



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

Int. Cl.²: C08F

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE UN MONOMERO EN PRESEN-
CIA DE UN INICIADOR DE ORGANOLITIO".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial número : 195.810.

Fecha depósito : 4 de Noviembre de 1.971.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

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

Nacionalidad: norteamericana.



Se han realizado muchos estudios para mejorar la posibilidad de tratamiento de polímeros de dienos conjugados y particularmente de polímeros polimerizados en solución. En general, se desea una más amplia distribución del peso molecular en los polímeros de dienos conjugados, incluidos los homopolímeros de dienos conjugados, los copolímeros de dienos conjugados y los copolímeros de dienos conjugados con compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo. Los polímeros de una más amplia distribución del peso molecular tienden a presentar más deseables características de tratamiento, como por ejemplo, un mejor comportamiento en un molino de rodillos, una más rápida y mejor mezcla de recetas de composición en una mezcladora interior y una fluencia reducida en frío, en comparación con los polímeros de una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Se desean mejores características de tratamiento de los polímeros polimerizados en solución, equivalentes a la posibilidad de tratamiento de los polímeros polimerizados en emulsión. Los polímeros polimerizados en emulsión son más difíciles y más caros de obtener. La mejora de las propiedades de los polímeros polimerizados en solución, preparados con más facilidad y economía, mejorarían la competitividad de estos últimos.

Según la presente invención, la adición continuada, o por incrementos de agentes de acoplamiento no polimerizables, como por ejemplo tetrahaluros de silicio, durante cuando menos una parte de la fase de polimerización y después de empezada ésta con iniciadores de organolitio, se traduce en productos poliméricos de características de tratamiento muy mejoradas, en comparación con las de polímeros similares producidos por métodos clásicos. La invención es aplicable a la polimerización de monómeros polimerizables con iniciadores de organolitio.



Los polímeros mejorados no sólo permiten una mejor mollienda de los polímeros gomosos, sino que ofrecen una resistencia en crudo muy elevada y deseable, un bajo aumento de volumen en matiz y una baja contracción en la extrusión, siendo muy valiosas todas estas características en el empleo del producto gomoso. Otra característica de los polímeros de la presente invención es la de las viscosidades generalmente bajas en las soluciones de polímeros de dienos conjugados en los hidrocarburos, como por ejemplo el estireno. Estas soluciones son útiles en la fabricación de poliestireno de elevada resistencia a los impactos, en la que es ventajosa una baja viscosidad de la solución.

La presente invención concierne, en sentido amplio, a la denominada adición esencialmente continuada de agentes de acoplamiento no polimerizables durante cuando menos una parte de la polimerización del monómero o monómeros del sistema de polimerización, empezando después de comenzarse la polimerización de los monómeros en el sistema de polimerización. El término "esencialmente continuada" debe entenderse como incluyendo la adición por incrementos, o la adición de porciones separadas del agente de acoplamiento no polimerizable, separadas por intervalos de tiempo discontinuos. Son reactivos de acoplamiento adecuados los que pueden llamarse en sentido amplio agentes de acoplamiento no polimerizables.

Los agentes adecuados pueden ser representados por la fórmula general R_aMZ_b , en la cual R es un radical de hidrocarburo, preferiblemente alquilo, cicloalquilo o arilo, con 1 a 20 átomos de carbono; M es silicio o estaño; Z es halógeno, -OR, o hidrógeno; b es un entero de 2 a 4; a es 0, 1 ó 2; y la suma de a más b es igual a 4. El halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o iodo. Ejemplos adecuados de estos agentes de acoplamiento com-



65 comprenden el tetrahaluro de silicio, el cloruro estánnico, el tetraetilortosilicato, el tetraoxiestaño, el dimetildiclorosilano, el metiltriclorosilano, el triclorosilano, el metildiclorosilano y el feniltrimetoxisilano. Estos compuestos, en los cuales b es
65 menos de 4, son considerados actualmente particularmente adecuados para las polimerizaciones iniciadas con iniciadores de multi
litio.

