

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

|      |                         |          |
|------|-------------------------|----------|
| ⑩ ES | ⑪ NUMERO                | ⑬ AI     |
|      | 21                      |          |
|      | ⑫ FECHA DE PRESENTACION |          |
|      | 22                      | 7-7-1976 |

PATENTE DE INVENCION

|                |         |              |
|----------------|---------|--------------|
| ⑭ PRIORIDADES: | ⑯ FECHA | ⑰ PAIS       |
| ⑮ NUMERO       |         |              |
| 28899/75       | 9-7-75  | Gran Bretaña |

|                       |                               |                                     |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| ⑱ FECHA DE PUBLICIDAD | ⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL | ㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                       | C08L                          |                                     |

|  |
|--|
| ㉒ TITULO DE LA INVENCION   |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UNO O MAS DIENOS CONJUGADOS" |

|   |
|---|
| ㉓ SOLICITANTE (S)   |
| SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 165 SPA) |

|  |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                  |
| Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda |

|  |
|--|
| ㉔ INVENTOR (ES)  |
| Hendrik VAN BALLEGOOIJEN, Frederik Lambertus BINSBERGEN, Jacob RAADSEN y Arie Dirk VREUGDENHIL |

|                |
|----------------|
| ㉕ TITULAR (ES) |
|                |

|   |
|---|
| ㉖ REPRESENTANTE                             |
| DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-63.372) |

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de uno o más dienos conjugados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono por molécula, con o sin un compuesto vinilaromático como comonomero en solución.

5 Los polímeros y copolímeros de los tipos antes mencionados que han sido desarrollados en las últimas décadas, tales como cauchos de polibutadieno, poliisopreno y estireno-butadieno, poseen propiedades físicas valiosas que les hacen adecuados para muchas aplicaciones importantes, en particular como materiales básicos en la fabricación de neumáticos para trabajos pesados de vehículos automóviles.

10 Aun cuando las composiciones en cuestión tienen habitualmente una combinación de propiedades deseables, ciertas características de estos productos - en especial cuando se encuentran en estado sin vulcanizar - no son, con frecuencia, totalmente satisfactorias. Por ejemplo, durante el almacenamiento, empaquetado y/o transporte surgen frecuentemente dificultades como resultado de una resistencia insuficiente a la deformación plástica en frío, mientras que productos con propiedades aceptables de deformación plástica en frío a menudo adolecen de buenas características de aptitud para el tratamiento, y viceversa.

20 Por consiguiente, se han llevado a cabo muchos intentos en épocas anteriores para producir composiciones que muestren un comportamiento mejorado con respecto a las propiedades indicadas.

30 Así pues, los productos con propiedades como el caucho reivindicados en la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº 3.278.644 comprenden homopo-

límeros de butadieno de viscosidades intrínsecas diferentes, por ejemplo entre 0,75 y 3 (principalmente cis) y entre 6 y 20, respectivamente. La Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº 3.281.389 se refiere a mezclas compuestas, por ejemplo, de caucho cis-polibutadieno - con una viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) comprendida entre 35 y 55 - y un polibutadieno lineal líquido que tiene una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 1,2 dl/g. Además, la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos nº 3.242.129 se refiere a mezclas que comprenden un cis-polibutadieno y un polibutadieno líquido terminado en carboxilo.

Según la técnica anterior antes citada, se hace uso de polímeros y/o copolímeros que poseen esencialmente estructuras lineales, mientras que la Memoria Descriptiva del Reino Unido Nº 1.223.079 describe el uso de polímeros que tienen una configuración ramificada. Estos últimos se obtienen llevando a cabo la polimerización en presencia de un iniciador de alcohol-litio y haciendo reaccionar el polímero que resulta, terminado en Li, con un diéster de un alcohol monovalente y un ácido dicarboxílico tal como el adipato de dietilo. Polímeros ramificados han sido conocidos también, ya, según la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº 3.281.383. Estos polímeros se preparan de modo semejante a partir de monómeros seleccionados del grupo de dienos conjugados y compuestos aromáticos sustituidos con vinilo, haciéndose reaccionar después los polímeros resultantes terminados en mono-litio, con compuestos que tienen por lo menos tres lugares reactivos capaces de reaccionar con la unión carbono-litio

del polímero, tales como poliepóxidos, poliisocianatos, poliésteres, polihaluros y semejantes. Los polímeros ramificados de cadena larga así obtenidos pueden mezclarse, además, con otros tipos de polímeros, por ejemplo, con un cis-polibutadieno esencialmente lineal.

Aun cuando, en efecto, se han conseguido ciertas mejoras mediante las composiciones de la técnica anterior antes descritas, se ha continuado trabajando con el objeto de mejorar adicionalmente las propiedades deseadas de las mezclas de polímeros relacionados. Esto ha llevado ahora a un procedimiento para la preparación de composiciones que tienen propiedades excelentes, en especial en lo que respecta tanto al comportamiento frente a la deformación plástica en frío como a la aptitud para el tratamiento.

Esta invención proporciona ahora un procedimiento para la polimerización de uno o más dienos conjugados que tienen 4 o 5 átomos de carbono por molécula, con o sin un compuesto vinilaromático como comonomero en solución, cuyo procedimiento se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo parcialmente en presencia de alcohol-litio como iniciador, seguida por copulación por medio de un agente de copulación para la formación de una porción polimera A, al menos el 60% en peso de la cual ha sido modificado por ramificaciones que comprenden al menos 20 unidades de monómero cada una, y la polimerización se lleva a cabo parcialmente en presencia de un catalizador de Ziegler o un alcohol-litio como iniciador y, si se desea, seguido por copulación por medio de un agente de copulación para la formación de una porción polimera B, después de lo cual se mezcla de 40 a 94% en peso de la porción polimera A con

60 a 6% en peso de la porción polimera B, en donde el iniciador de alcohol-litio, y, si se usa el catalizador de Ziegler se utilizan en una cantidad tal que la mezcla de A y B tiene una viscosidad intrínseca dentro del intervalo de 1,3 a 5 dl/g y la proporción de las viscosidades intrínsecas de A y B asciende a por lo menos 3 y no excede de 50. Las viscosidades intrínsecas se determinan en tolueno a 25°C según la recomendación ISO R 1628.

