

P.- 46.793

P 3516 Sp.

387841

387841



21 FEB 1970

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>D</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO DE DIENO CON  
JUGADO"

(Clase Internacional C08d)

Prioridad: Estados Unidos de América, 2 de Febrero de  
1.970, Nº 8006.

387841



P.- 46.793

F 3516 Sp

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero de dieno conjugado.

Entre los polímeros de dieno conjugado se incluyen los homopolímeros, copolímeros al azar y copolímeros de bloque preparados a partir de monómeros de los cuales al menos uno es un dieno conjugado. Es sabido que se preparan por polimerización de un dieno conjugado en un medio de hidrocarburo inerte, en presencia de un iniciador a base de litio, preferiblemente de un alcohol-litio. Este procedimiento conocido produce un polímero de peso molecular medio predeterminado, según la proporción entre iniciador y monómero presentes. Dado que las cadenas polímeras son propagadas por y asociadas a un extremo en crecimiento con una combinación de carbanión e ión, la teoría indica que cada cadena polímera está asociada a un ión litio. Así, cuanto menor sea la proporción media entre litio y monómero, mayor será el peso molecular del producto, si no se toman medidas para evitar este resultado final. El contenido de cis-1,4 en el polímero de dieno conjugado tiene una influencia abrumadora sobre las propiedades físicas del polímero. Se ha hallado que cuanto menor sea la proporción entre iniciador y monómero, mayor será el contenido de cis-1,4 en el polímero, pero tam-

387841



1 FEB 1971

bi3n mayor ser3 el peso molecular y, por tanto, mayor  
ser3 la viscosidad del producto pol3mero. Dado que la  
viscosidad del producto tiene un efecto poderoso sobre  
la aptitud para tratamiento y la capacidad del pol3mo-  
5 ro para incorporaci3n de otros ingredientes, se profie-  
re mantener el peso molecular razonablemente bajo, mien-  
tras se prepare un producto que tenga un contenido ado-  
cuadamente alto de cis-1,4.

Ahora, seg3n la invenci3n, se ha hallado  
10 un procedimiento mejorado para preparar un pol3mero de  
dieno conjugado, que comprende:

a) polimerizar un dieno conjugado a una  
temperatura de 20 a 90°C, con un iniciador a base de  
litio, en un medio de hidrocarburo inerte, hasta que  
15 haya polimerizado de 7,5 a 50% del dieno;

b) copular el pol3mero vivo as3 formado  
con al menos una cantidad estequiom3trica de un agente  
de copulaci3n que efect3e la copulaci3n de al menos  
tres cadenas pol3meras vivas;

20 c) a3adir despu3s otra cantidad de inicia-  
dor a base de litio;

d) continuar la polimerizaci3n; y

e) copular el pol3mero vivo as3 formado  
con un agente de copulaci3n seg3n se ha definido en la  
25 etapa b), repiti3ndose las etapas de polimerizaci3n y

387841



copulación de 2 a 20 veces cada una.

El procedimiento según la invención se puede denominar "procedimiento de copulación-reiniciación", y puede producir un polímero que es mucho más  
5 tratable que el obtenido cuando el procedimiento comprende solo una etapa única de polimerización seguida por una etapa única de copulación. Además, se ha hallado que la configuración ramificada del polímero comunica una resistencia sustancialmente mejorada a la fluencia en frío, y mejor aptitud para secado, así como resistencia del producto en crudo.  
10

El procedimiento según la invención proporciona la posibilidad de preparar un producto de intervalo de pesos moleculares estrecho o relativamente  
15 ancho. La anchura de la distribución de pesos moleculares del producto, tras una serie de ciclos de reiniciación, es función tanto del número de cadenas como de la cantidad de producto producido (conversión) en cada ciclo. Se tendrá una distribución estrecha si estos dos  
20 factores son tales que el peso molecular sea el mismo para el producto de cada ciclo. Las distribuciones ensanchadas son resultado de diferencias de peso molecular entre ciclos. El número de cadenas puede variarse cambiando las adiciones de iniciador. El número de cadenas puede variar también si no se añade agente de co-  
25



5 pulación equivalente al iniciador. La cantidad de producto está muy relacionada con el número de cadenas. Si se conoce el número de cadenas en el reactor, se puede predecir la velocidad de reacción. Usando los datos de velocidad, se puede elegir la cantidad de producto producido, por elección del tiempo de reacción.