70 Otra clase de adecuados agentes de acoplamiento son los disilanos, que pueden ser representados por la fórmula general $R_c Z_d Si-Si Z_d R_c$, donde R y Z son como se ha definido anteriormente; c es 0 o un entero entre 1 y 3; d es un entero entre 1 y 3; y la suma de c más d es igual a 3. Estos agentes de acoplamiento de disilano comprenden los hexahalosilanos como el hexaclorodisilano o cualesquiera otros disilanos que contengan
75 cuando menos dos grupos reactivos, como se ha descrito y ejemplificado para los silanos.

También cae dentro del alcance de la invención emplear mezclas de cualesquiera de los anteriores agentes de acoplamiento.

80 La cantidad de agente de acoplamiento que puede ser empleada según la invención puede ser expresada en términos de la relación de equivalentes del grupo Z en el agente de acoplamiento y el litio del iniciador empleado. En sentido amplio, esta relación de equivalentes de Z en el agente de acoplamiento y el litio del iniciador está comprendida entre 0,01:1 y 1,5:1, y preferiblemente entre 0,25:1 y 1,25:1.
85

90 Los agentes de acoplamiento en los cuales Z es halógeno no son considerados adecuados para los sistemas de polimerización en los que los copolímeros al azar de dienos conjugados y los hidrocarburos aromáticos vinílicos son preparados en presencia de agentes de distribución al azar, como los alcóxidos de potasio



95 y similares. Sin embargo, los tipos de agentes de distribución al azar como los éteres, tioéteres y aminas terciarias no hacen inadecuados para dichas copolimerizaciones los agentes de acoplamiento en los que Z es halógeno. Si las copolimerizaciones con distribución al azar mediante tales alcóxidos de potasio son conducidas según la invención, deberían emplearse compuestos en los que Z es -OR o hidrógeno.

100 El agente de acoplamiento es añadido, en el procedimiento de la presente invención, de manera esencialmente continuada al sistema de polimerización, empezando una vez que ha comenzado la polimerización. La adición puede ser conducida esencialmente durante cualquier parte del desarrollo de la reacción de polimerización, empezando una vez que ha comenzado la polimerización de los monómeros por el iniciador de organolitio. En
105 sentido amplio, la adición del agente de acoplamiento polimerizable puede empezar a partir de un grado de conversión del 3% aproximadamente hasta e inclusive una conversión esencialmente cuantitativa de monómeros. La adición puede cesar con la conversión - o después de una conversión esencialmente completa -
110 de los monómeros, o en cualquier momento antes de la misma. Se prefiere, actualmente, que la adición se efectúe desde aproximadamente un 3% de conversión hasta aproximadamente un 75% de conversión de monómeros en polímero, y más preferiblemente desde un 3% aproximadamente hasta un 30% aproximadamente de conversión de monómeros en polímero. En sentido amplio, se prefiere
115 actualmente que la adición del agente de acoplamiento a la mezcla de polimerización empiece antes de la obtención de un 30% cuando menos de conversión de monómeros en polímeros. Hay que advertir que los intervalos para obtener tales conversiones
120 - cuando se expresan en términos de tiempo transcurrido - pueden



125 en algunos casos ser de corta duración, ya que, por ejemplo con altos niveles de catalizador y altas temperaturas de polimerización, la velocidad de polimerización puede ser muy rápida, Por otra parte, si se reduce la velocidad de polimerización como, por ejemplo, reduciendo la temperatura de polimerización y/o el nivel del catalizador, la duración del tiempo empleado en la adición esencialmente continuada del agente de acoplamiento polimerizable puede llegar hasta varias horas.

130 Una característica de la presente invención está constituida por la posibilidad de controlar el peso molecular del producto final regulando el comienzo de la adición del agente de acoplamiento, es decir que el peso molecular final del polímero puede ser regulado mediante una adecuada selección del período de tiempo entre el comienzo de la polimerización y el comienzo de la adición del agente de acoplamiento. Por ejemplo, cuanto 135 más larga es la demora en el comienzo de la adición del agente de acoplamiento después del comienzo de la polimerización, tanto más bajo será el peso molecular del polímero. Empleando cantidades de iniciador y temperaturas de polimerización corrientes, 140 pueden obtenerse polímeros de un campo de viscosidad Mooney deseado y susceptibles de tratamiento cuando se emplea una demora de la adición comprendida entre 15 y 30 segundos después de empezar y antes del comienzo de la adición del agente de acoplamiento no polimerizable.