La porción A, o al menos el 60% en peso de la misma, está constituida por (co)polímeros de tipo ramificado, cuyas ramificaciones contienen por lo menos 20 unidades de monómero cada una, mientras que el resto - si se encuentra presente - está compuesto habitualmente por estructuras esencialmente lineales. Tales polímeros y copolímeros, tanto ramificados como lineales son ya conocidos per se. Derivan preferiblemente de dienos conjugados, tales como butadieno e isopreno, junto facultativamente, con compuestos vinilaromáticos, tales como estireno y divinilbenzeno. La polimerización se lleva a cabo, por regla general, en presencia de un iniciador de alcohol-litio, tal como el sec-butil-litio, y el polímero terminado en litio así obtenido se deja reaccionar después con un agente de copulación capaz de formar las estructuras denominadas "radiales" o "de forma estrellada"; véase, por ejemplo, la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.281.383 y la Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.223.079. Son agentes de copulación adecuados los mencionados en las Memorias Descriptivas de dichas Patentes. Debe apuntarse a este respecto que los poliésteres que proceden de un ácido carboxílico monobásico, tales como los tries-

tearatos y trioleatos de glicerina, que han sido propues-  
tos - entre otros - en la Memoria Descriptiva de la Patente  
de Estados Unidos 3.281.383, no son capaces en absoluto de  
producir los componentes de forma estrellada necesarios  
5 conforme a la invención.

La cantidad de iniciador empleada en la reacción  
de polimerización determinará el peso molecular que ha de  
alcanzarse, lo que habitualmente se expresa en términos  
de viscosidad intrínseca del producto, mientras que la  
10 cantidad de agente de copulación controla el grado de ra-  
mificación que ha de conseguirse. Así pues, proporciones  
relativamente altas de iniciador favorecerán la formación  
de (co)polímeros que tienen pesos moleculares más bajos,  
mientras que con proporciones más pequeñas se obtienen pe-  
15 sos moleculares más altos. Con objeto de conseguir la má-  
xima ramificación, todas las cadenas de polímero que con-  
tienen litio deben reaccionar con el agente de copulación,  
interviniendo todos los lugares reactivos de este último.  
Por consiguiente, éste debe encontrarse presente en canti-  
20 dad suficiente, ya que de otro modo parte de las cadenas  
de polímero no serán capaces de reaccionar con él. Un exceso  
de agente de copulación, por otra parte, favorecerá la  
producción de estructuras lineales a costa de la configu-  
ración estrellada que se desea. Generalmente se obtienen  
25 componentes de la mezcla adecuados (Porción A) cuando la  
cantidad de iniciador empleada está comprendida entre 8  
y 120 meq., en especial entre 16 y 100 meq. de alcohol-  
litio por 100 mol de monómeros, mientras que la cantidad  
de agente de copulación debe estar comprendida preferi-  
30 blemente entre 0,5 y 1,5 equivalentes, en particular en-

tre 0,8 y 1,2 equivalentes por equivalente de litio.

Los (co)polímeros lineales de la porción B pueden ser obtenidos polimerizando los monómeros en cuestión mediante cualquiera de los métodos conocidos. Son ejemplos la polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler, por ejemplo, un cloruro de trialcohol-aluminio o dialcohol-aluminio, y  $TiCl_4$ . Otros catalizadores adecuados incluyen la combinación de un dihaluro de alcohol-aluminio y un haluro de Ni ó Co. Por lo general, sin embargo, se prefiere llevar a cabo la polimerización por medio de un iniciador de alcohol-litio. Este método se emplea preferiblemente también para preparar los (co)polímeros modificados que - según la invención - pueden encontrarse presentes en la porción B. En este último caso, la polimerización debe ser seguida, como es lógico, de reacción del polímero terminado en Li con un agente de copulación, de un modo similar al descrito anteriormente en relación con la porción A. Aquí, asimismo, puede usarse convenientemente adipato de dietilo.

Además de lo que se ha indicado aquí anteriormente con respecto a los componentes de las porciones A y B de las nuevas mezclas de (co)polímeros, es una condición esencial de la presente invención que se cumplan cierto número de requisitos adicionales.

Así pues, con objeto de conseguir los resultados favorables deseados, se ha encontrado necesario que el peso molecular promedio de la porción A sea sustancialmente superior al de la porción B. Expresado en términos de viscosidades intrínsecas, como es costumbre, es un requisito esencial, conforme a la invención, que la proporción de

las viscosidades intrínsecas de las porciones A y B sea por lo menos de 3 y no sea mayor de aproximadamente 50.

El procedimiento de polimerización, con respecto a ambas porciones polímeras A y B, se lleva a cabo preferiblemente partiendo de butadieno y/o isopreno, opcionalmente copolimerizados con un compuesto vinilaromático tal como estireno o divinilbenceno.

Aun cuando los componentes ramificados presentes en la porción A deberán ascender a por lo menos 60% en peso, como se ha mencionado anteriormente, se recomienda usualmente preparar componentes de los cuales al menos el 75% en peso consista en dichas estructuras ramificadas. Se preparan preferiblemente por polimerización de butadieno o isopreno, o por copolimerización de los mismos con estireno, seguido por reacción con el agente de copulación según se ha descrito anteriormente. Los productos resultantes pueden denominarse convenientemente (co)polímeros modificados, por ejemplo copolímeros de estireno-butadieno modificados o polibutadienos modificados. La porción B se prepara preferiblemente de modo que consista solamente, o al menos principalmente, en (co)polímeros lineales.

Alternativamente, puede hacerse que comprenda (co)polímeros modificados del tipo presente en la porción A - pero difiriendo de ellos en peso molecular -, preferiblemente en cantidades no superiores a 80% en peso y, más preferiblemente, no superiores a 40% en peso.

Un requisito importante está relacionado con las cantidades relativas de las porciones A y B para obtener la mezcla deseada. Según el invento, la cantidad de la porción A en la mezcla ha de encontrarse dentro del inter-

valo de 40 a 94% en peso. Dentro de estos límites pueden variar ampliamente las proporciones que se han de emplear. Sin embargo, como norma, se prefiere utilizar cantidades de A que van de 60 a 90% en peso, y en particular de 70 a 85% en peso de la mezcla.

Con respecto a la viscosidad intrínseca (VI) de la mezcla de las porciones A y B, que puede ser considerada como la media de las viscosidades intrínsecas de los respectivos componentes basada en sus pesos relativos en la mezcla, se ha encontrado que esta VI debe estar comprendida entre 1,3 y 5 dl/g. La VI no puede ser demasiado baja, con objeto de evitar un efecto adverso sobre las propiedades del vulcanizado que ha de prepararse a partir de la mezcla. Por otra parte, si la VI es demasiado alta, la mezcla tenderá a ser demasiado viscosa. Son viscosidades intrínsecas muy convenientes, en particular, las comprendidas entre 1,8 y 4 dl/g.