El presente procedimiento tiene cuatro variaciones principales:

1) igual iniciador o igual conversión en las diversas etapas, para producir un producto con distribución estrecha;

2) igual iniciador y conversión variada en las diversas etapas, para producir un producto de distribución más ancha, con cantidades desiguales de los diversos tipos de cadenas;

3) iniciador variado y conversión igual en las diversas etapas, para producir un producto de distribución más ancha, con cantidades iguales de los diversos tipos de cadenas;

4) iniciador variado y conversión variada, para producir cualquier distribución, desde estrecha hasta muy ancha.

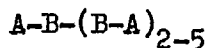
Los ciclos de copulación y reiniciación pueden variar entre 2 y 20, preferiblemente entre 3 y 10.

387841



El contenido de cis-1,4 en el polímero producido durante cualquier ciclo dado depende de la proporción entre iniciador y monómero.

Los dienos conjugados que se pueden utilizar comprenden particularmente butadieno e isopreno, aunque se prefiere el isopreno. Entre los polímeros que se pueden preparar según la invención se incluyen no solo el poliisopreno y polibutadieno, sino también los copolímeros al azar de estireno y butadieno, y copolímeros de bloque de hidrocarburos monovinilaromáticos y dienos conjugados que tienen al menos dos bloques polímeros diferentes. Los copolímeros de bloque que se pueden hacer según la invención se pueden representar por la configuración siguiente:



donde A representa un bloque polímero termoplástico, tal como un bloque polímero de un hidrocarburo monovinilaromático o un bloque copolímero de un hidrocarburo monovinilaromático con un dieno conjugado, donde predomina el hidrocarburo monovinilaromático, mientras que cada B representa un bloque polímero elastómero que es un bloque homopolímero de dieno conjugado o un bloque copolímero de un dieno conjugado con un hidrocarburo



monovinilaromático, donde predomina el dieno conjugado.

Son especies típicas de tales copolímeros de bloque aquellas en las que los bloques A son poliestireno, poli(alfa-metilestireno) o bloques copolímeros al azar de estireno con isopreno o de estireno con butadieno.

Los bloques B pueden ser bloques polímeros de butadieno o isopreno, bloques copolímeros de isopreno con butadieno, bloques copolímeros de isopreno con estireno, o bloques copolímeros de butadieno con estireno, en

los que el contenido de estireno sea menor de 30% en peso del bloque.

Los agentes de copulación que se pueden emplear son capaces de copular al menos tres cadenas polímeras vivas, formando así polímeros copulados que tienen configuración ramificada. La funcionalidad del agente de copulación no se basa en sus grupos reactivos aparentes. Esto es especialmente sorprendente en el caso de los diésteres preparados por reacción de un ácido dicarboxílico con un alcohol monovalente, dado que se ha hallado que la copulación usando tales diésteres produce una mezcla de especies copuladas que tienen un peso molecular de 3 a 4 veces mayor que el del polímero vivo que se está copulando. Por "polímero vivo" se quiere decir el carbanión polímero asociado en su extremo en crecimiento con un ión litio. En el pro-

387841-1



cedimiento de la invención, durante la etapa de copu-  
lación, se desea una cantidad estequiométrica del tipo  
concreto de agente de copulación que se esté usando.  
Por ejemplo, 1 mol de diéster como agente de copula-  
5 ción, para 4 moles de carbaniones polímeros con litio,  
se aproxima a la relación estequiométrica. Si, de ho-  
cho, se emplea cualquier exceso de agente de copula-  
ción, debe ser en cantidad relativamente restringida,  
del orden de no más de aproximadamente 25% de exceso,  
10 dado que este exceso ha de ser captado o eliminado de  
otra forma antes de que pueda tener lugar la siguiente  
etapa de polimerización.

