

415332



P. - 54.440

K 14 SPA

415332

F.E. 2-6-75

Int. Cl.:	C08C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVERCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS
CON DISTRIBUCION AMPLIA DE PESOS MOLECULARES"

(Clase Internacional C08d)

20.7.73.

415332



La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros que tienen una distribución amplia de pesos moleculares a partir de homopolímeros o copolímeros activos de dienos conjugados obtenidos por polimerización en solución con ayuda de un compuesto de hidrocarbilo-litio como iniciador. La invención se refiere también a los polímeros obtenidos por este procedimiento, a su vulcanización y a los productos vulcanizados resultantes. Butadieno, isopreno y piperileno son monómeros diénicos particularmente adecuados, mientras que estireno, alfa-metil-estireno y divinil-benceno pueden mencionarse como ejemplos de los principales comonómeros. El procedimiento de acuerdo con la invención es importante fundamentalmente para ampliar la distribución de pesos moleculares de homopolímeros y copolímeros de butadieno-1,3 e isopreno, en particular copolímeros de butadieno-estireno, obtenidos por polimerización de hidrocarbilo-litio. Siempre que se hace referencia a copolímeros, este término abarca tanto los copolímeros en bloque como los copolímeros al azar. Los copolímeros pueden haberse preparado a partir de dos o más monómeros, siendo el contenido de dieno conjugado copolimerizado mayor que 50% en peso.

Es conocido ampliar la distribución de pesos moleculares de homopolímeros y copolímeros diénicos

25
20.7.75.

415332



preparados por polimerización de hidrocarbilo-litio, sometiendo los polímeros todavía activos a una reacción de copulación, en la que se hace uso de agentes de copulación que pueden copular por molécula como máximo cuatro moléculas del polímero activo y que son solubles en el medio de polimerización. Ejemplos de esta categoría de agentes de copulación son ésteres de ácidos mono-carboxílicos con alcoholes mono- o polivalentes (capaces de copular por molécula como máximo dos moléculas del polímero activo) y ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes monovalentes (siendo los últimos ésteres citados capaces de copular por molécula como máximo cuatro moléculas del polímero activo).

En estos procedimientos se forman generalmente productos copulados, cuyo peso molecular es sólo unas cuantas veces mayor que el de la molécula de polímero formada originalmente inmediatamente antes de la copulación. En condiciones óptimas, estos productos están constituidos por moléculas ramificadas en forma de estrella o sustancialmente en forma de estrella.

Otro ejemplo de dicha categoría de agentes de copulación son el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo, que pueden copular por molécula como máximo dos moléculas del polímero activo.

25
20.7.73.

Se ha encontrado ahora un procedimiento



415332

eficaz de copulación por el cual se obtienen productos que poseen una distribución más amplia de pesos moleculares en comparación con los productos copulados arriba mencionados y en los cuales se introduce un grado considerable de ramificación de cadena larga.

Además, se ha encontrado que por este procedimiento se mejoran varias propiedades de los productos, tales como la aptitud de las composiciones a vulcanizar para soportar las transformaciones y/o la acumulación de calor de los productos vulcanizados.

El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que, con una conversión de monómero superior al 50%, al menos 1% de las moléculas de polímero activo arriba mencionadas se copulan por medio de uno o más compuestos (a), los cuales pueden copular por molécula más de cuatro moléculas del polímero activo y son solubles en el medio de polimerización, y al menos 5% se copulan por medio de uno o más compuestos (b), los cuales pueden copular por molécula como máximo cuatro moléculas del polímero activo y son también solubles en el medio de polimerización.

Este procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de tal modo que un total de al menos 35% de los átomos de litio que están unidos a carbono y que están presentes en el polímero activo antes de la copulación.

20.7.73.

415332



ción, toman parte en las reacciones de copulación con los compuestos (a) y (b) juntamente.

Adicionalmente, se prefiere que al menos 10% y como máximo 50% de los átomos de litio que están unidos a carbono y que están presentes en el polímero activo antes de la copulación, tomen parte en la reacción de copulación con uno o más compuestos (a). En las copolimerizaciones de butadieno-1,3 y estireno, este porcentaje es preferiblemente de 2 a 15%.