La VI requerida puede obtenerse en principio mezclando porciones polímeras A y B que tengan VI adecuadas en una proporción adecuada, lo que ofrece un gran número de posibilidades. Estas vienen limitadas por los requisitos fijados respecto a la cantidad relativa de A y B presente en la mezcla, como se ha descrito anteriormente. Además, se prefiere que la porción A tenga una VI que vaya de 1,3 a 10 dl/g más preferiblemente de 1,5 a 6 dl/g, mientras que la porción B, según un aspecto preferido de la invención, tiene generalmente una VI que va de 0,1 a 2 dl/g y, más preferiblemente, de 0,2 a 1,5 dl/g.

Las porciones polímeras A y B se mezclan en disolventes tales como ciclohexano, isopentano, n-hexano o

5 semejantes. Preferiblemente, los disolventes aplicados son los usados en la preparación de dichas porciones A y B, por ejemplo, una mezcla de n-hexano y ciclohexano. En lugar de llevar a cabo las reacciones de polimerización por separado, es posible también, por ejemplo, (co)polimerizar el (los) monómero(s) en presencia de un iniciador de alcohol-litio hasta alcanzar la VI deseada para la porción lineal, destruyendo seguidamente parte del (co)polímero vivo, por ejemplo mediante adición de un alcohol tal como el metanol o el alcohol isopropílico; la (co)polimerización del (co)polímero vivo restante se deja que prosiga ulteriormente, añadiéndose un agente de copulación para formar la porción polímera ramificada cuando se ha alcanzado la VI deseada. Según una alternativa interesante, la porción polímera ramificada se prepara primeramente mediante (co)polimerización en presencia de un iniciador de alcohol-litio, seguido por copulación y descomposición de los compuestos organo-líticos si están presentes, del modo habitual; después de lo cual se comienza de nuevo la (co)polimerización una vez añadida una cantidad adicional de iniciador para la preparación de la porción polímera lineal. Esta última, como es lógico, puede someterse también a ramificación parcial o completa mediante la adición de un agente de copulación, seguida por descomposición de los compuestos organo-líticos, si están presentes, del modo habitual.

30 Las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención poseen una excelente aptitud para el tratamiento asociada con una alta resistencia a la deformación plástica en frío.

El comportamiento en el tratamiento de las composiciones se evaluó sometiéndolas en estado sin vulcanizar a un ensayo de molienda bajo condiciones especificadas, descritas más adelante en la Memoria, caracterizándose la aptitud para el tratamiento que resulta por "clasificaciones de mezclador". Con respecto a la influencia de la proporción de VI (es decir la proporción de las viscosidades intrínsecas de las porciones A y B) sobre el comportamiento en el tratamiento, se ha encontrado que proporciones más altas de la VI tienen una influencia favorable sobre los valores de la aptitud para el tratamiento, proporcionando clasificaciones de mezclador más elevadas, y que la ganancia en la clasificación de mezclador es mayor a medida que la VI de la mezcla es más alta y, correspondientemente, la fracción de la porción A es más baja. Para una VI constante de la mezcla parece haber una aptitud para el tratamiento máxima a una proporción de la VI particular. Por ejemplo, para una VI de la mezcla de 2,1 un aumento de la proporción de VI de 6,5 a 8 eleva la clasificación de mezclador desde aproximadamente 10 a 11, mientras que proporciones de VI todavía más altas no aumentan adicionalmente la aptitud para el tratamiento, sino que incluso pueden hacerla disminuir. Pueden obtenerse clasificaciones de mezclador altas, por ejemplo de 13 al menos, con muestras que tienen una VI de la mezcla de 2,55 por lo menos y una proporción de VI mayor de 9.

Dado que estos cauchos crudos se almacenan y transportan por lo general en forma de balas, su resistencia a la deformación plástica en frío es de gran importancia práctica. Un método conveniente para medir esta propie-

dad se indica más adelante en esta Memoria. Se ha establecido que la presencia de estructuras ramificadas tiene una influencia significativa sobre el comportamiento frente a la deformación plástica en frío. Se ha encontrado ahora, además, que una cantidad considerable de estas estructuras ramificadas deben estar situadas en la parte alta de la curva de distribución de pesos moleculares, y que también debe encontrarse presente una fracción de peso molecular bajo con objeto de conseguir el resultado deseado.

Las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención se pueden formular por incorporación de los ingredientes habituales, tales como aceites diluyentes, cargas que pueden ser reforzantes o no, por ejemplo negro de humo, sílice; antioxidantes, agentes antiozono, pigmentos, agentes espumantes y semejantes. La formulación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, en un molino de 2 rodillos o en un mezclador interno. Pueden añadirse agentes de vulcanización, o bien juntamente con los ingredientes antes citados, o en una etapa posterior antes de llevar a cabo el curado, dejándose entonces que tenga lugar la vulcanización a la temperatura apropiada, por ejemplo a unos 140-150°C durante aproximadamente 20 a 25 minutos.

Los productos finales tienen muchas aplicaciones útiles. Son ejemplos entre otros: neumáticos de vehículos, suelas de zapato, cintas transportadoras, mangueras y artículos domésticos diversos, juguetes y semejantes.

#### EJEMPLO 1

Mezclas de polímeros a base de butadieno

a. Preparación de la porción A de las mezclas

En relación con estas preparaciones puede hacerse referencia a la Memoria Descriptiva del Reino Unido 1.223.079.

5 Una mezcla secada cuidadosamente (1700 ml) que contenía partes iguales en peso de n-hexano y ciclohexano, se cargó a un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitador y con válvulas de entrada y salida, y provisto de dobles paredes entre las que se hacía circular  
10 un líquido para mantener la temperatura del reactor en 50°C aproximadamente. A esta temperatura se añadieron 150 ml (1,81 moles) de butadieno, después de lo cual se eliminaron las impurezas accidentales presentes en la mezcla mediante adición de 0,25 a 1 ml de solución 0,1 M de sec-  
15 -butil-litio en ciclohexano hasta que se apreció una pequeña elevación de la temperatura. Seguidamente, se añadió la cantidad apropiada de la misma solución de sec-butil-litio, necesaria para obtener el grado de polimerización deseado. Habitualmente se consiguió una conversión  
20 del 99% entre 2,5 y 4 horas, como se puso de manifiesto mediante análisis por CGL de muestras tomadas en el curso de la polimerización.