145 La presente invención se particularmente valiosa para la producción de homopolímeros gomosos como el polibutadieno, o los copolímeros de butadieno/estireno en el campo de las gomas normalmente sólidas, es decir de una relación entre el butadieno y el estireno de aproximadamente 60/40 hasta 99/1. Sin embargo, 150 en la preparación de copolímeros según la presente invención,



pueden emplearse otras relaciones de monómeros.

Los monómeros que pueden ser empleados según la presente invención comprenden los dienos conjugados con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, prefiriéndose en la actualidad los de 4
155 á 8 átomos de carbono por molécula, por razones de disponibilidad comercial, y también los compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo de 8 a 20 átomos de carbono por molécula, siendo preferidos en la actualidad los que tienen de 8 a 12 átomos de carbono por molécula como más fáciles de encontrar en el co-
160 mercio. En general, los productos polímeros de la presente invención son polímeros de dienos conjugados, incluidos los homopolímeros de dienos conjugados, los copolímeros de dos o más dienos conjugados y los copolímeros de uno o más dienos conjugados con uno o más compuestos aromáticos sustituidos en el monovinilo.
165 lo.

Los ejemplos de monómeros adecuados comprenden el 1,3-butadieno, isopreno, estireno, 2,3-dimetil-,1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-,1,3-octadieno, 2-fenil-,1,3-butadieno, 1-vi-
nilnaftaleno, 3-metilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecile-
170 tireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-tercio-butilestireno y 4-isopropilestireno. Pueden emplearse mezclas de dos o más monómeros. Además, los monómeros pueden ser añadidos juntos o sucesivamente por lo cual, según la presente invención, puede emplearse la polimerización en secuencia de distintos monómeros.

Los iniciadores de polimerización de organolitio útiles según la presente invención comprenden los representados por la fórmula R^iLi_y , donde R^i es un radical de hidrocarbilo con una valencia igual al valor de y , siendo y un entero comprendido entre 1 y 4. El radical de hidrocarbilo R^i está limitado general-
180 mente a un máximo de aproximadamente 20 átomos de carbono en la



185 práctica, aun cuando pueden utilizarse compuestos de más alto peso molecular. Los ejemplos de iniciadores comprenden el metil-litio, n-butil-litio, butil-litio, secundario, n-decil-litio, fenil-litio, l-naftil-litio, p-totil-litio, ciclohexil-litio y otros conocidos en la especialidad, donde R' es un radical ali-
fático, cicloalifático, aromático o de combinación.

190 Los productos de adición de metal litio con hidrocarburos aromáticos de anillo condensados, como el naftaleno y el antraceno, son iniciadores adecuados. Como es sabido, en la especialidad de los iniciadores de litio, tales productos de adición pueden ser solubilizados, de desearse así, empleando en su preparación una pequeña cantidad de monómero polimerizable.

195 Pueden utilizarse varios productos de reacción de compuestos de organomonolitio con compuestos como los compuestos aromáticos sustituidos en el polivinilo, por ejemplo el divinilbenceno, los productos de vinilo sustituidos como el diisopropenilbenceno, y con varios compuestos de silicio o de fósforo sustituidos en el polivinilo, como el tetravinilsilano o la trivinilfosfina. Estos iniciadores pueden ser solubilizados, de desearse así, mediante el uso de una pequeña cantidad de un monómero polimerizable, poniendo en contacto con el mismo el iniciador complejo así formado o preparadp. Actualmente, se prefieren los iniciadores obtenidos de, por ejemplo, n-butil-litio y divinilbenceno.