Como compuesto (a) se puede hacer uso, por ejemplo, de un éster neutro de un ácido carboxílico como mínimo trivalente y un alcohol monovalente. Se da preferencia, sin embargo, a un compuesto que es capaz de copular por molécula más de 20 moléculas del polímero activo. Una categoría muy preferida de este tipo es la de los homopolímeros o copolímeros de ésteres de hidrocarbilo de ácido acrílico o ácido metacrílico solubles en el medio de polimerización, los cuales, como regla general, contienen más de 10 grupos éster por molécula. Adicionalmente, se da especial preferencia a copolímeros de etileno/metacrilato de metilo así como a los homopolímeros de ésteres de ácido metacrílico y alcoholes primarios alifáticos saturados con 12 a 15 átomos de carbono, o a los copolímeros de mezclas de dos o más de estos ésteres.

25
20.7.73.

El número medio de moléculas de polímero

415332



activo que se copulan por cada grupo éster será en la ma
yoría de los casos menor de dos. Esto se puede atribuir
a la existencia de impedimento estérico, como resultado
de lo cual cierto número de grupos éster pueden copular
5 únicamente una molécula de polímero o ninguna.

Los porcentajes arriba indicados de las
moléculas de polímero activo que se copulan, bien sea
con uno o más compuestos (a), o bien con uno o más com-
puestos (b), o con compuestos (a) y (b) juntamente, se
10 pueden comprobar por una copulación de prueba realizada
previamente. Las cantidades requeridas de las dos cate-
gorías de agentes de copulación se pueden determinar lue-
go con mayor precisión con ayuda de los resultados de di
cha copulación de prueba realizada previamente, después
15 de lo cual se ajustan, si es necesario, las cantidades
utilizadas en tal copulación de prueba. La cantidad pre-
ferida del compuesto o los compuestos (a) a añadir al po
límero activo corresponde usualmente a 0,02-0,50 de gru-
pos éster por cada átomo de litio que está unido a carbo
20 no y que está presente en el polímero activo antes de la
copulación.

Un éster neutro de un ácido carboxílico
como máximo divalente y un alcohol monovalente se prefie
re como compuesto (b), siendo el más preferido un éster
25 neutro de un ácido carboxílico divalente y un alcohol mo
20.7.73.

415332



novalente. Otro compuesto de tipo (b) que se puede recomendar también es un nitrilo olefínicamente insaturado en posición alfa-beta, en particular acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Sin embargo, se pueden utilizar también otros nitrilos olefínicamente insaturados en posición alfa-beta, tales como alfa-etil-acrilonitrilo, cis- y trans-1-cianopropileno-1, cis- y trans-1-cianobutadieno-1,3, cis- y trans-1,4-diciano-butileno-1, trans-1,3-dic
5 cianopropileno-1, dinitrilo del ácido maleico, dinitrilo del ácido fumárico y cianuro de vinilideno. Los mononitri
10 los pueden copular después por molécula como máximo dos moléculas de polímero activo, y los dinitrilos como máxi
mo cuatro moléculas.

En las homopolimerizaciones y copolimeriza
15 ciones del butadieno-1,3, se prefiere iniciar únicamente la copulación de los polímeros activos cuando la conver
sión del monómero es al menos del 80%.

Todas las reacciones de copulación tienen
lugar usualmente a temperaturas de 0°C a 150°C. Sin em
20 bargo, la mayor parte de las veces se prefieren tempera
turas de 25°C a 100°C.

El procedimiento de acuerdo con la inven
ción se aplica preferiblemente a polímeros activos no co
pulados cuyo peso molecular medio expresado en valores
25 de IVL (Indice de Viscosidad Limite, determinado en tolu
20.7.73.

415332



no a 30°C) es al menos 0,2 y como máximo 4,0 dl/g para los homopolímeros o copolímeros de butadieno-1,3, como mínimo 0,2 y como máximo 10,0 dl/g para los homopolímeros o copolímeros de isopreno, y como mínimo 0,2 y como máxi-
5 mo aproximadamente 3 dl/g para los homopolímeros o copolímeros de piperileno.

Es aconsejable no añadir agente de copula-
ción alguno en absoluto al polímero activo antes de que la conversión del monómero sea del 50%.

10 Durante la copulación, el disolvente está constituido preferiblemente de manera completa o sustan-
cial por hidrocarburos. Por el término "de manera sustan-
cial" se entiende aquí que es al menos un 30%.

