionar el polímero con el alquil-litio a una tempe-
ratura comprendida entre 25° y 200° C. desde 2 minutos a 50 ho-
ras, obteniendo así el polímero de base con uno o más grupos
 $\begin{matrix} | \\ -C-M \\ | \end{matrix}$ intermedios por molécula de polímero.



185 Un método adecuado para metalar un polímero de hidrocarburo está indicado en la Patente francesa núm. 1.478.225.

Los compuestos oxigenados añadidos al polímero metalado están descritos por completo en la solicitud principal. Indicamos a continuación una lista de algunos compuestos que los representan.

190 Los compuestos de óxido de etileno adecuados comprenden la epiclorhidrina, el óxido de etileno, el óxido de propileno (1,2-epoxipropano), el óxido de butileno (1,2-epoxibutano y 2,3-epoxibutano), 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-metilbutano, 2,3-epoxi-3-metilbutano, 1,2-epoxi-2,4,4-trimetilpentano y
195 1,2-epoxiciclohexano.

Los aldehídos adecuados comprenden el benzaldehído, acetaldehído, decanal, eicosanal, 2-fenilbutanal, propanal, ciclohexanocarboxaldehído, pentanal, 3-fenilciclohexanocarboxaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-ciclohexilbenzaldehído y formaldehído.
200

Son ejemplos de epoxialdehídos adecuados el glicidaldehído (2,3-epoxipropanal), 2,3-epoxiciclohexanocarboxaldehído, 2,3-epoxibutanal, 2,3-epoxieicosanal, 2,3-epoxi-1,4,5,7,9,11-tridecanohexacarboxaldehído, 2-bencil-8-fenil-3,4;6,7-diepoxi-1,2,8-nonanotricarboxaldehído, 4,5;6,7-diepoxi-1,2-ciclooctanodicarboxaldehído, 3-fenil-2,3-epoxipropanal, 4,4-diciclohexil-2,3-epoxibutanal y 5-fenil-3,4-epoxiciclohexanocarboxaldehído.
205

Son ejemplos de polialdehídos adecuados los dímeros, trímeros, tetrameros y polímeros superiores de los aldehídos, como el 1,3,5-trioxano, 2,4,6-trietil-1,3,5-trioxano, y el 2,4,6-trimetil-1,3,5-trioxano.
210

Son ejemplos de adecuadas cetonas la acetona, la 11-heneicosanona, acetofenona, benzofenona, el acetilciclohexano, la ciclopentilcetona, 1-ciclooctil-2-metil-1-butanona, 1-fenil-5-ciclohexil-3-pentanona, 2-butanona, 3-decanona, 2,4-dimetil-3-
215



245 nico, ácido 2-ciclopentil-3-hidroxipropiónico, ácido 3-fenil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-naftil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-n-butyl-3-ciclohexil-3-hidroxipropiónico y ácido 2-fenil-3-hidroxitridecanoico.

250 Los compuestos oxigenados preferidos que se emplean según la invención son las lactonas, siendo en particular la épsilon-caprolactona la más preferida.

255 Los poliisocianatos o poliisotiocianatos empleados según la presente invención pueden estar representados por las fórmulas generales $R(NCO)$ y $R(NCS)_y$, donde R es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene aproximadamente de 2 a 30 átomos de carbono e y son enteros de 2 a 6. Se prefiere que estos radicales sean de carácter hidrocarbonado, aun cuando es admisible la presencia de grupos no reactivos que contengan otra cosa que carbono e hidrógeno. Son ejemplos de adecuados poliisocianatos el tolileno-2,4-diisocianato; éter dietílico de 2,2'-diisocianato; benceno-1,2,4-triisocianato; naftaleno-1,3,5,7-tetraisocianato; antraceno-1,4,5,8,9,10-hexaisocianato y los correspondientes poliisotiocianatos, como el benceno-1,2,4-triisotiocianato y el tolileno-2,4-diisotiocianato. También puede usarse un poliisocianato del comercio, como el PAPI (polifenilisocianato de polimetileno), de aproximadamente tres grupos de isocianato por molécula y de un peso molecular medio de aproximadamente 380.

