

417368

13



P.- 54.975

K 47 SPA

417368

F.C. 26-6-75

Int. Cl.²: C08F

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS".

(Clase Internacional C08d)

7.9.73

- 1 -

417368



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros sobre la base de un dieno conjugado. La invención además se refiere a polímeros (y copolímeros) así producidos, y a los artículos elaborados a partir de ellos.

5

Aunque estos polímeros, tales como poliisopreno y polibutadieno, tienen generalmente excelentes propiedades, una de sus desventajas es su tendencia a fluir en frío mientras están en el estado no curado. Se ha propuesto reducir la fluidez en frío mediante la adición al polímero activo de pequeñas cantidades de halogenuros insaturados tales como cloropreno, es decir, 2-cloro-1,3-butadieno.

10

Ahora se ha encontrado una cierta clase de halogenuros insaturados los cuales -además de reducir la fluidez en frío- ampliarán la distribución del peso molecular y con ello mejorar la capacidad de los polímeros para ser elaborados.

15

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento el cual comprende la polimerización de un dieno conjugado con o sin otros monómeros polimerizables en un disolvente líquido inerte en presencia de un compuesto de órgano-litio como catalizador para formar un polímero activo, y la adición al polímero activo a una temperatura de desde 15°C a 150°C de 0,001 a 1,5% en peso, basado en el polímero activo, de un monohalogenuro alifático olefínicamente insaturado que tiene por lo menos 3 átomos de carbono y uno

20

25

417368



o más dobles enlaces olefínicos, estando unido el átomo de halógeno a un átomo de carbono enlazado olefínicamente, pero no a un átomo de carbono adyacente a un átomo de carbono enlazado olefínicamente, como agente de copulación de las cadenas del polímero activo.

Dienos conjugados que se pueden polimerizar de acuerdo con la invención, son, por ejemplo, butadieno, isopreno y piperileno. Comonómeros apropiados son, por ejemplo, alfa-metil₁₀estireno, divinilbenceno y, en particular, estireno. La invención es de especial interés en la preparación de elastómeros de polibutadieno, poliisopreno y copolímeros al azar de butadieno y estireno, aunque se puede usar también en la preparación de copolímeros de bloque de, por ejemplo, butadieno y estireno.

Disolventes líquidos inertes apropiados como medio de polimerización en el procedimiento de la invención incluyen, por ejemplo, alcanos tales como hexano y heptano, cicloalcanos tales como ciclohexano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno y xileno, éteres tales como tetrahidrofurano y amidas tales como dimetilformamida. Las concentraciones finales del polímero en el disolvente estarán usualmente en el intervalo de 5 a 40% en peso.

Como catalizadores se pueden usar los compuestos bien conocidos de órgano-litio que incluye etil-litio, sec.-butil-litio y

417368



-bencil-litio. Por regla general se usan en una cantidad de desde 0,001 a 0,5 gramos por 100 gramos de monómero. El peso molecular del polímero activo producido por medio de estos catalizadores depende de la cantidad de catalizador usada para la polimerización. Una medida para el peso molecular del polímero activo es el número límite de viscosidad (NLV). Se prefiere que los números límites de viscosidad para los homo- o copolímeros de butadieno activos, homo- o copolímeros de isopreno activos y homo- o copolímeros de piperileno activos sean de 0,2 a 4,0 dl/g, 0,2 a 10,0 dl/g, y 0,2 a 8 dl/g (medidos en tolueno a 30°C), respectivamente.

Se recomienda que se obtenga una conversión del monómero sustancialmente completa, es decir, una conversión de por lo menos el 50%. Preferiblemente la conversión del monómero es por lo menos del 95%. Cualquier monómero residual puede o bien ser eliminado de la mezcla de reacción antes o bien después de la copulación de las cadenas del polímero activo con el monohalogenuro. El polímero "activo" contiene grupos finales cargados negativamente a través de los cuales se lleva a cabo la polimerización. La solución o dispersión de este polímero es el material de partida para la reacción de copulación.

El monohalogenuro olefínicamente insaturado añadido al polímero activo actúa como un "agente de copulación", uniendo cierto número de cadenas de polímero activo entre sí para

417368

113



5 producir polímeros de peso molecular y distribución del peso molecular incrementados. Ejemplos de agentes de copulación apropiados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen 1-cloro-1-propeno, 2-bromo-1-propeno, 2-cloro-1-buteno, 2-bromo-1-buteno, 1-yodo-1-buteno, 1-cloro-1,3-butadieno, 2-bromo-1-hexeno y 5-cloro-1,5-hexadieno. Los compuestos preferidos son 2-cloro-1-propeno y 1-cloro-1,3-butadieno. Además de estos agentes de copulación, el polímero activo se puede hacer reaccionar con otros agentes de copulación antes de o durante la reacción con el monohalogenuro olefínicamente insaturado. Ejemplos de otros agentes de copulación apropiados son ésteres neutros o ácidos polibásicos, tales como adipato de dietilo, y homo- y copolímeros de ésteres de ácidos acrílicos, tales como el copolímero de eteno y metacrilato de metilo u homopolímeros de metacrilatos de alcoholo solubles en hidrocarburo.