Entre los ésteres que se pueden emplear  
como agentes de copulación se incluyen los siguientes:

15

Esteres

Oxalato de dimetilo	Oxalato de dietilo
Malonato de dipropilo	Glutarato de dibutilo
Pimelato de dihexilo	Adipato de dimetilo
Adipato de dietilo	Sebacato de dioctilo
20 Ftalato de dimetilo	Tereftalato de dietilo

20

De los anteriores tipos de ésteres se  
prefieren el adipato de dietilo y adipato de dimetilo.  
Además de la clase preferida, de diésteres, para la  
etapa de copulación del procedimiento antes descrito,  
25 se pueden emplear otros agentes de copulación polifun



cionales, tales como poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehidos, policetonas, polianhídridos y polihaluros. Entre las especies típicas de estos se incluyen polibutadieno líquido epoxidado, naftalento-  
5 traisocianato, naftalentricarboxialdehido, antracono, totron, y particularmente tetracloruro de silicio, y sus análogos y homólogos.

La polimerización se efectúa en un disolvente inerte, generalmente un hidrocarburo que puede ser alifático, cicloalifático, o aromático o naftó-  
10 nico. Entre los disolventes adecuados se incluyen los isoamilenos y el ciclohexano. Se pueden emplear mezclas de tales disolventes.

El procedimiento puede estar complicado, particularmente cuando se emplea un diéster como agente de copulación, por algún efecto de retraso sobre la velocidad de polimerización, que puede ser debido a la presencia de productos de reacción del agente de copulación con el polímero vivo terminado en litio.  
15 Se prefiere particularmente aumentar la cantidad de iniciador a base de litio en de 5 a 20% en peso, en cualquier etapa dada de reiniciación tras una etapa de copulación.  
20

La cantidad de iniciador a base de litio  
25 dependerá del peso molecular medio y del nivel de con-

387841



tenido de cis-1,4 deseado para el producto final. Normalmente éste estará comprendido entre 2 y 10 ppm de litio en forma de iniciador de alcohol-litio, y preferiblemente estará comprendido entre 3 y 8 ppm. Estas  
5 cantidades de iniciador se basan en el peso total de la mezcla de reacción, concretamente monómero más disolvente. El dieno conjugado monómero está normalmente presente en cantidad de 5 a 50% en peso, basado en la mezcla de reacción total. Además, para aumentar aún  
10 más el contenido de cis-1,4, se prefiero ajustar las condiciones de polimerización de manera que la polimerización se termine con una cantidad sustancial de dino conjugado monómero aún en la mezcla de reacción. Por cantidad sustancial se quiere decir una cantidad  
15 del orden de 20 a 60% del monómero originalmente presente.

Los productos obtenidos usando el presente procedimiento presentan una resistencia en crudo y unas propiedades de aptitud para secado sustancial  
20 mente mejoradas, así como una aptitud para tratamiento mejorada, lo que significa la energía necesaria para componer el polímero, así como la facilidad con que el polímero puede ser incorporado junto con otros ingredientes del compuesto, tales como cargas, agentes vul-  
25 canizantes y aceite.

387841

E1 FB



Ejemplo I

Se preparó un poliisopreno utilizando isopentanos como medio de hidrocarburo inerte, y un sec-butil-litio como iniciador, en cantidad de 4 ppm  
5 basado en la mezcla de reacción total. La mezcla de reacción en isopentano contiene 16% en peso de isopreno. Durante las etapas de polimerización, la polimerización se efectuó bajo condiciones isotérmicas, en un intervalo de temperaturas de 43 a 47°C. Se utilizó un  
10 tiempo total de reacción de aproximadamente 5,5 horas. En el procedimiento, tras la conversión inicial de 14% en peso del monómero original, a poliisopreno, se añadió una cantidad estequiométrica de adipato de dietilo, para que reaccionase con todos los carbaniones  
15 presentes. Subsiguientemente se añadió una cantidad de butil-litio similar a la de la primera etapa de polimerización, más 20% para captar el exceso de adipato y se alternaron las etapas de polimerización y copulación, hasta que se efectuó un total de ocho de cada  
20 una de esas etapas.