Luego se añadió la cantidad estequiométrica de adipato de dietilo (1 mol por 4 moles de polímero mono-lí-  
25 tico) necesaria para copular las cadenas de polímero vivo y obtener moléculas ramificadas en "cuatro estrellas". Después de un tiempo de reacción de 0,5 horas, se vació el contenido del reactor en un recipiente de 3 litros que contenía 1,2 g de IONOX 330 disueltos en partes iguales  
30 en peso de tolueno y metanol, seguido de agitación vigorosa.

-sa.

El análisis por cromatografía de penetración de gel del polímero obtenido indicó una eficacia de copulación del 75-80%, siendo el resto del producto polímero, polímero lineal sin copular.

b. Preparación de la porción B de las mezclas

El método de preparación de los polímeros lineales fue análogo al de la porción A (anterior), con la excepción de que se omitió la operación de copulación.

Sin embargo, cuando se deseó preparar un producto ramificado, como en el caso de las muestras 5 y 23 (véase Tabla 1), se dejó que los polímeros lineales de peso molecular relativamente bajo se copularan con la cantidad requerida de adipato de dietilo.

c. Mezcla de las porciones A y B

Las porciones A y B fueron mezcladas combinando las cantidades apropiadas de las soluciones en las que habían sido obtenidas. La solución resultante se libró del disolvente o disolventes mediante arrastre con vapor de agua. Las mezclas de caucho crudo fueron obtenidas de este modo en forma de grumos de elastómero, que finalmente fueron desecados en una corriente de aire a 90°C durante 1,5 horas.

Según un procedimiento alternativo, las soluciones originales fueron tratadas por separado, y los grumos de elastómero resultantes obtenidos de las soluciones respectivas, fueron mezclados después en un mezclador interno durante 8 minutos.

Mezclas de caucho crudo

Las propiedades de mezclas de caucho crudo obtenidas a

partir de una diversidad de polímeros lineales y ramificados a base de butadieno, se indican en la Tabla 1.

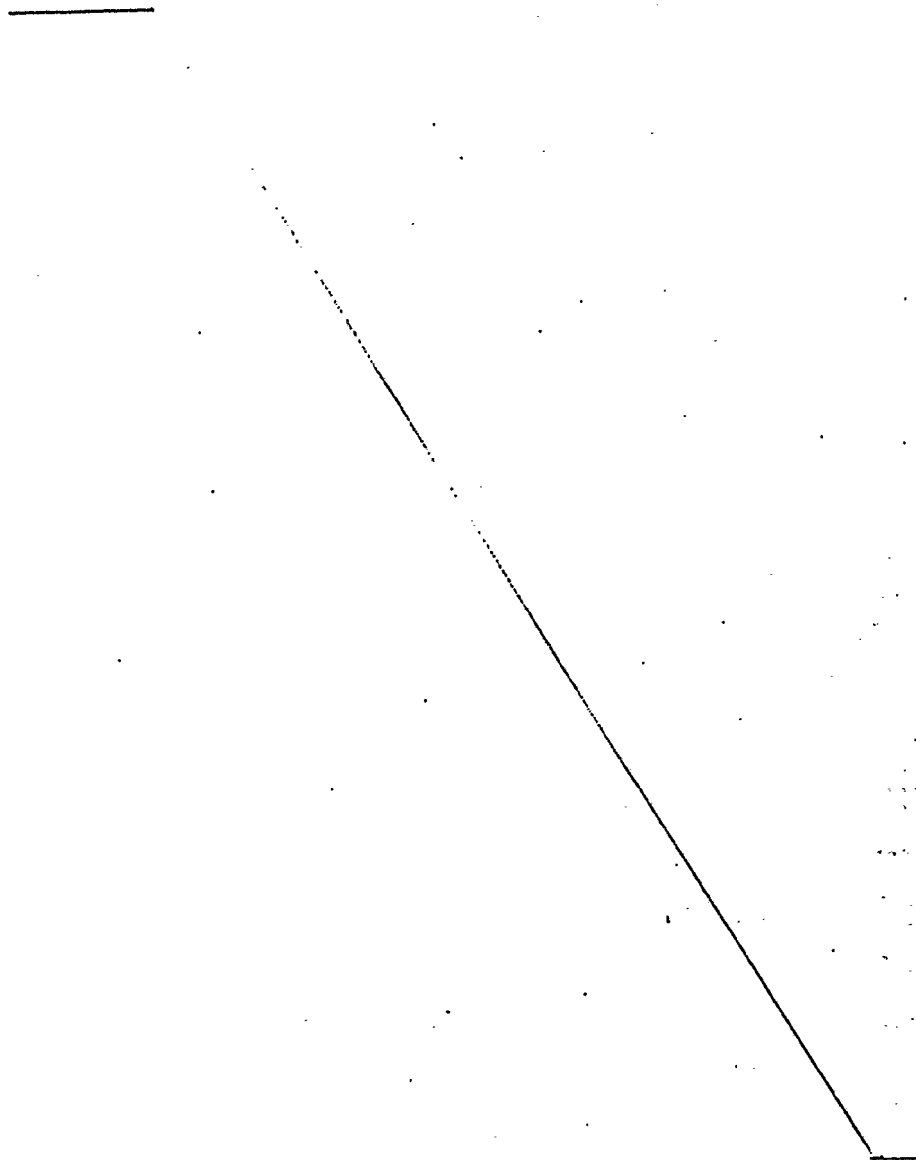


TABLA 1  
Mezcla A + B

| Muestra<br>nº. | Porción A |      | Porción B |      | Contenido de A%p | Proporción de las VI |      | VI<br>dl/g | Mooney,<br>100°C<br>ML 1 + 4 | Resistencia a la deformación plástica en frío.<br>% | Clasificación de mezclador |
|----------------|-----------|------|-----------|------|------------------|----------------------|------|------------|------------------------------|---|----------------------------|
|                | VI        | dl/g | VI        | dl/g |                  | A/B                  | dl/g |            |                              |   |                            |
| 11             | 2,31      | 0,43 | 800       | 5,45 | 1,95             | 30                   | 58   | 12         |                              |   |                            |
| 2              | 2,44      | 0,33 | 80        | 7,4  | 2,01             | 30                   | 62   | 12         |                              |   |                            |
| 3              | 2,44      | 0,20 | 80        | 12,2 | 2,06             | 35                   | 75   | 11         |                              |   |                            |
| 4              | 2,72      | 0,45 | 80        | 6,0  | 2,31             | 43                   | 90   | 12         |                              |   |                            |
| 5              | 2,40      | 0,53 | 80        | 4,5  | 2,07             | 40                   | 66   | 11         |                              |   |                            |
| 6              | 3,02      | 0,49 | 74        | 6,2  | 2,27             | 44                   | 83   | 13         |                              |   |                            |
| 7              | 3,18      | 0,45 | 70        | 7,1  | 2,37             | 40                   | 79   | 13         |                              |   |                            |
| 8              | 3,30      | 0,45 | 60        | 7,3  | 2,24             | 30                   | 79   | 16         |                              |   |                            |
| 9              | 5,25      | 0,79 | 46        | 6,6  | 2,90             | 28                   | 67   | 14         |                              |   |                            |
| 10             | 3,23      | 0,49 | 60        | 6,6  | 2,22             | 30                   | 88   | 15         |                              |   |                            |
| 11             | 3,66      | 0,64 | 60        | 5,7  | 2,54             | 36                   | 83   | 13         |                              |   |                            |
| 12             | 3,99      | 0,68 | 60        | 5,9  | 2,71             | 41                   | 75   | 11         |                              |   |                            |