20 El agente de copulación se añade en una cantidad de 0,001 a 1,5% en peso, en particular en una cantidad de 0,005 a 0,8% en peso, basado en el polímero activo. La reacción de copulación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 25°C a 90°C. El disolvente usado en la reacción de polimerización puede ser el mismo que el usado en la reacción de copulación. Se prefiere que sean usados disolventes hidrocarbonados en la reacción de copulación.

25 Después que el polímero se ha tratado con el (los)

417368



agente(s) de copulación y se ha obtenido el grado de copulación requerido (usualmente de 0,1 a 10 horas), el producto polímero se puede coagular por adición de un alcohol u otro agente apropiado y el polímero sólido se puede separar mediante cualesquiera medios convencionales, tales como mediante filtración. Alternativamente, la solución del polímero puede evaporarse súbitamente y/o tratarse con vapor de agua para eliminar el disolvente.

Si se desea, el producto polímero se puede mezclar con aceites de transformación aromáticos o nafténicos los cuales son usualmente añadidos a la solución del polímero antes de la eliminación del disolvente. Otros ingredientes se pueden también añadir, tales como antioxidantes, pigmentos, materiales de carga, azufre, y aceleradores del curado.

Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar adicionalmente la invención, pero no se pretende que la invención se deba limitar a ellos.

Ejemplo I

(a) Se polimerizó butadieno en un autoclave con agitación en una mezcla 50/50 de n-hexano y ciclohexano que contenía 16% en peso de butadieno y 0,012% en peso de sec.-butil-litio, basado en la mezcla de la reacción. La temperatura de polimerización se mantuvo a 55°C. Después de 3 horas la conversión fue mayor del 95%. A una muestra de la solución del polímero se añadió 0,5% en peso, basado en el polímero, de 1,3,5-

417368



5 trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)ben-
ceno como antioxidante, después de lo cual la mezcla del di-
solvente se eliminó mediante arrastre con vapor de agua. El
NLV del polímero fue 1,39 dl/g. La distribución del peso mo-
lecular (DPM, una medida de la capacidad para ser elaborado)
se determinó mediante cromatografía por difusión en un gel co-
mo \bar{M}_w/\bar{M}_n y \bar{M}_z/\bar{M}_w . \bar{M}_w/\bar{M}_n fue 1,14 y \bar{M}_z/\bar{M}_w 1,13. La solución del
10 polímero se copuló a 75°C con 1-cloro-1,3-butadieno a razón de
6 moles de clorobutadieno por 1 átomo de litio. El producto se
elaboró como se describe anteriormente. El NLV del producto fue
2,09 y 2,22 después de 30 y 60 minutos, respectivamente. El \bar{M}_w/\bar{M}_n
 \bar{M}_z/\bar{M}_w fue 1,79, el \bar{M}_z/\bar{M}_w 1,69, después de un tiempo de copulación
de 60 minutos. Tiempos de copulación más largos no cambiaron
significativamente el NLV y la DPM.
15 (b) Con fines de comparación se llevaron a cabo experimentos si-
milares con 2-cloro-1,3-butadieno, y cloruro de vinilo como a-
gentes de copulación. Los valores \bar{M}_z/\bar{M}_w para productos copula-
dos durante 60 minutos fueron solamente 1,3 y 1,2 respectiva-
mente, que indican un aumento mucho menor en DPM (y capacidad
20 para ser elaborado) o ninguno.

Ejemplo II

Sustancialmente como se describe en el Ejemplo I, se
usó 2-cloro-1-propeno como agente de copulación. Las tempera-
turas de polimerización y de copulación fueron ambas de 55°C.
25 Después de 3 horas el NLV del producto copulado fue 1,66, sien-

417368



do el NLV antes de la copulación 1,40.