205 Para obtener las ventajas de la presente invención, pueden ser necesario emplear niveles de iniciador ligeramente más elevados que los convencionalmente empleados en las polimerizaciones con iniciadores de organolitio en la preparación de polímeros gomosos normalmente sólidos. En sentido amplio, la cantidad de iniciador empleada según la presente invención puede estar
210



comprendida aproximadamente entre 0,2 y 100 miliequivalentes de litio en el iniciador, y actualmente, con preferencia, entre 0,5 y 15 miliequivalentes de litio en el iniciador cada 100 gramos de monómero empleado.

215 Las condiciones de polimerización, como las temperaturas y los tiempos, son las empleadas clásicamente en la especialidad. Las presiones empleadas son las suficientes para mantener en fase líquida la mezcla de polimerización. Los diluyentes son empleados, de manera general, como es conocido en la es-
220 pecialidad, con aplicación a las polimerizaciones que emplean iniciadores de organolitio. Los diluyentes adecuados comprenden los hidrocarburos con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, como el n-butano, n-hexano, n-octano, n-dodecano, tolueno, benceno y ciclohexano. De desearse así, pueden emplearse mezclas
225 de tales diluyentes adecuados. Las copolimerizaciones, como se indica anteriormente, pueden ejecutarse en presencia de compuestos conocidos como agentes de distribución al azar. Estos compuestos son materiales polares que han sido mencionados anteriormente, como éteres, tioéteres y aminas terciarias, con los
230 alcóxidos de metales alcalinos como el alcóxido de potasio u otros compuestos similares conocidos en la especialidad anterior.

Las condiciones típicas de polimerización pueden comprender las temperaturas entre -73° y $+149^{\circ}$ C. y un tiempo de polimerización comprendido entre algunos minutos hasta 48 horas o
235 más, según pueda ser deseable o conveniente para la práctica comercial.

La recuperación del polímero se efectúa también por procedimientos convencionales. La polimerización, generalmente, es terminada o interrumpida con un material que inactiva o destruye el iniciador de organolitio, como alcoholes, ácidos o agua.
240



245 Luego, la mezcla de polimerización es mezclada generalmente con un estabilizador, por ejemplo un antioxidante. El polímero, que lleva incorporado el estabilizador, es recuperado entonces por medios convencionales, como la purificación por vapor de la mezcla de polimerización o la coagulación de la solución de polímero con un no-disolvente, como por ejemplo alcohol isopropílico.

250 En la Tabla I siguiente se indica una lista de los sistemas de polimerización preferidos en la actualidad, con los cuales la invención proporciona polímeros de posibilidad de tratamiento mejorada.

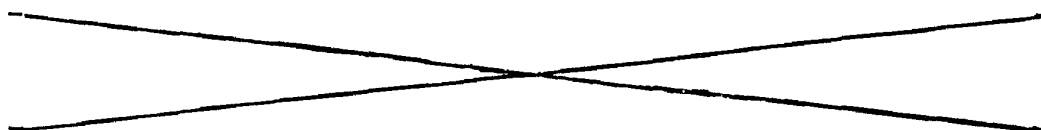
T A B L A I

<u>Iniciador</u>	<u>Monómero(s)</u>	<u>Agente de acoplamiento.</u>	<u>Ag.de distr.al azar</u>
n-butil-litio	butadieno/estireno	tetracloruro de silicio	tetrahidrofurano
n-butil-litio	butadieno/estireno	tetraetilortosilicato	tetrahidrofurano
255 n-butil-litio	butadieno/estireno	cloruro estánnico	tetrahidrofurano
n-butil-litio	butadieno	tetracloruro de silicio	ninguno
multilitio ^(a)	butadieno	tetracloruro de silicio	ninguno
multilitio ^(a)	butadieno/estireno	tetracloruro de silicio	tetrahidrofurano
260 multilitio ^(a)	butadieno/estireno	tetraetilortosilicato	amilóxido terciario de potasio
multilitio ^(a)	isopreno/estireno	tetracloruro de silicio	tetrahidrofurano
multilitio ^(a)	isopreno/estireno	tetraetilortosilicato	amilóxido terciario de potasio

265 (a) Preparado partiendo de productos como el n-butil-litio y el divinilbenceno.