1)

TABLA 1 (continuación)

| Muestra                       | Porción A |      | Porción B |      | Mezcla A + B     |                          |         | Resistencia a la deformación plástica en frío % | Clasificación de mezclador |
|-------------------------------|-----------|------|-----------|------|------------------|--------------------------|---------|---|----------------------------|
|                               | VI        | dl/g | VI        | dl/g | Contenido de A%P | Proporción de las VI A/B | VI dl/g |   |                            |
| 13                            | 4,76      |      | 0,83      |      | 40               | 5,7                      | 2,42    | 18  | 14                         |
| 14                            | 4,12      |      | 0,45      |      | 60               | 9,2                      | 2,72    | 36  | 15                         |
| 15                            | 4,76      |      | 0,49      |      | 50               | 9,7                      | 2,70    | 28  | 15                         |
| 16                            | 5,99      |      | 0,21      |      | 50               | 28,5                     | 3,02    | 28  | 15                         |
| 17                            | 1,58      |      | 0,49      |      | 94               | 3,2                      | 1,51    | 30  | 11                         |
| 18                            | 4,46      |      | 1,48      |      | 50               | 3,0                      | 2,98    | 25  | 10                         |
| 19                            | 2,45      |      | 0,35      |      | 70               | 7,0                      | 1,82    | 31  | 11                         |
| 20                            | 2,55      |      | 0,37      |      | 85               | 6,9                      | 2,22    | 49  | 11                         |
| <u>Sólo para comparación:</u> |           |      |           |      |                  |                          |         |   |                            |
| 21                            | 1,36      |      | 4,71      |      | 80               | 0,29                     | 1,98    | 41  | 10                         |
| 22                            | 1,20      |      | 5,66      |      | 80               | 0,21                     | 2,07    | 39  | 9                          |
| 23                            | 2,10      |      | 0,99      | 1)   | 80               | 2,4                      | 2,08    | 52  | 7                          |

TABLA 1 (continuación)

| Muestra        | Porción A |      | Porción B |      | Mezcla A + B     |                      |         |                        | Clasificación de mezclador |   |
|----------------|-----------|------|-----------|------|------------------|----------------------|---------|------------------------|----------------------------|---|
|                | VI        | dl/g | VI        | dl/g | Contenido de A%p | Proporción de las VI | VI dl/g | Mooney, 100°C ML 1 + 4 |                            | Resistencia a la deformación plástica en frío % |
| 24             | 2,75      | 2    | 0,51      |      | 80               | 5,4                  | 2,25    | 56                     | 16                         | ≤ 4   |
| 25             | 1,95      |      | -         |      | -                | -                    | -       | 46                     | 59                         | 9   |
| "INTENE 35 NF" | -         |      | 2,1       |      | -                | -                    | -       | 33                     | 17                         | 7   |

Sólo para comparación:

1) Principalmente ramificado (75%)

2) Lineal.

La comparación de las propiedades de las muestras 1, 2 y 3, pone de manifiesto la influencia benéfica del aumento de las proporciones de las VI (A/B) sobre la resistencia a la deformación plástica en frío. Este efecto es particularmente notable cuando estas muestras se comparan con las muestras 21 y 22 (no reivindicadas) que tienen proporciones de las VI por debajo de las que se consideran esenciales según la presente invención. En estos últimos casos, los pesos moleculares de la porción A ramificada son incluso inferiores a los de la porción lineal B. Una mejora sustancial adicional de la resistencia a la deformación plástica en frío se consigue, además, aumentando la VI de la mezcla, como se pone de manifiesto, por ejemplo, comparando la muestra 4 con la muestra 2.

Se obtienen también resultados satisfactorios en lo que respecta a la aptitud para el tratamiento y a la deformación plástica en frío, cuando la porción B está constituida por compuestos ramificados juntamente con los polímeros lineales (muestra 5). Aquí, también ha mostrado ser importante la proporción de las VI (A/B), como puede ponerse de manifiesto por comparación con la muestra 23 (no reivindicada), donde la clasificación de mezclador es demasiado baja.

La influencia de diferentes relaciones de mezcla, por ejemplo, una disminución del contenido de la porción ramificada A sobre las propiedades de la mezcla, es puesta de manifiesto por las muestras, 6, 7, 8 y 9 por ejemplo, en comparación con la muestra 4. Las muestras 10, 11 y 12 ponen de manifiesto, además, la influencia de un aumento de la VI de la mezcla. Que puede conseguirse una resisten-

cia satisfactoria a la deformación plástica en frío junto con una buena aptitud para el tratamiento (clasificación de mezclador alta), incluso a una viscosidad Mooney relativamente baja, se indica por la muestra 13.

5                    Además de las muestras comparativas ya mencionadas antes (muestras 21, 22 y 23), se llama la atención sobre los resultados inferiores obtenidos cuando ambas porciones A y B están constituidas solamente por componentes lineales (muestra 24) o cuando sólo una porción ramificada (muestra 25) o sólo una porción lineal, se encuentra presente, siendo puesto de ejemplo este último caso por una muestra de "INTENE" 35 NF (International Synthetic Rubber Cy.), disponible comercialmente.

10                    Viscosidad Mooney

15                    Las viscosidades Mooney fueron medidas según el método ASTM D- 1646. La temperatura era de 100°C, y se usó el rotor grande. Las muestras fueron precalentadas durante un minuto y se sometieron a esfuerzos de cizalla durante cuatro minutos.