15 Si se desea, el producto copulado puede ser extendido, por ejemplo con un aceite aromático o naf-
ténico, el cual se añade usualmente a la solución del po-
límero antes de la eliminación del disolvente.

20 A continuación se ilustrará el procedi-
miento de acuerdo con la invención por medio de los ejem-
plos que siguen.

EJEMPLO I

25 Se llevó a cabo un cierto número de copo-
limerizaciones discontinuas de butadieno y estireno con
agitación en un autoclave, produciéndose predominantemen-
te copolímeros al azar con un contenido de estireno copo-
20.7.73.



415332

limerizado de aproximadamente 20 a 32% en peso. Las copo-
limerizaciones tuvieron lugar con ayuda de sec.-butil-li-
tio (sBuLi) como iniciador y con una mezcla de 50 partes
en peso de n-hexano y 50 partes en peso de ciclohexano co-
5 mo disolvente. La temperatura de polimerización fue 75°C,
y la copolimerización se inició para una proporción en pe-
so estireno/butadieno de 84:16. Inmediatamente después de
la adición del iniciador se suministraron ambos monóme-
ros, cada uno de ellos a una velocidad igual a la de su
10 consumo, de tal modo que la conversión del monómero fue
prácticamente del 100%. A este fin, se añadió continua-
mente una mezcla que contenía estireno y butadieno en la
proporción en peso de 20/80 a 32/68, a un ritmo constan-
te previamente determinado. Al cabo de 4 horas de copoli-
15 merización, la concentración de copolímero de la solu-
ción de caucho resultante era de 16% en peso. En dicho
momento se añadió a la mezcla de polimerización una cier-
ta cantidad de una mezcla de un copolímero de etileno y
metacrilato de metilo (PEMMA) y adipato de dietilo (DEAF)
20 o acetato de etilo (EA), y se interrumpió el suministro
de monómero. El PEMMA tenía un peso molecular medio (pe-
so molecular medio numérico) de 7200, mientras que la re-
lación molecular de etileno copolimerizado/metacrilato de
metilo copolimerizado era de 3,1:1. El número de grupos
25 éster por mol de PEMMA era aproximadamente 40. La cantidad
20.7.73.

415332



añadida de cada uno de los ésteres, expresada por el número de grupos éster por cada átomo de litio unido a carbono, y la concentración de s.Bu-Li utilizada, se indican en la Tabla A. Luego que la agitación se hubo continuado a 75°C durante 15 minutos más, se añadió una cantidad de 0,5% en peso, basada en el polímero, de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-benceno como antioxidante a la solución de caucho y se liberó el copolímero del disolvente por arrastre con vapor de agua.

La Tabla A proporciona también datos adicionales acerca de un cierto número de propiedades del copolímero sin vulcanizar antes y después de la copulación, y del producto copulado vulcanizado. En la preparación de la mezcla y la vulcanización se empleó la formulación siguiente (en partes en peso):

	Polímero	100
	Oxido de zinc	5
	Acido esteárico	3
	Santoflex 13 (1)	1,5
20	Santoflex 77 (2)	1,5
	Sunproof improved (3)	1
	Dutrex 729 HF (4)	5
	Negro de humo ISAF	50
	Azufre	2
25	Santocure (5)	1

20.7.73.



415332

- (1) Nombre comercial de N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p.fenilén-diamina.
- (2) Nombre comercial de N,N'-di-1,4-dimetil-pentil-p.fenilén-diamina.
- 5 (3) Nombre comercial de una mezcla de parafinas, ceras y agentes anti-envejecimiento.
- (4) Nombre comercial de un aceite aromático para mejorar la aptitud para soportar las transformaciones.
- (5) Nombre comercial de N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfeno-amida.
- 10

Con relación a las propiedades de los productos sin vulcanizar, IVL significa Índice de Viscosidad Limite determinado en tolueno a 30°C. Los pesos moleculares medios M_w (media ponderada), M_n (media numérica), y M_z (media z), son pesos moleculares aparentes determinados por Cromatografía de Permeabilización de Gel, en la cual el cromatógrafo se calibró con poliestireno.

15

Para comparación, en la Tabla A se dan también las propiedades (antes y después de la vulcanización) de un Li-SBR, que se copuló exclusivamente con DEAP, y de un copolímero en emulsión de estireno-butadieno, que se había preparado de acuerdo con la formulación S-1500 y en el cual, por supuesto, no se había efectuado copulación alguna (experimentos 7 y 8).