Contenido de cis-1,4, %	85
Velocidad de secado Dietert, $R_o$ , kg/(hr.m <sup>2</sup> ), a 82°C	9,3
Viscosidad intrínseca, dl/g	3,1
25 Peso molecular peso medio/peso molecular	

387841



21 FEB. 1971

número medio, calculada por cromatografía de permeación en gel

1,8

Ejemplo II

El objeto de este ejemplo fué producir un  
5 poliisopreno que tuviese una distribución de pesos moleculares más ancha y un contenido en cis relativamente menor. Se preparó utilizando isoamilenos como disolvente, y sec-butil-litio como iniciador. Se usaron en el primer ciclo 4 ppm de iniciador, efectuándose la polimerización a temperaturas de 39 a 44°C. Se empleó adipato de dimetilo como agente de copulación, suponiendo  
10 que la relación estequiométrica entre adipato y litio era 1:4. relación empleada en todos los ciclos de copulación. Después, durante siete etapas alternativas de polimerización y copulación, en la etapa de copulación del segundo ciclo se empleó 130% de la cantidad estequiométrica de iniciador, y en los ciclos siguientes se aumentó en 5 puntos de tanto por ciento por ciclo, hasta el ciclo final con 160%. La concentración original  
15 de isopreno en los isoamilenos fué 19% en peso. La conversión final fué 96% en peso, con un tiempo total de reacción de aproximadamente 5 horas. El producto tenía una viscosidad intrínseca de 3,7 dl/g, y contenía 80% de cis-1,4. Tenía una velocidad de secado, según se ha  
20 mencionado en el ejemplo precedente, mayor de 9,8, mien

25



tras que la proporción entre peso molecular peso medio y peso molecular número medio era 1,7.

#### Ejemplo III

5 Se preparó un producto por un procedimiento que no era según la presente invención, siendo el objetivo producir un producto con distribución de pesos moleculares estrecha, que tuviese alto contenido de cis-1,4. Se polimerizó isopreno en solución en isopentano, a temperaturas de 43 a 47°C, usando 6 ppm de sec-butil-litio como catalizador. La alimentación contenía 16% en peso de isopreno. Tras una conversión del 19%, el producto fue copulado con adipato de dimetilo, usando 120% de una relación molar 1:4 de adipato de litio. El tiempo de reacción de polimerización fue 15  
10 min. Esto produjo un polímero copulado que tenía una viscosidad intrínseca de 3,2 dl/g, y un contenido de cis-1,4 del 86%. La velocidad de secado Dietert fue 4,9 kg/hr m<sup>2</sup>, a 82°C.

#### Ejemplo IV

20 Se preparó un segundo producto por un procedimiento no según la invención, siendo el objetivo preparar un polímero que tuviese una distribución estrecha de pesos moleculares, y un contenido de cis-1,4 relativamente bajo.

25 Se polimerizó isopreno en solución en

387841



isopentano, a temperaturas de 48 a 55°C, usando 25 ppm de iniciador, concretamente sec-butil-litio. La alinon tación contenía 12% en peso de isopreno. Tras una conversión del 83%, el producto fué copulado con adipato de dietileno, usando 120% de una proporción de adipato a litio de 1:4. El tiempo de reacción fué 2,75 horas, y produjo un poliisopreno copulado que tenía una viscosidad intrínseca de 3,6 dl/g. Tenía un contenido de cis-1,4 de 73%, y una velocidad de secado Diotort de 8,3 kg/hr.n<sup>2</sup> a 82°C. Para comparar, los polímeros obtenidos en los cuatro ejemplos precedentes fueron compuestos en la siguiente receta para material para bandas de rodadura:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Polímero	100
	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	3
	Fenil-beta-naftilamina	1
	Negro de horno de alta abrasión	50
20	Aceite extensor aromático	5
	Azufre	2
	N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida	<u>0,6</u>
		164,6

Las propiedades comparativas se muestran on la Tabla I, para los cuatro polímeros, y en la Ta-

387841

-1



bla II se comparan los polímeros obtenidos en el Ejemplo I (según la presente invención) y en el Ejemplo IV (no según la presente invención).