Ejemplo III

5 Se polimerizaron en un autoclave con agitación butadieno y estireno (proporción de pesos al comienzo 84/16, peso del monómero 800 g) a 75°C en 6000 g de una mezcla 50/50 de n-hexano y ciclohexano. Después de la adición de 0,014% en peso de sec.-butil-litio (basado en la mezcla de la reacción) se añadieron ambos monómeros a la mezcla de polimerización en una proporción de peso de 24:76, es decir, la proporción y la velocidad a las cuales estos monómeros se consumían durante la polimerización. Después de 4 horas la mezcla de polimerización contenía aproximadamente 16% en peso de copolímero, la conversión fue sustancialmente completa. Luego se añadieron 6 moles de 1-cloro-1,3-butadieno por átomo de litio y se continuó la agitación durante otros 15 minutos a 75°C. Seguidamente, se añadió 0,5% en peso (basado en el polímero) de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-benceno y el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor de agua. En 100 partes en peso (p.e.p.) del polímero así obtenido se mezclaron 5 p.e.p. de óxido de cinc, 3 p.e.p. de ácido esteárico, 1,5 p.e.p. de N-(1,3-dimetilbutil)-N'fenil-p-fenilenodiamina, 1,5 p.e.p. de N-N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, 1 p.e.p. de "Sunproof improved" (marca registrada en una mezcla de cera de parafina y antioxidante) 25 5 p.e.p. de "Dutrex" 729 HP (marca registrada de un aceite aro

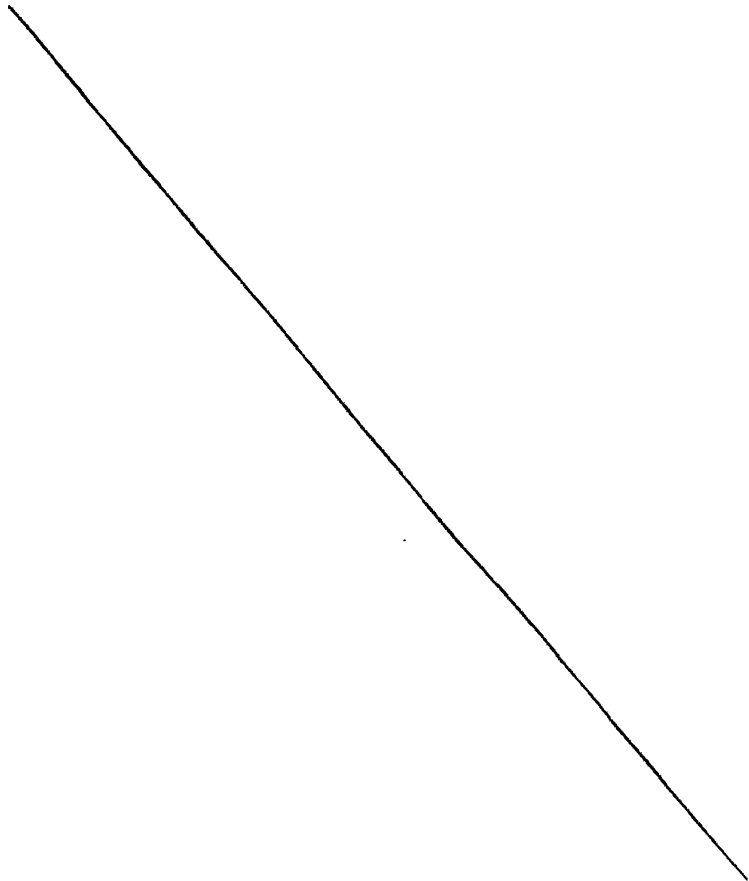
417368



13

mático), 50 p.e.p. de negro de humo ISAF, 2 p.e.p. de azufre y 1 p.e.p. de N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfanamida. La siguiente tabla relaciona las propiedades de las composiciones obtenidas con copolímeros copulados y no copulados, en comparación con una composición basada en S 1500, un copolímero en emulsión de butadieno y estireno.

5



417368



TABLA

	Copolímero no copula- do	Copolímero copulado	S 1500	
5	<u>Antes de la vulcanización</u>			
	NLV, dl/g	1,07	1,65	2,0
	Mooney ML 1+4; 100°C	-	36	47
10	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	0,76	2,1	5,21
	\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,24	2,06	4,35
	Contenido de estireno	23,0	23,0	23,5
	Fluidez en frío, %, ⊗)	100	50	15
	% de copulación	-	68	-
15	<u>Después de la vulcanización</u>			
	Resistencia a la tracción, $\frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$	-	21,6	26,5
	Módulo, 300%, MN/m^2	-	13,7	13,7
	Alargamiento a la rotura %	-	450	500
20	Producción de calor, 38°C	-	35,7	38
	Elasticidad Lüpke, %, 23°C	-	56	46

25 ⊗) medido en una probeta cilíndrica que tiene un diámetro de 19 mm y una altura de 13 mm, a 20°C bajo una carga de 100 g, % de disminución en altura después de 2 días.