260

265

270 Los productos finales, es decir los copolímeros de lactona de la presente invención, pueden variar ampliamente en cuanto a su composición. Por ejemplo, los copolímeros de lactona pueden contener aproximadamente de 1 a 99% en peso de una o más lactonas, referido al peso total de los monómeros usados para hacer el polímero de base y la lactona o lactonas empleadas para componer la porción de polímero de lactona. Por consiguiente, el



275 monómero o monómeros usados para hacer el polímero de base pue-
den estar presentes en el copolímero final en una cantidad de
aproximadamente 99 a 1% en peso, referido al peso total de los
monómeros y de la lactona o lactonas usados para hacer la porción
280 de polímero de lactona. El polímero de base puede ser un homopo-
límero gomoso de un dieno conjugado, un homopolímero de un com-
puesto aromático sustituido en el monovinilo o un copolímero go-
moso o resinoso de un dieno conjugado y un compuesto aromático
sustituido en el monovinilo, copolímero que puede contener cual-
quier proporción del copolímero aromático sustituido en el mono-
285 vinilo.

Debería advertirse que, por la presente invención, pue-
den prepararse copolímeros de dos o más bloques de polímero. Por
ejemplo, puede prepararse un terpolímero por bloques que compren-
da cuando menos un bloque de poliestireno, cuando menos un blo-
290 que de polibutadieno y cuando menos un bloque de polilactona.
Pueden emplearse copolímeros u homopolímeros como bloques en los
copolímeros por bloques de la presente invención.

Según la presente invención, la relación molar entre
el compuesto oxigenado empleado y los átomos-gramos de metal al-
295 calino contenido en el iniciador, si el polímero de base es for-
mado in situ, o de metal alcalino en el polímero de base, de pre-
formarse éste, debería ser de cuando menos 0,1/1, y preferible-
mente de 1/1. Esencialmente cualquier exceso de compuesto oxige-
nado puede ser usado incluso hasta 500 moles o más por átomo-gra-
300 mo de metal alcalino contenido en el iniciador o en el polímero
de base. Sin embargo, un máximo superior preferido es de 10, y
más preferiblemente de 5 moles por átomo-gramo de metal alcalino.
El campo actualmente preferido de relaciones entre el compuesto
oxigenado y los átomos-gramos de metal alcalino empleado en el
305 el iniciador o polímero de base está comprendido entre 0,5/1 y



aproximadamente 10/1. Un campo más preferido todavía de relación molar entre el compuesto oxigenado y los átomos-gramos de metal alcalino empleado en el iniciador o polímero de base está comprendido entre aproximadamente 0,5/1 y aproximadamente 5/1.

310

El compuesto oxigenado puede ser hecho reaccionar con el polímero de base en condiciones de reacción ampliamente variables. Actualmente, se prefieren temperaturas y presiones suficientes para mantener la reacción esencialmente en fase líquida. Las temperaturas de reacción preferidas van de aproximadamente -20° a + 149° C., y preferiblemente de aproximadamente -1° a + 121° C. La duración de la reacción puede ir de aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 2 horas. Pueden emplearse tiempos más largos.

315

320

La cantidad de adyuvante de isocianato empleada según la presente invención puede estar comprendida aproximadamente entre 0,25 y 10, y preferiblemente entre 0,50 y 3,5 miliequivalentes-gramos de isocianato o de isotiocianato por miliequivalente-gramo de metal alcalino añadido del iniciador de polimerización o presente en el polímero de base preformado. La fase de contacto del adyuvante de isocianato es ejecutada a una temperatura comprendida entre aproximadamente -29° y + 149° C., y preferiblemente entre -1° y + 121° C. El tiempo empleado en esta fase está comprendido generalmente entre aproximadamente 0,5 minutos y 10 horas, y preferiblemente entre aproximadamente 5 minutos y 1 hora.