E J E M P L O 1

Se emplearon butadieno y estireno para preparar una serie de copolímeros según la siguiente receta:





27

Receta de polimerización

	<u>Partes en peso o (mhm)</u>
270	
1,3-butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	760
Tetrahidrofurano (THF)	1,5
275 n-butil-litio, mhm	(2,0)
Tetracloruro de silicio (SiCl ₄)	(0,525)
Temperatura, °C ^(a)	70-101
Tiempo, minutos	10-15

(a) Temperatura de iniciación hasta temperatura máxima.

280 Orden de carga: Ciclohexano, purga con N₂, butadieno, estireno, THF, calor hasta la temperatura de iniciación - (70° C.), n-BuLi, SiCl₄ añadido de manera contnuada durante un período de 1,0 minuto después de una demora de 0,25 minutos después de la adición de n-BuLi.

285

Al final del período de polimerización, el polímero de cada tanda fué aislado por purificación con vapor, en presencia de 0,5 partes en peso cada 100 partes en peso de monómeros de un antioxidante, 2,2'-metilénbis(4-metil-6-terciobutilfenol).

290 Tanda A : Usando la receta anterior, se obtuvieron 6 polímeros que revelaron viscosidades Mooney comprendidas entre 114 y 125 ML-4 a 100° C. Los polímeros de estas tandas fueron disueltos en ciclohexano, mezclados con 37,5 partes en peso de aceite de extensión, y se combinaron las soluciones. Luego, se

295 purificó con vapor la solución combinada de aceite y goma para recuperar el polímero extendido con aceite.

300 Tanda B : Se hizo otra tanda empleando la misma receta de polimerización descrita anteriormente, la misma estequiometría Si:Li y el mismo nivel de catalizador indicado en la receta. Sin embargo, en esta tanda de control, se añadió un agente de acoplamiento no polimerizable, tetracloruro de silicio, esencialmente en una porción y después de 10 minutos de polimerización. Se inició la polimerización a 70° C. alcánzándose el máximo de intensidad a 108° C. unos 2,5 minutos después del comienzo. Se agitó



305 la mezcla de reacción durante 20 minutos más a 90° C. aproxima-
damente. Luego, se recuperó el polímero de la manera descrita
para las tandas anteriores. La conversión de monómero fué del
100%, pero la viscosidad Mooney del polímero recuperado era de
30 MI-4 solamente a 100° C., en comparación con valores de 114
310 a 125 de los polímeros sin extender obtenidos por el procedi-
miento de la invención. El polímero de control de la tanda B, no
era, pués, evidentemente adecuado para extensión con aceite y la
evaluación de tratamiento de un polímero extendido con aceite no
pudo ser realizada.

315 Para las tandas combinadas de la invención (Tanda A)
la receta de composición empleada es la siguiente :

Receta de composición

	<u>Partes</u>
320 Goma ¹	137,5
Negro de humo ²	40
Oxido de cinc	3
Acido esteárico	2
Santoflex AW ³	1
Sunoco 3425 Wax ⁴	2

325 1 - Extendida con 37,5 phr de aceite altamente aromático del tipo
101 según ASTM D2226-63T.

2 - Tipo N 220, según ASTM D2516-66T.

3 - Producto de condensación de p-fenetidina y acetona.

330 4 - Aceite de tratamiento de cera de parafina, peso específico
0,906, p.f. aproximadamente 53° C.

Se prepararon más polímeros empleando la receta de poli-
merización siguiente :

Receta de polimerización

	<u>Partes en peso o(mhm)</u>
335 1,3-butadieno	75
Estireno	25
Ciclohexano	760
Tetrahidrofurano (THF)	1,5
n-butil-litio, mhm	(0,55)
340 Tetracloruro de silicio, mhm	(0,145)
Temperatura, °C. (a)	70
Tiempo, minutos (b)	30



- (a) Temperatura inicial.
- (b) tiempo de polimerización solamente.