20                    Resistencia a la deformación plástica en frío

25                    Para medir la resistencia a la deformación plástica en frío, se usó una muestra cilíndrica para ensayo, que había sido obtenida mediante moldeo por compresión del caucho crudo en examen. La muestra, que tenía un diámetro de 1,9 cm y una altura de 2,1 cm ( $H_0$ ) se introdujo entre dos placas paralelas movibles de 5,0 cm de diámetro, y se colocó una carga tipo de 100 g sobre la placa superior. Después de haber sido sometida a la presión de la carga durante 7 días a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), se midió la altura de la muestra otra vez

30

( $H_t$ ), habiéndose retirado primeramente la carga de compresión. La resistencia a la deformación plástica en frío se expresó registrando la altura restante, como tanto por ciento de la altura primitiva ( $H_t/H_0 \times 100\%$ ). La presión de la carga de 100 g en este ensayo corresponde aproximadamente a la ejercida por el peso de 3 balas de caucho.

La resistencia a la deformación plástica en frío de las mezclas sin vulcanizar de la invención debe satisfacer una especificación de un valor mínimo de 55 por lo menos. Preferiblemente, sin embargo, se fija en un valor de 65 por lo menos, y en particular de 75.

#### Aptitud para el tratamiento.

La aptitud para el tratamiento de las mezclas de (co)polímeros sin curar, se evaluó por medio de un ensayo de clasificación de mezclador. Los experimentos de molienda fueron efectuados en un pequeño molino Schwabenthan de dos rodillos, siendo las características las siguientes:

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| Diámetro de los rodillos            | 8 cm      |
| Longitud total                      | 20 cm     |
| Longitud efectiva                   | 14 cm     |
| Velocidad del rodillo frontal       | 18,5 rpm  |
| Velocidad del rodillo posterior     | 21,0 rpm  |
| Proporción de engranaje             | 1 : 1,135 |
| Carga del caucho                    | 40 g      |
| Ajuste de la separación de rodillos | 0,05 cm   |

La evaluación de las mezclas de (co)polímeros se llevó a cabo poniendo en forma de banca las muestras de caucho en el molino, a 40°C para los cauchos de butadieno, y a 50°C para los cauchos de estireno-butadieno.

Se asignaron clasificaciones de resultados con

respecto al comportamiento en 4 categorías principales diferentes, y se usó un sistema de clasificación de cuatro dígitos, en el cual 4 representa mejor resultado y 1 el peor en cada categoría. La expresión "clasificación de mezclador" tal y como se usa en esta Solicitud de Patente es la suma de las clasificaciones logradas en las cuatro categorías juntamente.

5

Categorías de clasificación:

|    |   | <u>Dígito</u> |
|----|---|---------------|
|    | I Aspecto de la banda   |               |
| 10 | Perforación grande  | 1             |
|    | Ligera perforación, sin desgarramiento  | 2             |
|    | Banda sin romper, superficie ondulada   | 3             |
|    | Perfectamente uniforme  | 4             |
|    | II <u>Aspecto en el banco</u>   |               |
| 15 | Seca y desmenuzable   | 1             |
|    | Desorden grande la banda, partículas de caucho desmenuzables, sueltas           | 2             |
|    | Plegado, tendencia a desprenderse del rodillo justamente en el frente del banco | 3             |
| 20 | Laminación uniforme, en algún caso plegado                                      | 4             |
|    | III <u>Aspecto de la orilla de la banda</u>                                     |               |
|    | Muchos desgarrones grandes desde la orilla muy desgastada                       | 1             |
| 25 | Orilla muy desgastada, ligero desgarramiento                                    | 2             |
|    | Sin romper pero desgastada  | 3             |
|    | Orilla uniforme con bordes definidos  | 4             |
|    | IV <u>Tendencia a la formación de bolsas</u>                                    |               |
| 30 | Formación de bolsas grande, banda de caucho completamente libre del rodillo     | 1             |

|   |   |   |
|---|---|---|
|   | Más de la mitad aproximadamente de la banda se desprende del rodillo              | 2 |
|   | Ligera formación de bolsas, al menos 3/4 partes de la banda se adhiere al rodillo | 3 |
| 5 | No hay en absoluto formación de bolsas  | 4 |

Las clasificaciones de mezclador finales, es decir la suma de los dígitos obtenida por observadores independientes no se diferencian, por regla general, en más de un dígito.

10 Conforme al procedimiento anterior de evaluación, la aptitud para el tratamiento óptima de una composición se expresa por una clasificación de mezclador de 16. Sin embargo, por regla general, pueden obtenerse resultados muy satisfactorios incluso con mezclas que tienen una clasificación de mezclador de sólo aproximadamente 10. Una especificación numérica conveniente para la clasificación de mezclador es, por consiguiente, una clasificación de 10 por lo menos y preferiblemente de 12 por lo menos.

#### Vulcanizados

20 Fueron ensayadas las propiedades de las piezas vulcanizadas después de tratar algunas de las mezclas en un molino de 2 rodillos Troester a aproximadamente 40°C, usando la siguiente receta:

|    |                           |              |
|----|---------------------------|--------------|
|    | Mezcla de (co)polímeros   | 100 p.p.e.r. |
| 25 | Oxido de zinc             | 5 "          |
|    | Acido esteárico           | 3 "          |
|    | Santoflex 13              | 1,5 "        |
|    | Santoflex 77              | 1,5 "        |
|    | Protección solar mejorada | 1 "          |
| 30 | Dut ex 729 HP             | 5 "          |

|            |             |
|------------|-------------|
| Negro ISAF | 50 p.p.e.r. |
| Azufre     | 1,5 "       |
| Santocure  | 0,8 "       |

5 Los tiempos de curado óptimo (TCO) de los compuestos fueron determinados por medio de un medidor de curado (Reómetro Monsanto). A 145°C el TCO ascendía invariablemente a 20 <sup>±</sup> 2 minutos. Por consiguiente, los compuestos fueron vulcanizados en forma de planchas en una prensa a 145°C durante 20 minutos.

10 Las propiedades de tracción de los vulcanizados fueron ensayadas según el método ASTM D-412 a una temperatura de 20°C y a 65% de humedad, usando muestras con extremos de mayor sección que el centro cortadas con el Troquel C de las planchas vulcanizadas.