325

330

La polimerización de los monómeros para obtener el polímero de base así como la fase de contacto con el monómero de lactona pueden ser ejecutadas esencialmente a cualquier temperatura de polimerización y ésta está generalmente comprendida entre aproximadamente -29° y + 149° C., y preferiblemente entre aproximadamente -1° y + 121° C.. Las presiones de polimerización

335



340 pueden tambien variar ampliamente pero, generalmente, son sufi-
cientes para mantener esencialmente en fase líquida la mezcla
de reacción. La duración de la polimerización, tanto para la
preparación del polímero de base como para la fase de contacto
del monómero de lactona, depende de la temperatura. En la forma
ción del polímero de base puede dejarse un tiempo suficiente y
para el monómero de lactona de cuando menos único añadido puede
dejarse un tiempo suficiente para una esencial y completa conver
345 sión de monómeros. Generalmente, el tiempo está comprendido en-
tre aproximadamente 0,5 minutos y aproximadamente 100 horas o
más. Cuando el compuesto oxigenado es una lactona y la adición
del compuesto oxigenado y del monómero de lactona es simultánea,
se prefiere que el tiempo de contacto antes de la adición de
350 isocianato esté comprendido entre aproximadamente 0,5 minutos y
2 horas, y más preferiblemente menos de 30 minutos.

355 Las temperaturas, los tiempos y las presiones y otras
condiciones de trabajo pueden ser los mismos o distintos al ha-
cer el polímero de base y en la reacción del monómero de lacto-
na.

360 La formación del polímero de base y del copolímero de
lactona puede verificarse en presencia o en ausencia de diluyen-
te, aunque se prefiere emplear un diluyente como una parafina,
una cicloparafina, un hidrocarburo aromático que contenga de 4 a
10 átomos de carbono aproximadamente por molécula, o mezclas de
los mismos. Otros diluyentes que pueden ser empleados son, por
ejemplo, los éteres con 2 a 6 átomos de carbono por molécula,
como por ejemplo el éter metílico, el éter etílico, el dioxano,
el tetrahidrofurano y similares. Estos otros tipos de diluyentes
365 pueden ser empleados solos o en mezcla entre sí o con diluyentes
hidrocarbonados.

Los copolímeros por bloques preparados según la presente



370 invención pueden ser mezclados de cualquier manera convencional con aditivos clásicos, como por ejemplo negro de humo, pigmentos, antioxidantes y otros estabilizadores conocidos.

375 Los copolímeros finales de la presente invención, mezclados y curados, pueden variar entre elastómeros y plásticos (resinosos), según su contenido de dieno conjugado. Ellos pueden ser mezclados con varios aditivos convencionales, como negro de humo y otros rellenos, antioxidantes, estabilizadores a la luz ultravioleta, agentes de espumación, plastificantes, aceites de dilución, agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, y similares, de manera convencional. Según se empleen dienos conjugados, puede hacerse que los copolímeros contengan una
380 insaturación residual para su sucesivo curado, y similares. Los copolímeros finales sin saturar de la presente invención pueden ser hidrogenados para reducir la cantidad de insaturación residual, y aumentar así la resistencia de los copolímeros por bloques al ataque por el oxígeno, el ozono y otros agentes oxidantes.
385

390 Los copolímeros de lactona producidos por los procedimientos de la presente invención pueden ser empleados como sustitutos del cuero. También son adecuados para aplicaciones en los campos de la goma y de los plásticos. Los polímeros de la presente invención pueden ser conformados en productos específicos, como alfombras, tubos de goma, botellas, bandejas para alimentos, vasijas, y similares.

395 Se indican los ejemplos siguientes a título de ilustración de la discusión anterior, que no tienen que ser interpretados como una limitación del fin de la misma ni de los materiales empleados en ella.



E J E M P L O 1

Se realizaron tandas para la preparación de un copolí-
mero por bloques de estireno/butadieno/épsilon-caprolactona
400 (25/50/25). Se indica a continuación la receta empleada en estas
tandas.

	<u>Polimerización de estireno - Fase 1</u>	<u>Partes en peso</u>
	Ciclohexano	780
	Tetrahidrofurano (THF)	0,05
405	Estireno	25
	<u>n</u> -butil-litio (mm) ¹	1,8
	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, horas.	0,5
	<u>Polimerización de butadieno - Fase 2</u>	
410	1,3-butadieno	50
	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, horas.	0,5
	<u>Tratamiento con compuesto oxigenado - Fase 3</u>	
415	Epsilon-caprolactona, mm	1,1
	Temperatura, ° C.	70
	Tiempo, minutos	5

¹Gramos-milimoles por 100 gramos de monómeros, es decir, estireno, butadieno y épsilon-caprolactona.