20

25 Todos los copolímeros copulados obtenidos
20.7.73.

415332



5 en los experimentos 1 a 6 resultaron con mejor aptitud para soportar las transformaciones que el copolímero copulado exclusivamente con DEAP, tal como se obtuvo en el experimento 7. Comparada con el copolímero de emulsión con aptitud satisfactoria para soportar las transformaciones utilizado en el experimento 8, la aptitud para soportar las transformaciones observada fue casi igualmente satisfactoria, y la acumulación de calor había mejorado considerablemente.

10 Se encontró también que, a medida que la relación PEMA/DEAP utilizada durante la copulación aumentaba, se deterioraban algunas propiedades del vulcanizado (módulo y acumulación de calor).

20.7.73.

20.7.73.

Tabla A

Exper. Núm.	1	2	3	4	5	6	7	8(formulación S-1500)
Concentración de SBuLi, ppm (1)	120	120	140	120	120	140	140	0
<u>Propiedades del copolímero antes de la copulación</u>								
IVL, dl/g	1,35	1,40	1,20	1,30	1,30	1,10	1,20	-
Mooney, 100°C ML 1+4	18	15	14	11	7	5	5	-
Mw/Mn	1,27	1,33	1,29	1,34	1,37	1,27	1,28	-
Mz/Mw	1,29	1,26	1,26	1,19	1,29	1,25	1,20	-
<u>Naturaleza y cantidad de agentes de copulación (utilizados en mezcla)</u>								
DEAP, grupo éster/Li	0,375	0,375	0,375	0,25	0,125	0,10	0,50	no se utilizó copulación alguna
PENTA, grupo éster/Li	0,125	0,125	0,125	0,25	0,375	0,30	0	
EA, grupo éster/Li	0	0	0	0	0	0,10	0	

415332



20.7.73.

Tabla A (continuación)

	<u>Propiedades del copolímero copulado</u>								<u>Propiedades del copolímero en emulsión</u>
	2,1	2,2	1,9	1,9	1,8	1,6	1,9	1,9	2,0
IVL, dl/g	65	55	55	54	42	38	49	47	
Mooney, 100°C MI 1+4	2,09	2,38	2,56	3,65	4,66	3,53	1,93	4,35	
M _n /M _w	2,00	2,17	2,56	3,02	2,73	3,20	1,45	3,78	
Contenido de estireno, % peso	24	24	32	26	20	24	26	23,5	
Copulado con DEAF, % peso	65	56	54	38	21	5	72	0	
Copulado con FEMTA, % peso	6	7	10	12	29	19	0	0	
Copulado con EA, % peso	0	0	0	0	0	33	0	0	

415332



20.7.73.

Tabla A (continuación)

		<u>Propiedades de la composición mezclada todavía sin vulcanizar del copolímero copulado</u>						<u>Polímero en emulsión</u>	
Mooney, 100°C ML 1+4		96	68	77	76	67	61	74	63
Límite aparente de elasticidad, kg/cm ²		6,0	5,5	6,5	5,5	4,5	4,5	5,5	4,5
Resistencia a la tracción, kg/cm ²		5,0	4,5	4,0	3,5	2,5	2,5	3,0	1,5
Alargamiento en la rotura, %		175	150	225	275	325	300	225	525
<u>Propiedades del vulcanizado</u>									
Resistencia a la tracción, kg/cm ²		255	240	260	260	255	220	265	275
Módulo del 300%, kg/cm ²		170	170	185	145	155	140	155	150
Alargamiento en la rotura, %		400	400	400	450	450	425	450	500
Elasticidad de Dúple, a 25°C, %		55	55	45	51	53	52	51	42
Acumulación de calor, °C		28	26,5	29,5	29,5	31,5	32	30	33

=====
 (1) ppm = partes en peso por millón de partes en peso de mezcla de reacción.

415332



415332



EJEMPLO II

Se llevaron a cabo dos experimentos (Núms. 9 y 10) para la preparación de litio-SBR de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I, excepto que el material se copuló primero con el copolímero de etileno-
5 metacrilato de metilo arriba mencionado (MEMMA) y después de 10 minutos con acrilonitrilo (AN). Después de la adición de AN se continuó la agitación a 75°C durante 15 minutos más, y se aisló después el polímero resultante.
10 Los restantes datos y resultados se resumen en la Tabla B.