15 Las piezas vulcanizadas a base de las mezclas de polímeros 4 y 8 tenían las siguientes propiedades:

| Propiedades                                       | Pieza vulcanizada      |                        |
|---|------------------------|------------------------|
|   | <u>de la muestra 4</u> | <u>de la muestra 8</u> |
| Resistencia a la tracción<br>(MN/m <sup>2</sup> ) | 18,1                   | 16,2                   |
| Alargamiento a la rotura (%)                      | 436                    | 550                    |
| Dureza (Shore A)                                  | 56                     | 52                     |

### EJEMPLO 2

25 Mezclas de copolímeros de butadieno y estireno

#### a. Preparación de la porción A de la mezcla

Con respecto a estas preparaciones puede hacerse referencia a la Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido N° 1.283.327

30 Se añadieron "cantidades iniciales" (véase a

continuación) de estireno y butadieno a 6 Kg de una mezcla cuidadosamente desecada que contenía partes iguales en peso de n-hexano y ciclohexano en un reactor de acero de 9 litros calentado a 75°C. Las impurezas accidentales existentes en esta mezcla fueron eliminadas mediante adición de 1 a 4 ml de una solución 0,1 M de sec-butil-litio en ciclohexano, hasta que se notó un pequeño aumento de temperatura. Seguidamente, se añadió la cantidad apropiada de la misma solución de sec-butil-litio necesaria para obtener el grado deseado de polimerización en la producción de 1 Kg de polímero. Esto fue seguido inmediatamente por el comienzo de la alimentación simultánea y continua de estireno a la velocidad de 1,00 g por minuto y de butadieno a la velocidad de 3,16 g por minuto. Dichas velocidades son necesarias para producir un copolímero al azar de estireno-butadieno con un contenido de estireno de 24% en peso y para mantener una concentración de monómeros en el reactor aproximadamente constante.

La cantidad inicial de estireno, E, se calculó del siguiente modo:

$$E = \frac{l}{k_s \times c_e} \times \frac{dE}{dt}$$

en donde  $k_s$  = constante de la velocidad de reacción del estireno =  $5,7 \times 10^{-4}$  ppm-l. min<sup>-1</sup>, y  $c_e$  = concentración eficaz del catalizador determinada por el sec-butil-litio añadido después de la eliminación de las impurezas (en ppm);  $dE/dt$  = velocidad de alimentación del estireno, en el caso anterior 1,00 g por minuto.

La cantidad inicial de butadieno se calculó del siguiente modo:

$$B = \frac{16}{84} \times E$$

5

en donde 16/84 es la relación de monómeros necesaria para obtener un copolímero que contenga 24% en peso de estireno unido, bajo las condiciones prevaletientes.

10

Después de 4 horas de polimerización se detuvo la alimentación de los monómeros e inmediatamente se añadió la cantidad requerida estequiométricamente de adipato de dietilo al objeto de copular las cadenas de polímero vivo formando moléculas ramificadas en "cuatro estrellas". Después de un tiempo de reacción de 20 minutos se vertió el contenido del reactor en un recipiente de 12 litros que contenía 6 g de "IONOX" 330 disueltos en 1 litro de partes iguales en peso de tolueno y metanol, seguido de agitación a fondo.

15

20

El análisis por cromatografía de penetración de gel del copolímero obtenido, indicó una eficacia de copulación de 75-80%, siendo el resto del producto polímero copolímero lineal sin copular.

b. Preparación de la porción B de la mezcla

25

La preparación se llevó a cabo de un modo análogo al descrito en el Ejemplo 1 (en b.) para la preparación del correspondiente polímero lineal a base de butadieno solo.

c. Mezclado de las porciones A y B

30

La operación de mezclado se llevó a cabo del mismo modo que el mezclado de las porciones correspondientes de los polímeros de butadieno descritos en el Ejemplo

1 (en c).

Mezclas de caucho crudo

Las propiedades de las mezclas de caucho crudo obtenidas de una diversidad de copolímeros lineales y ramificados de butadieno y estireno que contenían 24% en peso de estireno, se indican en la Tabla 2.