345 Orden de carga: Ciclohexano, purga con N₂, butadieno, estireno, THF, calentamiento hasta 70° C., n-BuLi, 30 minutos de polimerización, SiCl₄, reacción durante 30 minutos.

350 El agente de acoplamiento - aquí tetracloruro de silicio - fué añadido como porción única y sólo una vez que se había obtenido una conversión esencialmente completa en polímero de los monómeros. Se hicieron 5 tandas separadas, recuperando el polímero de cada una de la manera descrita anteriormente. Los 5 polímeros así preparados empleando una adición final en porción

355 única de agente de acoplamiento revelaron valores de viscosidad Mooney comprendidos entre 116 y 129 ML-4 a 100° C. Estos 5 polímeros fueron extendidos con aceite, mezclados y luego compuestos en la receta descrita anteriormente para tandas anteriores. El producto combinado fué llamado Tanda C. La viscosidad Mooney

360 ML-4 a 100° C. del polímero extendido con aceite de la Tanda C fué de 51. Este polímero de control de la Tanda C fué evaluado luego con otros dos polímeros de control en una comparación de evaluación de tratamiento, con los resultados de tratamiento siguiente :

365

T A B L A II

Polímero	Mooney bruto	Banda(a) Banco	Valores de Banda (b). 91°/70° C.	Extrusión a 121° C.	
				Valores Garvey(c)	Valores de alimentación(d)
Tanda A - Invención	55	TR	8/10	9	6
370 Tanda C - Control	51	LT-RF	2 LT/2	9	7
Solución SBR(e) - Control	46	LT-F	2 LT/4	8	8
SBR-1712(f)	47	TR	8/10	9-	9

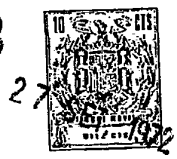
375

(a) Observaciones de molienda : LT = suelta superiormente; RF = banco de laminado, de plegado; F = banco de plegado; TR = banda apretada con banco de laminado.

380

- (b) Valores : 10, el mejor.
- (c) Valores : 12, el mejor.
- (d) Valores : 10, el mejor.
- (e) Solución obtenible en el comercio de copolímero de butadieno/estireno 75/25 hecha con iniciador de organolitio y extendida con 37,5 phr de aceite altamente aromático, como se indica en la receta de composición.
- (f) Emulsión obtenible en el comercio de copolímero polimerizado de butadieno/estireno 75/12, preparada según el método ASTM D-1419-61T.

385



Estos resultados muestran que la adición terminal de tetracloruro de silicio en la preparación de los copolímeros polimerizados en solución extendida con aceite no proporcionaba esencialmente mejora alguna de tratamiento. Los resultados indicados anteriormente para la Tanda A de la invención muestran la marcada mejora del tratamiento del polímero conseguida según la invención. La comparación de la Tanda A con el SBR polimerizado en emulsión muestra que es ahora posible producir polímeros polimerizados en solución con propiedades iguales o mejores que las de los polímeros polimerizados en emulsión producidos de manera clásica, que es más cara y difícil.

E J E M P L O 2

Se prepararon copolímeros al azar de butadieno/estireno 75/25 mediante la adición continua de iniciador así como mediante la simultánea y continuada adición de agente de acoplamiento. Tal proceso produce polímeros con amplias distribuciones de peso molecular y características de tratamiento altamente deseables.

Receta de polimerización

		<u>Partes</u>
405	Butadieno	75
	Estireno	25
	Ciclohexano	760
	Tetrahidrofurano	1,5
	n-butil-litio	variable
410	Tetracloruro de silicio	variable
	Temperatura	adiabática
	Tiempo, minutos	variable

El disolvente, el monómero y el agente de distribución al azar (THF) fueron cargados en el reactor y luego se calentó la solución a 70° C. aproximadamente. Se añadieron por incrementos pequeñas cantidades de iniciador hasta alcanzar el nivel de purificación, indicado por un ligero aumento de temperatura. Después,



se empezó inmediatamente la adición de n-butil-litio y tetraclo-
 420 ruro de silicio y se continuó en condiciones adiabáticas por el
 tiempo indicado, Luego, se dejó continuar la polimerización du-
 rante algunos minutos para asegurar una conversión cuantitativa.
 Se mezcló la solución de polímero con una solución de alcohol
 isopropílico/tolueno de un antioxidante 2,2-metilen-bis(4-metil-
 6-tercio-butilfenol) y se purificó con vapor para eliminar el
 425 disolvente.