420 En estas tandas, se cargó en el reactor primero el
ciclohexano, seguido de una purga con nitrógeno. A continuación,
se añadió estireno, seguido del tetrahidrofurano, y del n-butil-
litio. Se reguló la temperatura sobre 70° C. y se polimerizó el
estireno durante 0,5 horas, después de lo cual se añadió el bu-
425 tadieno a la mezcla de reacción y se polimerizó durante 0,5 ho-
ras. El compuesto oxigenado fué añadido entonces para formar el
polímero-oxilitio. El orden de carga de los otros ingredientes
y las cantidades empleadas están indicados en la Tabla I y en
las notas al pie de la misma.



430 Cada tanda fué cargada con una solución al 10 por ciento en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciobutilfenol) en una mezcla del 50/50 en volumen de alcohol isopropílico y tolueno siendo suficiente la cantidad añadida para que resulte aproximadamente 1 parte en peso del antioxidante cada 100 partes en peso del polímero. Cada una de las mezclas fué coagulada entonces en alcohol isopropílico y los productos polímeros fueron separados y secados. Los resultados están indicados en la Tabla I.

T A B L A I

Tanda nº	PAPI Meq/m ^a	Relación meq NCO/Li	Lactona ⁱ Conversión, %	Propiedades del copolímero		
				Viscosidad Mooney ^b	Viscosidad inherente ^c	Tensión en bruto ^d kg/cm ²
440	1.5	0.83	77	100	1.42	393
	2 ^f 1.5	0.83	87	104	1.62	357
	3 ^f 3.3	1.83	87	116	1.74	374
445	4 ^g 1.8	1.00	93	111	1.62	347
	5 ^h 0	-	60	34	0.85	99

a Gramos-miliequivalentes por 100 gramos de monómero total, es decir, estireno, butadieno, lactona.

b ASTM D 1646-63 (MS-4 a 132° C.).

450 c Determinada por el procedimiento de la Patente USA 3.278.508, columna 20, notas a y b. Cada polímero estaba exento de gel.

455 d Muestras moldeadas a 121° C. durante 3 minutos. Los valores son las medias de 3 tandas obtenidas con el Instron (Modelo TM) con un calibre de 2,54 cm y a una velocidad de cruceta de 50 cm/min.

e Se cargó la mezcla de reacción con una mezcla del monómero de lactona y el PAPI.

460 f Se cargó la mezcla de reacción de la fase 3 con el monómero de lactona y se dejó reaccionar durante 1 minuto antes de la adición del PAPI.

g Se cargó la mezcla de reacción de la fase 3 con el PAPI y se dejó reaccionar durante 1 minuto antes de añadir el monómero de lactona.

465 h Se cargó directamente la mezcla de reacción de la fase 3 con el monómero de lactona.

470 i El monómero de lactona empleado era épsilon-caprolactona, 25 partes en peso cada 100 partes en peso del monómero total, es decir, estireno, butadieno, monómero de lactona. La fase de contacto del monómero de lactona fué conducida a 70° C. durante un tiempo total de 10 minutos.



E J E M P L O 2

Se ejecutaron otras tandas por el procedimiento de carga de la Tanda 2 del Ejemplo 1, excepto en que se emplearon cantidades variables de PAPI así como tiempos variables para la fase de contacto del monómero de lactona. Se emplaron las mismas receta y condiciones de polimerización que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron 20 partes en peso de estireno, 20 partes en peso de butadieno y 60 partes en peso de monómero de épsilon-caprolactona. Se añadió el monómero de lactona a la mezcla de reacción de la fase 3 como en el Ejemplo 1, y se añadió el PAPI a la mezcla de reacción después del tiempo indicado en la Tabla II para la polimerización del monómero de lactona. Se dejó reaccionar el isocianato durante otros 20 minutos a 70° C. y se recuperaron los polímeros por los procedimientos del Ejemplo 1. Los resultados están indicados en la Tabla II.