20.7.73.

20.7.73.

Tabla B

<u>Ensayo Núm.</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>Concentración de sBuli, ppm</u>	150	150
<u>Propiedades del copolímero antes de la copulación:</u>		
IVL, dl/g	1,01	1,00
Mooney, 100°C, ML 1+4	5	8
$M_w \times 10^{-5}$	1,54	1,41
M_w/M_n	1,26	1,22
Fluidez en frío, %, 100 g, 8 días	100	100
<u>Propiedades del copolímero después de la copulación con PEMA</u>		
Número de grupos éster (en el PEMA añadido), por mol de sBuli	0,1	0,05
IVL, dl/g	1,19	1,09
$M_w \times 10^{-5}$	3,89	2,52
M_w/M_n	3,06	1,95
Copulado, %	10,7	5,1

415332



20.7.75.

Tabla B (Continuación)

Propiedades del copolímero después de la copulación con AN

AN/sBuli, relación molar	4	4
Cantidad de AN, % peso sobre polímero	0,30	0,30
IVL, dl/g	1,74	1,71
Mooney 100°C ML 1 + 4	52	40
M _v x 10 ⁻⁵	5,57	4,46
M _w /M _n	3,26	2,48
AN copulado, %	38,0	44,8
Copulado, % en total	48,7	49,9
Contenido de estireno, % peso	26,9	27,1
Fluidez en frío, %, 100 g, 8 días	54	44
<u>Propiedades del Vulcanizado del producto obtenido después de la copulación con AN</u>		
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	255	240
Módulo del 300°C, kg/cm ²	155	150
Alargamiento en la rotura, %	450	425
Acumulación de calor, 38°C, °C	50,5	30
Elasticidad de Iúpké, %, 25°C	54	54

415332

11





Cuando el SBR activo se copuló exclusivamente con AN en condiciones similares por lo demás, siendo el porcentaje de copulación de AN 49 y 50 respectivamente, se encontró que los valores M_w/M_n de los productos copulados eran solamente 2,35 y 2,01, respectivamente.

EJEMPLO III

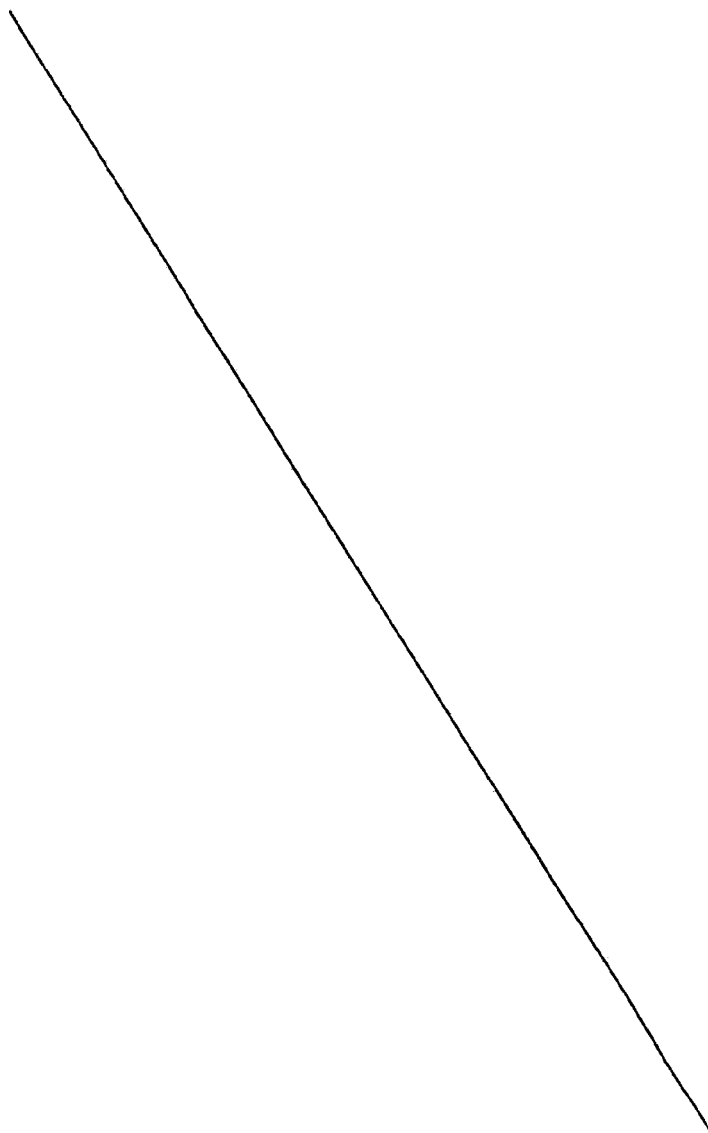
Se llevó a cabo un cierto número de experimentos (Núms. 11-15) para la preparación de litio-SBR, de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I, excepto que en lugar de PENTIA se empleó un producto de polimerización de una mezcla de ésteres, que se había obtenido por esterificación de ácido metacrílico con "Dobanol 45" (una mezcla de alcoholes primarios alifáticos saturados con 14 a 15 átomos de carbono), y que este poli(metacrilato de dobanilo) (PDMA) se añadió al principio y el DEAF sólo después de 15 minutos. Se seleccionaron dos productos representativos del PDMA, a saber, PDMA-I, que tenía un peso molecular medio de 61000 y contenía 225 grupos éster por molécula, y PDMA-II, que tenía un peso molecular medio de 20000 y 74 grupos éster por molécula. El experimento 11, en el cual el material se copuló exclusivamente con DEAF, se llevó a cabo para comparación. En todos los experimentos, la concentración de sBuLi utilizada fue de 140 partes por millón. Datos adi