Tabla I

	<u>Polímero del ejemplo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
5	Viscosidad intrínseca, dl/g	3,1	3,7	3,2	3,6
	Contenido de cis-1,4, %	85	80	86	73
	Distribución peso medio/número medio	1,8	1,7	-	-
10	Mooney en crudo, ML-4	49	61	55	77

Tabla II

	<u>Polímero del ejemplo</u>	<u>I</u>	<u>IV</u>
	Viscosidad intrínseca, dl/g	3,1	3,6
	Mooney en crudo, ML-4'	42	77
15	Molienda en Banbury	Calidad Buena	Buena
	Temp. de molienda, °C	111	121
	Energía de molienda, Kw	4,0	4,4
	Hoja de calandra de 25 cm	Calidad Buena	Buena
	Mooney del compuesto, ML-4'	58	83
20	Clasificación Garvey, 1-16	14	11
	Hinchamiento Garvey, %	50	54
	Velocidad de extrusión, g/min	135	132
	Velocidad de extrusión, cm/min	90	82,5
25	Tracción en crudo, límite elástico, kg/cm <sup>2</sup>	1,8	2,6

387841



1 FEB 1971

Tabla II (Continuación)

Polímero del ejemplo		I	IV
Tracción en crudo, rotura,	kg/cm <sup>2</sup>	0,8	1,5
Alargamiento en crudo, ro-			
5 tura,	%	285	220
Energía de rotura en crudo,	J/cc	0,39	0,45
Alargamiento elástico en			
crudo,	%	66	66
Energía de deformación en			
10 crudo,	J/cc	0,13	0,12
Tracción en curado,	kg/cm <sup>2</sup>	221,5	207,4
Módulo al 300% en curado,	kg/cm <sup>2</sup>	91,4	87,9
Módulo al 500% en curado,	kg/cm <sup>2</sup>	175,8	168,7
Alargamiento a la rotura			
15 en curado,	%	620	570
Dureza en curado	Shore A	59	59
Desgarramiento angular en	kg por		
curado,	2,5 cm	170,3	165
Resistencia a la tracción	121°C,		
20 en caliente,	kg/cm <sup>2</sup>	117,4	85,8
Desgarramiento en calien-	kg por		
te, 121°C,	2,5 cm	136,2	79,5

Ejemplo V

Se hace un producto preferido polimerizan  
do isopreno en isopentano como disolvente, usando 50%

387841

1 FEB 1971



on peso de isopreno en la alimentación, y efectuando  
ocho ciclos alternativos de polimerización y copula-  
ción, hasta un 30% de conversión final. Se emplea sec-  
-butil-litio para polimerizar, utilizando 2 ppm en el  
5 primor ciclo, y aumentando esta cantidad progresivamon  
te hasta 6 ppm en el octavo ciclo. La conversión es  
3,7% para cada ciclo, efectuándose la polimerización  
a temperaturas de 43 a 47°C. La copulación se efectúa  
con adipato de dietilo, y proporciona un producto que  
10 tiene una viscosidad intrínseca de 3,5 dl/g y un conte-  
nido de cis-1,4 de 91%.

15

20

25

22-1-71

387841



5

REIVINDICACIONES

10

1.- Procedimiento para preparar un polímero de dieno conjugado, que comprende: a) polimerizar un dieno conjugado a una temperatura de 20 a 90°C, con un iniciador a base de litio, en un medio de hidrocarburo inerte, hasta que se haya polimerizado de 7,5 a 50% del dieno; b) copular el polímero vivo así formado con al menos una cantidad estequiométrica de un agente de copulación que efectúe la copulación de al menos tres cadenas polímeras vivas; c) añadir después otra cantidad de iniciador a base de litio; d) continuar la polimerización; y e) copular el polímero vivo así formado con un agente de copulación según se ha definido en la etapa b), repitiéndose de 2 a 20 veces cada una de las etapas de polimerización y copulación.

15

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde las etapas de polimerizar y copular se

22-1-71

- 18 -

ME

387841



repiten de 3 a 10 veces cada una.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el agente de copulación se usa en un exceso de no más del 25%.

5

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de iniciador a base de litio es aumentada on de 5 a 20% on peso, on cualquier etapa dada de reiniciación, tras una etapa de copulación.

10

5.- Procedimiento para preparar un polímero de dieno conjugado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15

21 FEB 1971

Madrid,

P.A.

20

Alberto del Real  
Per Pulsera

MG

25

RMM  
22-1-71