T A B L A II

Tanda nº	Lactona tiempo de polimerización, minutos	PAPI meq/m	Relacion		Viscosidad Inherente ^a	Viscosidad Mooney ^b	Resist. a la tracción kg/cm ²	
			meq, NCO/Li	Conversión Lactona, %				
490	1	3	1.2	0.67	92	1.77	91	387
	2	1	1.5	0.83	94	1.89	106	322
	3	3	1.5	0.83	94	1.82	104	375
495	4	5	1.5	0.83	93	1.85	101	332
	5	3	1.8	1.00	95	1.93	116	301
	6	3	2.1	1.17	96	1.97	104	410
	7	1	2.4	1.33	94	1.97	102	394
	8	3	2.4	1.33	95	2.18	114	338
500	9	5	2.4	1.33	93	2.52	127	399
	10	3	2.7	1.50	93	1.94	115	440

a Cada uno de los polímeros estaba exento de gel.

b MS-4 a 132° C.

Estos resultados demuestran que, según la presente invención, pueden emplearse tiempos muy cortos de polimerización y



cantidades variables de poliisocianatos y que en los polímeros así producidos se consiguen una elevada conversión de la lactona y una excelente resistencia a la tracción en bruto.

E J E M P L O 3

510 Se ejecutaron tandas (nos. 1 - 3) usando la receta de polimerización del Ejemplo 2, mientras que en otras tandas (nos. 4 y 5) se usó la receta de polimerización del Ejemplo 1, empleando un tiempo de polimerización de lactona de 1 minuto, niveles variables de PAPI y un período de reacción de 10 minutos

515 después de la adición del PAPI. Como en los Ejemplos 1 y 2, la mezcla de reacción que siguió a la polimerización del butadieno fue hecha reaccionar con 1,1 mhm de épsilon-caprolactona como compuesto oxigenado antes de la adición del monómero de lactona. Los procedimientos de recuperación del polímero fueron los mismos

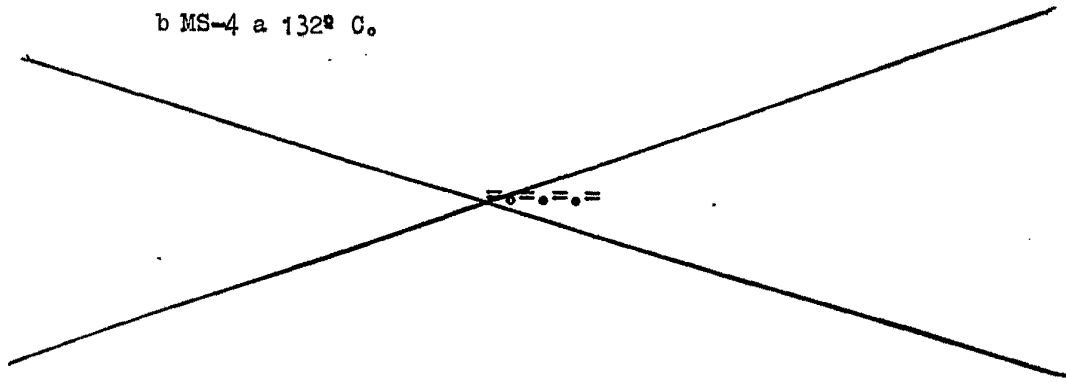
520 empleados en el Ejemplo 1. Los resultados de dichas tandas están indicados en la Tabla III.

T A B L A III

525	Tanda nº	PAPI meq/m	Relación meq NCO/Li	Conversión de lactona, %	Viscosidad inherente ^a	Viscosidad Mooney ^b	Resistencia a la tracción en bruto kg/cm ² .
	1	1.5	0.83	95	1.69	89	463
	2	2.1	1.17	97	2.28	124	426
	3	2.7	1.50	95	2.68	135	327
530	4	3.0	1.67	95	1.74	112	360
	5	4.5	2.50	95	1.54	114	322

a Todos los polímeros estaban exentos de gel.

b MS-4 a 132° C.