Los resultados de los ensayos con los polímeros así
 preparados son los siguientes :

T A B L A III

	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
430 BuLi, parte (mmoles)	0.099(1.55)	0.096(1.50)	0.096(1.50)	0.096(1.50)
SiCl ₄ , parte (mmol)	0.0626(0.368)	0.0605(0.356)	0.0605(0.356)	0.0605(0.356)
Tiempo de adición, minutos	7.75	10.0	5.0	2.5
Conv. al final de la adición, %	-	87	60	39(a)
435 Temperatura, °C. ini- ciales	72	74	72	73
máximos	91	93	88	89
Tiempo de polimeriza- ción, minutos	14	15	18.5	20
440 Conversión, %	100	100	100	100
Viscosidad inherente(b)	1.75	2.22	1.97	2.31
Mooney, ML-4 (c)	77.5	100	102	127
Relajación Mooney (d)	0.15	0.21	0.17	0.22
445 $\frac{MW \times 10^{-3}}{Mn \times 10^{-3}}$	268/143	367/164	321/194	397/190
HI	1.9	2.2	1.6	2.1

- (a) Conversión a los 3,0 minutos.
- (b) Determinada por el procedimiento de la Patente USA 3.278.508, col. 20, notas a y b.
- 450 (c) ASTM D 1646-63.
- (d) Relación del valor Mooney obtenido 30 segundos después de desconectarse el rotor de la máquina y el valor obtenido en el instante en que el rotor es desconectado después del tiempo de funcionamiento normal de 4 minutos.
- 455 (e) Índice de Heterogeneidad (HI) es la relación entre el peso molecular medio ponderal (MW) y el peso molecular medio numeral (Mn) determinado por cromatografía de permeación de gel.

La adición simultánea del iniciador y del agente de aco-



460 plamiento parecería ser en un principio contraproducente, ya que se esperaría que la terminación se produjera casi antes de que pudiera empezar el comienzo. Sin embargo, los resultados anteriores indican unos deseables pesos moleculares, distribución del peso molecular e índice de heterogeneidad (HI). Un grado relativamente elevado de ramificación del polímero preparado se
465 gún la invención está indicado por los valores de relajación Mooney, que son relativamente elevados para los polímeros iniciados con butil-litio.

Los polímeros preparados por el procedimiento de la presente invención revelan una posibilidad de tratamiento superior a la de los preparados según la especialidad anterior. En particular, esta mejora se ve en la molienda de polímeros gomosos a 91° C. aproximadamente, durante la cual los polímeros de la invención revelan un comportamiento de molienda muy superior al de los polímeros de control producidos según la especialidad anterior. Además, los polímeros preparados según la invención
475 revelan una resistencia en crudo considerablemente superior a la de los polímeros de la especialidad anterior. También revelan unos bajos aumentos de volumen en matriz y contracción en la extrusión, siendo valiosas estas características en las aplicaciones que requieren el moldeo del producto gomoso. Otra característica de los polímeros de la invención es la baja viscosidad de una solución hidrocarbonada de polibutadieno, como por ejemplo una solución en estireno.
480

Los polímeros de la presente invención que son polímeros gomosos normalmente sólidos pueden ser mezclados con cargas, estabilizadores, agentes de curado, aceleradores de vulcanización, plastificantes, pigmentos y similares clásicos, empleándose convencionalmente en la especialidad de la composición de goma. Estos polímeros pueden ser usados en aplicaciones en las
485



490 que hasta aquí se han empleado goma natural y goma sintética, como el SBR, por ejemplo en la fabricación de cubiertas de neumático, tubos, correas, juntas y mangas flexibles.