25
20.7.73.

415332



cionales, así como los resultados de los ensayos, se dan en la Tabla C.



20.7.73.

20.7.73.

Tabla 0

Experimento Núm.	11	12	13	14	15
<u>Propiedades del copolímero antes de la copulación</u>					
IVL, dl/g	1,00	1,05	1,00	1,16	0,86
M _w /M _n	1,19	1,19	1,16	1,19	1,19
M _z /M _w	1,19	1,15	1,13	1,15	1,13
<u>Naturaleza y cantidad de los agentes de copulación</u>					
Copulado:					
con FDMA-I, grupo éster/Li	0,00	0,04	0,06	0,02	0,00
con FDMA-II, grupo éster/Li	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
con DEAF, grupo éster/Li	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

415332

76



20.7.73.

Tabla C (Continuación)

Propiedades del copolímero copulado

IVL, dl/c	1,7	1,7	1,7	1,9	1,5
Mooney, 100g ML 1+4	46	45	54	59	48
M _w /M _n	1,61	1,85	2,04	1,72	1,95
M _z /M _w	1,35	2,08	2,63	1,71	2,00
Contenido de estireno, % peso	23	24	24	24	24
Copulado con:					
FDMA-I, % peso	0	3	5	2	0
FDMA-II, % peso	0	0	0	0	3
DEAP, % peso	75	67	67	73	70

1 22 1

415332



EJEMPLO IV

Se llevó a cabo cierto número de homopolimerizaciones de butadieno-1,3 (experimentos 16-21), con agitación a 55°C, en una mezcla de 50 partes en peso de hexano y 50 partes en peso de ciclohexano en presencia de sec.butil-litio como iniciador, cuya concentración fue invariablemente de 80 partes por millón. A una conversión de 90 a 95%, en la cual la concentración de polímero fue aproximadamente de 15% en peso, en todos los experimentos excepto en el experimento 18 se añadió una mezcla de FEMMA y DEAP ó de FEMMA, DEAP y EA, y se continuó la agitación a 55°C durante 15 minutos más. El polímero resultante se aisló y se analizó seguidamente. Para el significado de las abreviaturas, véase el Ejemplo I.

En el experimento 18, se añadió en primer lugar DEAP, y sólo 15 minutos más tarde se agregó FEMMA.

Los restantes datos y propiedades de los polímeros se presentan en la Tabla D.

20.7.73.

20.7.73.