E J E M P L O 4

535 Se ejecutaron otras tandas para mostrar procedimientos
 alternativos susceptibles de empleo según la presente invención.
 En algunas de estas tandas, la fase de contacto del compuesto
 oxigenado, cuando se empleaba una lactona, y la fase de contacto
 del monómero de lactona fueron realizadas simultáneamente. La re-
 540 ceta empleadas en estas tandas era la siguiente :

Receta de polimerización

	<u>Partes en peso</u>
Ciclohexano	780
545 Estireno (Sty)	25
Butadieno. (Bd)	50
Épsilon-caprolactona (CL)	25
Tetrahidrofurano (THF)	0,05
n-butil-litio (BuLi), mhm	1,7
550 Tolileno-2,4-diisocianato (TDI)	variable
Oxido de etileno (EO)	variable
Temperatura, ° C.	70
Tiempo, horas	
Polimerización de estireno	0,5
Polimerización de butadieno	0,5
555 Polimerización de épsilon-caprolactona	6,0

En estas tandas, se cargó primero ciclohexano en el
 reactor, seguido de una purga de nitrógeno. Se añadió luego el
 estireno, seguido del tetrahidrofurano y luego del n-butil-litio.
 Se reguló la temperatura sobre 70° C. y se polimerizó el estireno
 560 durante 0,5 horas, después de lo cual se añadió el butadieno y se
 polimerizó durante 0,5 horas. En las Tandas 1 y 2, se añadió en-
 tonces toda la épsilon-caprolactona. Después del tiempo de con-
 tacto de 6,0 horas de la épsilon-caprolactona, se añadió a la
 Tanda 1 el adyuvante de isocianato. En la Tanda 3 se empleó como
 565 compuesto oxigenado el óxido de etileno que se añadió después de
 la polimerización del butadieno y que se dejó reaccionar durante
 aproximadamente 5 minutos antes de la adición del monómero de
 lactona. Los resultados están indicados en la Tabla IV.

386010



T A B L A IV

Tanda nº	EO mhm	TDI mhm	Relación meg. NCO/Li	Conversión de lactona, %	Resistencia a la tracción en bruto kg/cm ²
1	-	1.7	0.50	68	338
2	-	-	-	8	254
3	5.1	-	-	20	_a
4b	5.1	1.7	0.50	52	288

a Demasiado baja para medirse.

580 b El orden de carga de la última fase fue invertido con respecto al de la Tanda 1, de modo que el adyuvante de isocianato fue añadido antes de la lactona, es decir, EO-TDI-CL.

E J E M P L O 5

585 Se ejecutó otra serie de Tandas según la presente invención, empleando la lactona de ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentenoico (TMBL) como monómero de lactona y un poliisocianato (PAPI) del comercio como adyuvante de isocianato. La receta empleada está indicada a continuación y los resultados lo están en la Tabla V.

Receta de polimerización

	<u>Partes en peso</u>
Ciclohexano	780
Estireno	25
Tetrahydrofurano	0,05
Butadieno	variable
595 TMBL	variable
Oxido de etileno	variable
n-butil-litio	(1.8 mhm)
PAPI	variable
600 Temperatura, ° C.	70
Tiempo, horas.	
polimerización de estireno	0,5
polimerización de butadieno	0,5
polimerización de TMBL	17

605 En estas tandas, se cargaron el estireno y el butadieno y se polimerizaron como en el Ejemplo 4. Al final de la polimeri-

386010



zación del butadieno, se añadió óxido de etileno (compuesto oxigenado) seguido de la lactona (TMBL) (después de una reacción de aproximadamente 5 minutos), y luego se añadió, inmediatamente después, el PAPI, disuelto en el resto del TMBL.

610

T A B L A V

	<u>Tanda nº</u>	<u>Bd phm^a</u>	<u>TMBL phm</u>	<u>EO phm</u>	<u>PAPI meqhm</u>	<u>Relación meq. NCO/Li</u>	<u>Transform. lactona, %</u>	<u>Resist. a la tracción, kg/cm²</u>
615	1	50	25	5.4	1.0	0.55	70	359
	2	50	25	5.4	1.2	0.67	70	282
	3	50	25	0	1.2	0.67	60	127
	4	60	15	5.4	1.2	0.67	84	317
	5	60	15	5.4	1.4	0.78	84	268
	6	60	15	5.4	1.5	0.83	92	282
620	7	60	15	0	1.4	0.78	64	113
	8	35	40	5.4	1.0	0.55	80	204
	9	35	40	5.4	1.2	0.67	60	204
	10	35	40	5.4	1.3	0.72	81	225

625 a Partes en peso cada 100 partes de monómeros totales, es decir, estireno, Bd y TMBL.