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

500 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

505 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 PATENTE DE IN-
510 VENCIÓN que se solicita.

1). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, siendo el monómero elegido entre dienos conjugados con 4 a 12 átomos de carbono por molécula e hidrocarburos aromáticos monovinílicos con 8 a
515 20 átomos de carbono por molécula, en presencia de un iniciador de organolitio, añadiéndose un agente de acoplamiento no polimerizable que reacciona con el litio-polímero resultante para acoplar las correspondientes cadenas del polímero, procedimiento

A large, stylized handwritten signature or set of initials, possibly 'B', located at the bottom left of the page.



520 c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que el agente de acoplamiento es añadido de manera continua o intermitente durante la polimerización.

525 2). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la adición del agente de acoplamiento no polimerizable se comienza una vez que se ha producido una conversión del monómero del 3%.

530 3). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que la adición del agente de acoplamiento no polimerizable se prolonga y ha terminado cuando se ha verificado una conversión del 75% del monómero.

535 4). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según las reivindicaciones 2) ó 3), caracterizado por el hecho de que la adición del agente de acoplamiento no polimerizable ha concluido cuando se ha producido una conversión del 30% del monómero.

540 5). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho agente de acoplamiento no polimerizable tiene la fórmula $R_a M Z_b$ ó $R_c Z_d Si-Si Z_d R_c$, donde cada R es un radical de hidrocarbilo con 1 a 20 átomos de carbono; M es Si o Sn; Z es halógeno, o -OR, o hidrógeno; b es un entero comprendido entre 2 y 4, a es 0, 1 ó 2, y a más b es igual a 4; dicho halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo; c es 0, 1, 2 ó 3; d es 1, 2 ó 3, y c más d es igual a 3.

545 6). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que la relación del equivalen-

A handwritten signature or set of initials is written in the bottom left corner of the page.



550 te de Z en dicho agente de acoplamiento y el litio en dicho
iniciador de organolitio está comprendida entre 0,01:1 y 1,5:1.

7). Procedimiento de polimerización de un monómero en
presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de
las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de
555 que dicho iniciador de organolitio es empleado en una cantidad
tal que proporciona de 0,2 a 100 miliequivalentes de litio cada
100 gramos de monómero polimerizable.

8). Procedimiento de polimerización de un monómero en
presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de
560 las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de
que dicho iniciador de organolitio y dicho agente de acoplamiento
no polimerizable son añadidos ambos de manera continuada o
intermitente durante el desarrollo de la reacción de polimeriza-
ción.

9). Procedimiento de polimerización de un monómero en
presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de
las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de
que dicho agente de acoplamiento es tetracloruro de silicio,
cloruro estánnico u ortosilicato tetraetilico.

10). Procedimiento de polimerización de un monómero en
presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de las
reivindicaciones 5) á 9), caracterizado, digo, donde, como agen-
tes de distribución al azar, se emplea un alcóxido de potasio,
caracterizado por el hecho de que el agente de acoplamiento es
575 un agente de acoplamiento en el cual Z es distinto de halógeno.

11). Procedimiento de polimerización de un monómero
en presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de
las anteriores reivindicaciones 5) á 9), caracterizado por el he-
cho de que, como agente de distribución al azar, se emplea un éter



580 un tioéter o una amina terciaria.

12). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según la reivindicación 11), caracterizado por el hecho de que el agente de distribución al azar es tetrahidrofurano.

585 13). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el iniciador es n-butil-litio o un iniciador de multi-litio preparado partiendo de n-butil-litio y divinilbenceno, digo, divinilbenceno.

590 14). Procedimiento de polimerización de un monómero en presencia de un iniciador de organolitio, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el monómero es uno o más de 1,3-butadieno, isopreno o estireno.

595 15). "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DE UN MONÓMERO EN PRESENCIA DE UN INICIADOR DE ORGANOLITIO".

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

MADRID, 27 de Septiembre de 1.972.

P. A.
Modesto Pelf
P. A.

~~_____~~
~~_____~~
De