Tabla D

<u>Experimento Núm.</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
	<u>Propiedades del homopolímero antes de la copulación</u>					
IVL, dl/g	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Mv/Mn	1,48	1,35	1,35	1,25	1,25	1,25
Mz/Mw	1,38	1,41	1,41	1,26	1,26	1,26
	<u>Naturaleza y cantidad de los agentes de copulación</u>					
Copulado con:						
DEAP, Grupo éster/Ii	0,25	0,125	0,125	0,10	0,15	0,15
FEMMA, Grupo éster/Ii	0,25	0,375	0,375	0,30	0,30	0,25
EA, Grupo éster/Ii	0,00	0,000	0,000	0,10	0,05	0,10

415332



20.7.73.

Tabla D (Continuación)

		<u>Propiedades del polímero copulado</u>					
IVI, dl/g		2,8	2,6	2,5	2,8	2,6	2,6
Mooney, 100°C, ML 1+4		83	63	65	82	75	69
Mw/Mn		2,50	2,85	3,02	2,43	2,55	2,29
Mz/Mw		2,13	2,22	2,22	2,20	2,13	2,16
Copulado con:							
DEAF, % peso		60	59	37	-	-	-
DEAF+EA, % peso		-	-	-	54	45	51
PENMA, % peso		10	22	24	13	17	11
=====							

1 25 1

415332



415332



EJEMPLO V

Se llevaron a cabo dos homopolimerizaciones discontinuas de butadieno-1,3 (experimentos 22 y 23), con agitación en un autoclave con sBuLi como iniciador en una mezcla de 50 partes en peso de n-hexano y 50 partes en peso de ciclohexano como disolvente. La concentración de litio fue de 130 partes por millón, y la temperatura de polimerización fue de 75°C. Inmediatamente después de la adición del iniciador se suministró continuamente butadieno a una velocidad constante e igual a la velocidad con que se consumía, de tal manera que la conversión del monómero era prácticamente del 100%. Al cabo de 4 horas de polimerización, la concentración de polímero de la solución de caucho obtenida era de 16.3 en peso, y el polímero activo se copuló exclusivamente con DEAF (experimento 22, para comparación) o con una mezcla de DEAF-BEMTA (experimento 23).

Datos y resultados adicionales se resumen en la Tabla E, la cual contiene también, como experimento comparativo 24, las propiedades correspondientes del producto de un caucho de litio-butadieno comercialmente asequible ("Intene 45 H").

20.7.73.

20.7.73.

Tabla E

Experi- mento Núm.	Naturaleza y canti- dad de los agentes de copulación		Copulado con		Mv/Mn antes de de la copulación	Me/Mv antes des- pués de la copulación	LVL antes de de la copulación			
	Naturale- za	Grupo éster/Li	DEAF , peso	FEMTA , peso						
22	DEAF	0,5	68	0	1,26	2,08	1,20	1,44	1,2	2,1
23	DEAF + FEMTA	0,25+ 0,25	40	22	1,15	5,21	1,11	2,46	1,1	1,9
24	producto comercial		-	-			1,99	1,81		2,0

415332



415332



Los polímeros copulados obtenidos en los experimentos 22 y 23, y el producto comercial "Intene 45 NF" se mezclaron en el mezclador de rodillos de acuerdo con la formulación descrita en el Ejemplo I. La aptitud para soportar las transformaciones se evaluó de acuerdo con una escala en la que 1 denota aptitud deficiente para soportar las transformaciones y 5 denota aptitud excelente para dicho fin. Los resultados se resumen en la Tabla F. Las mezclas obtenidas en la preparación de composiciones se vulcanizaron de la manera descrita en el Ejemplo I, después de lo cual se determinaron cierto número de propiedades de los productos vulcanizados. Estos resultados se muestran también en la Tabla F.

20.7.73.

20.7.75.

Tabla F

Polímero del Experimento Num.	Evaluación de la aptitud para soportar las transformaciones	Propiedades del Vulcanizado		
		Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Módulo del 300 %, kg/cm ²	Alargamiento en la rotura, de lúpke a δ , 23°C
22	2	170	110	590
23	4	170	110	410
24	1	150	90	420

1 29 1

415332

787



415332



EJEMPLO VI

Se polimerizó una solución al 20% en peso de isopreno en una mezcla de amilenos, a 40°C con 0,25 milimoles de sec.butil-litio como iniciador (esta cifra no incluía la cantidad requerida para el barrido). Para una conversión de monómero de 75 a 85%, se copuló el polímero activo añadiendo en primer lugar PDMA-II [poli(metacrilato de dobanilo) con un peso molecular medio de 20000 y 74 grupos éster por molécula; véase el Ejemplo III] y DEAF una hora después. La cantidad añadida de PDMA-II era la correspondiente a 0,50 de grupo éster/Li, y la cantidad de DEAF correspondía a 0,20 de grupo éster/Li. Datos adicionales, y los resultados, se muestran en la Tabla G.