Los resultados demuestran que, según el procedimiento de la presente invención, se obtiene una buena conversión de la lactona y que los polímeros muestran una buena resistencia a la tracción.

630

Como resultará evidente para las personas expertas en la materia, pueden introducirse o seguirse varias modificaciones de la presente invención, a la luz de la exposición y de la discusión de la presente Memoria, sin por ello apartarse del alcance o del espíritu de la misma.

635

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secunda-

386010



640 rio, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

Podrán ser variables las formas, dimensiones y todo aquello de carácter secundario que no modifique la esencialidad descrita.

645 Los términos en que queda redactada esta Memoria deberán tomarse con carácter amplio y nunca en forma limitativa, quedando subsistente las particularidades características reivindicadas en la Patente principal en tanto no se opongan a la realización de las mejoras preconizadas.

N O T A :

650 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PRIMER
655 CERTIFICADO DE ADICIÓN que se solicita.

660 1). Mejoras introducidas en el objeto de la Patente de Invención núm. 358.913, en el cual se suministra a una zona de polimerización un homopolímero metalado de un hidrocarburo de dieno conjugado con 4 a 12 átomos de carbono por molécula o de un hidrocarburo vinílico aromático con 8 a 12 átomos de carbono por molécula o un copolímero metalado de dos o más de tales hidrocarburos, teniendo dicho polímero o copolímero metalado cuando menos un átomo de metal alcalino químicamente ligado a un átomo de carbono, una pequeña cantidad de un compuesto
665 oxigenado y, a continuación, se suministra a dicha zona una lac-



670 tona y se hace reaccionar con dicho homopolímero o copolímero metalado para formar un copolímero de lactona e hidrocarburo, estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la reacción de dicha lactona con el homopolímero o copolímero es promovida por la adición de una pequeña cantidad de un isocianato o de un isotiocianato de la fórmula $R(NCO)_x$ o $R(NCS)_y$, donde R es un radical alifático, cicloalifático o aromático con 2 a 30 átomos de carbono y x e y son enteros comprendidos entre 2 y 6.

675 2). Mejoras según la reivindicación 1) caracterizadas por el hecho de que la cantidad añadida de dicho isocianato o isotiocianato está comprendida entre 0,25 y 10 gramos-miliequivalentes por gramo-miliequivalente de metal alcalino en el polímero metalado.

680 3). Mejoras según la reivindicación 2), caracterizadas por el hecho de que la cantidad de isocianato o isotiocianato está comprendida entre 0,5 y 3,5 gramos-miliequivalentes por gramo-miliequivalente de metal alcalino.

685 4). Mejoras según las reivindicaciones 1), 2) o 3), caracterizadas por el hecho de que el metal alcalino es litio.

690 5). Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que la reacción de la lactona es promovida con un polifenilisocianato de polimetileno con un promedio de 3 grupos de isocianato por molécula y un peso molecular de aproximadamente 380 o con 2,4-diisocianato de tolieno.

695 6). Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el compuesto oxigenado es una lactona del mismo tipo que se hace reaccionar a continuación con el polímero metalado.

7). Mejoras según la reivindicación 6), caracterizadas



por el hecho de que la cantidad de lactona añadida como tal compuesto oxigenado está comprendida entre 0,5 y 10 moles por átomo-gramo del metal alcalino contenido en el polímero metalado.

700

8). Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el polímero metalado es un copolímero metalado de 1,3-butadieno y estireno.

705

9). Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el comonomero de lactona es épsilon-caprolactona o la lactona del ácido 2,2,4-trimetil-3-hidroxi-3-pentéico.

10). "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE DE INVENCION NÚM. 358.913 POR PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACION DE NUEVOS COPOLÍMEROS POR BLOQUES".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 30 de Noviembre de 1.970.

P. A.

Modesto Polo
P. A.