417368



De los datos dados en la Tabla se puede apreciar que los copolímeros, copulados de acuerdo con la invención poseen una fluidez en frío y una capacidad para ser elaborados mejoradas, mientras que las propiedades de vulcanizado son usualmente iguales o mejores (producción de calor y elasticidad) que las del copolímero comercial S 1500.

Ejemplo IV

Se polimerizaron en un autoclave con agitación 385 g de estireno en 3000 g de ciclohexano a una temperatura de 50°C mediante la adición de 19,3 mmoles de sec.-butil-litio. Al finalizar la polimerización la solución de poliestiril-litio se transfirió a un segundo autoclave que contenía 615 g de butadieno y 1000 g de isopentano. A una temperatura de 60°C se polimerizó el butadieno con el poliestiril-litio como iniciador dando como resultado un copolímero activo de dos bloques que tiene la configuración poliestireno-polibutadieno-litio.

A una parte de la solución del polímero se añadió 0,3% en peso, basada en el polímero, de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-benceno como antioxidante, después de lo cual se eliminó la mezcla disolvente mediante arrastre con vapor de agua. La distribución del peso molecular (DPM) se caracterizó mediante cromatografía por difusión en un gel y se encontró que era muy estrecha ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05$).

El producto tenía un NLV de 0,62 dl/g. Después de prensar a 150°C el polímero crudo tenía una baja resistencia a la trac-

417368



113

ción a la rotura de $0,27 \text{ MN/m}^2$ y un alargamiento a la rotura de 350%.

5 Otra parte de la solución del polímero se copuló a 60°C con 1-cloro-1,3-butadieno a razón de 6 moles de clorobutadieno por 1 átomo de litio. El producto se elaboró como se describe anteriormente. El producto tenía un NLV de 1,6 dl/g. La cromatografía por difusión en un gel mostró que la DPM se amplió considerablemente, teniendo el 74% en peso del producto un peso molecular de por lo menos el doble que el del polímero no copulado. Después de prensar a 150°C el polímero copulado crudo mostró una resistencia a la tracción a la rotura de 21 MN/m^2 a 1750% de alargamiento. Estas buenas propiedades de tracción en el estado no curado estaban acompañadas por excelentes propiedades de fluidez y capacidad para ser elaborado.

10

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 1 de Agosto de 1972, bajo el No. 35870/72 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

7.9.73

417368



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan 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 1ª.- Un procedimiento para la preparación de polí-
meros sobre la base de un dieno conjugado, que comprende po-
limerizar un dieno conjugado con o sin otros monómeros poli-
merizables en un disolvente líquido inerte en presencia de
un compuesto de órgano-litio como catalizador para formar
un copolímero activo, y añadir al polímero activo a una tem-
peratura de desde 15°C a 150°C de 0,001 a 1,5% en peso, ba-
15 sado en el polímero activo, de un monohalogenuro alifático
olefínicamente insaturado que tiene por lo menos 3 átomos de
carbono y uno o más dobles enlaces olefínicos, estando unido
el átomo de halógeno a un átomo de carbono olefínicamente en-
lazado, pero no a un átomo de carbono adyacente a un átomo de
20 carbono olefínicamente enlazado, como agente de copulación de
cadenas del polímero activo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el cual se homopolimeriza butadieno.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el cual se homopolimeriza isopreno.

7.9.73

417368



4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual se copolimerizan al azar butadieno y estireno.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual se copolimerizan seguidamente estireno y butadieno.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª o 4ª, en el cual el polímero activo tiene un NLV de desde 0,2 a 4,0 dl/g.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el cual el polímero activo tiene un NLV de desde 0,2 a 10,0 dl/g.

15 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la conversión del monómero en la formación del polímero activo es por lo menos el 95%.

9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monohalogenuro insaturado es 1-cloro-1,3-butadieno.

20 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el cual el monohalogenuro insaturado es 2-cloro-1-propeno.

25 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monohalogenuro insaturado se usa en una cantidad de desde 0,005 a 0,8% en peso, basado en el polímero activo.

7.9.73

417368



12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la copulación de las cadenas del polímero activo se lleva a cabo a una temperatura de desde 25°C a 90°C.

5

13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el polímero activo se hace reaccionar con otro agente de copulación antes o durante la reacción con el monohalogenuro insaturado.

10

14ª.- Un procedimiento para la preparación de polímeros.

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

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

Madrid,

P.A.

13 SEP 1973

Fernando de Lizasoain
Por medio de *[Signature]*

[Signature]
7.9.73

IAG/.