20.7.73.

20.7.73.

Tabla G

	IVL, dl/g	<u>Nº en peso de copulación</u>	Mv/Mn	Mz/Mw
		por fase		
		total		
Antes de la copulación	3,1	-	-	aproximada- mente 1,3
Después de la copula- ción con PDMA	4,0	11	-	aproximada- mente 1,4
Después de la copula- ción con DEAP	4,5	24	35	2,03
				2,01

415332





415332

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 31 de Mayo de 1972, bajo el Nº 7207334, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 12.- Un procedimiento para la preparación de polímeros con una distribución amplia de pesos moleculares a partir de homopolímeros o copolímeros activos de dienos conjugados, obtenidos por polimerización en solución con ayuda de un compuesto de hidrocarbilo-litio, caracterizado por el hecho de que, con una conversión de
15 monómero mayor del 50%, al menos 1,5 de las moléculas de polímero activo se copulan por medio de uno o más compuestos (a), los cuales pueden copular por molécula más
18 de cuatro moléculas del polímero activo y son solubles
20.7.73.

415332



en el medio de polimerización, y al menos 5% de las molé-
culas de polímero activo se copulan por medio de uno o
más compuestos (b), los cuales pueden copular por moléculas
la como máximo cuatro moléculas del polímero activo y
5 son también solubles en el medio de polimerización.

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que un
total de al menos 35% de los átomos de litio que están
unidos a carbono y que están presentes en el polímero ac-
10 tivo antes de la copulación, toman parte en las reaccio-
nes de copulación con los compuestos (a) y (b) juntamen-
te.

3^a. - Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado por el hecho de
15 que al menos 1% y como máximo 30% de los átomos de litio
que están unidos a carbono y están presentes en el polí-
mero activo antes de la copulación, toman parte en la
reacción de copulación con uno o más compuestos (a).

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
20 reivindicación 3^a, caracterizado por el hecho de que en
la copolimerización de butadieno-1,3 y estireno, del 2
al 15% de los átomos de litio que están unidos a carbono
y están presentes en el polímero activo antes de la copu-
lación, toman parte en la reacción de copulación con uno
25 o más compuestos (a).
20.7.73.



415332

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el compuesto (a) es un compuesto que es capaz de copular por molécula más de 20 moléculas del polímero activo.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el compuesto (a) es un homopolímero o copolímero soluble en el medio de polimerización de un éster de hidrocarbilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto (a) es un copolímero de etileno y metacrilato de metilo.

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto (a) es un homopolímero de un éster de ácido metacrílico y un alcohol primario alifático saturado con 12 a 15 átomos de carbono, o un copolímero de una mezcla de dos o más de estos ésteres.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que la cantidad del compuesto o de los compuestos (a) a añadir al polímero activo corresponde a 0,02-0,50 de
20.7.73.

415332



grupo éster por cada átomo de litio que está unido a car
bono y que está presente en el polímero activo antes de
la copulación.

5 10^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por el hecho de que el compuesto (b) es un éster neutro
de un ácido carboxílico como máximo divalente y un alco-
hol monovalente.

10 11^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 10^a, caracterizado por el hecho de que el
compuesto (b) es un éster neutro de un ácido carboxílico
divalente y un alcohol monovalente.

15 12^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual
quiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado
por el hecho de que el compuesto (b) es un nitrilo olefi-
nicamente insaturado en posición alfa-beta.

 13^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 12^a, caracterizado por el hecho de que
el nitrilo es acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

20 14^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por el hecho de que en la homopolimerización o copolime-
rización de butadieno-1,3, la copulación de los políme-
ros activos se inicia únicamente cuando la conversión
25 del monómero es al menos del 80%.

20.7.73.

415332



15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las reacciones de copulación se llevan a cabo entre 25 y 100°C.

5 16ª.- Un procedimiento para la preparación de polímeros con distribución amplia de pesos moleculares.

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

10 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid,

P.A.

20.12.73

MCM