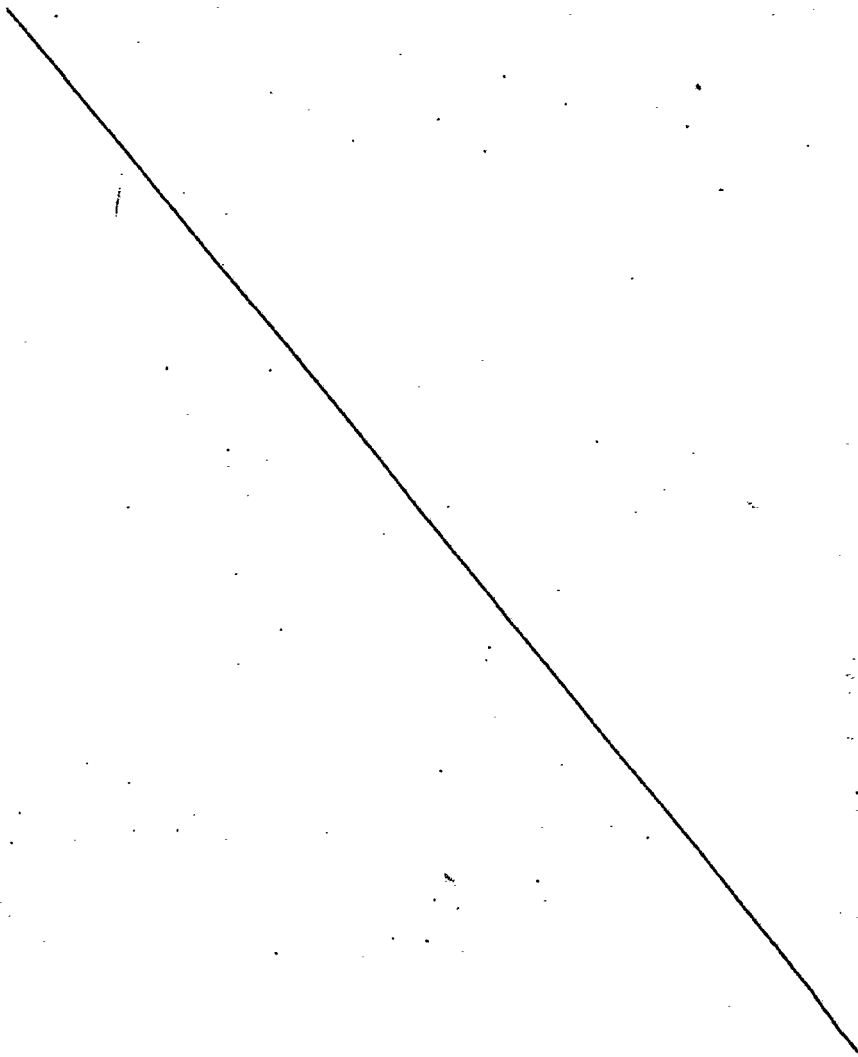


TABLA 2

| Muestra<br>nº.                | Porción |      | Porción              |                         | Mezcla A + B |                 | Resistencia<br>a la defor-<br>mación plás-<br>tica en frío,<br>% | Clasificación<br>de mezclador |  |
|-------------------------------|---------|------|----------------------|-------------------------|--------------|-----------------|--|-------------------------------|--|
|                               | A       | B    | VI                   | VI                      | VI           | Mooney,<br>100g |  |                               |  |
|                               | dl/g    | dl/g | Contenido<br>de A,%p | Proporción<br>de las VI | VI           | ML 1 + 4        |  |                               |  |
| 1                             | 2,10    | 0,39 | 80                   | 5,4                     | 1,76         | 31              | 60   | 12                            |  |
| 2                             | 2,27    | 0,18 | 80                   | 12,6                    | 1,85         | 33              | 78   | 12                            |  |
| 3                             | 2,75    | 0,42 | 73                   | 6,5                     | 2,12         | 44              | 82   | 13                            |  |
| 4                             | 2,62    | 0,36 | 65                   | 7,3                     | 1,83         | 50              | 76   | 11                            |  |
| 5                             | 5,02    | 0,61 | 45                   | 8,2                     | 2,59         | 28              | 69   | 15                            |  |
| 6                             | 3,76    | 0,40 | 60                   | 9,4                     | 2,42         | 37              | 88   | 16                            |  |
| <u>Sólo para comparación:</u> |         |      |                      |                         |              |                 |  |                               |  |
| 7                             | 1,77    | -    | -                    | -                       | -            | 47              | 58   | 9                             |  |
| 8                             | 2,17    | 0,89 | 80                   | 2,4                     | 1,91         | 52              | 73   | 8                             |  |
| 9                             | 2,52    | 0,42 | 80                   | 6,0                     | 2,10         | 55              | 20   | 4                             |  |

1) 50% en peso ramificado, 50% en peso lineal

2) lineal

Los resultados indicados en la Tabla 2 muestra que los efectos conseguidos en el caso de las muestras de caucho de estireno-butadieno 1 a 6 mediante variación de parámetros esenciales de la invención, tales como la proporción de las VI, las VI de la mezcla, la proporción en peso de las porciones A y B y la estructura de los componentes, son semejantes a los obtenidos con los cauchos crudos a base de butadieno solo. Esto se aplica también a las muestras comparativas (no reivindicadas) que no satisfacen los requisitos mínimos de la presente invención.

#### REIVINDICACIONES

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:

1ª.-, Un procedimiento para la polimerización de uno o más dienos conjugados que tienen 4 o 5 átomos de carbono por molécula, con o sin un compuesto vinilaromático como comonomero en solución, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo parcialmente en presencia de alcoholítico como iniciador, seguida por copulación por medio de un agente de copulación para la formación de una porción polímera A, al menos el 60% en peso de la cual ha sido modificado por ramificaciones que comprenden al menos 20 unidades de monómero cada una, y la polimerización se lleva a

5 cabo parcialmente en presencia de un catalizador de Ziegler o un alcohol-litio como iniciador y, si se desea, seguido por copulación por medio de un agente de copulación para la formación de una porción polímera B, después de lo cual se mezcla de 40 a 94% en peso de la porción polímera A con 60 a 6% en peso de la porción polímera B, en donde el iniciador de alcohol-litio, y, si se usa el catalizador de Ziegler se utilizan en una cantidad tal que la mezcla de A y B tiene una viscosidad intrínseca dentro del intervalo de 1,3 a 5, dl/g y la proporción de las viscosidades intrínsecas de A y B asciende a por lo menos 3 y no excede de 50.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se inicia a partir de butadieno y/o isopreno.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copolimerizan uno o más dienos conjugados con estireno o divinilbenceno.

20 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque al menos el 75% en peso de la porción polímera A ha sido modificado mediante ramificaciones que comprenden al menos 20 unidades de monómero cada una.

25 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la porción polímera B tiene una estructura lineal.

30 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque no más del 80% en peso de la porción polímera B ha sido modificado mediante ramificaciones que comprenden al menos 20 unidades

de monómero cada una.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque no más del 40% en peso de la porción polímera B ha sido modificado mediante ramificaciones que comprenden al menos 20 unidades de monómero cada una.

8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque de 60 a 90% en peso de la porción polímera A se mezcla con 40 a 10% en peso de la porción polímera B.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque de 70 a 85% en peso de la porción polímera A se mezcla con 30 a 15% en peso de la porción polímera B.

15 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la mezcla de las porciones polímeras A y B está dentro de un intervalo que va de 1,8 a 4 dl/g.

20 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la porción polímera A está dentro del intervalo que va de 1,3 a 10 dl/g.

25 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la porción polímera A está dentro del intervalo que va de 1,5 a 6 dl/g.

13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la porción polímera B está dentro del intervalo que va de 0,1 a 2 dl/g.

30 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación

13ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la porción polímera B está dentro del intervalo que va de 0,2 a 1,5 dl/g.

5 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque la proporción de las viscosidades intrínsecas de las porciones polímeras A y B está dentro del intervalo que va de 4 a 20.

10 16.- procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque la proporción de las viscosidades intrínsecas de las porciones polímeras A y B está dentro del intervalo que va de 6 a 12.

15 17ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque el monómero o monómeros se polimerizan en presencia de un iniciador de alcohol-litio hasta que se ha alcanzado la viscosidad intrínseca deseada para la porción polímera lineal, seguida por la destrucción de parte del (co)polímero vivo, después de lo cual se deja que prosiga la (co)polimerización del (co)polímero vivo restante, añadiéndose un agente de copulación para formar la porción polímera ramificada cuando se ha alcanzado la viscosidad intrínseca deseada.

20

25 18ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque la porción polímera ramificada se prepara por (co)polimerización en presencia de un iniciador de alcohol-litio, seguida por copulación y descomposición de los compuestos organo-líticos, si están presentes, después de lo cual se inicia otra vez la (co)polimerización después de añadir una cantidad

30 adicional de iniciador para la preparación de la porción

polímera lineal.

5 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque la porción polímera lineal se somete subsiguientemente a una ramificación parcial o completa mediante la adición de un agente de copulación, seguida por descomposición de los compuestos organo-lífticos, si están presentes.

10 20ª.- Un procedimiento para la polimerización de uno o más dienos conjugados.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16. JUL. 1977

P. A.

Fernando de Elzaburo

Per Poder.

