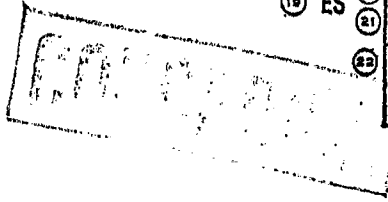




ESPAÑA



19 ES	21	NUMERO	46436	20 A1
22	FECHA DE PRESENTACION			
7	22 NOV. 1977			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 53 144.2	23 de Noviembre de 1976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIBUTADIENO MODIFICADO CON MERCAPTANOS		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Josef Witte, Günter Marwede, Herbert Bartl		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

UNE A-4 MOD. 3108

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

Ya es conocido que los mercaptanos se pueden adicionar a los polimeros de butadieno. También es conocido que esta adición transcurre en los enlaces dobles 1,2 considerablemente más rápida que en los enlaces dobles 1,4 del polibutadieno.

5 Como en estas reacciones se presentan considerables dificultades, por ejemplo en la distribución del peso molecular debido a reacciones de reacción incontraladas ó por una amplia disociación y por molestias por olor debido a una reacción incompleta, tales polimeros modificados por mercaptano no se han podido imponer en la industria.

10 Por otra parte existe un gran interés industrial en polibutadieno modificado polarmente, por ejemplo, para su empleo en mezclas de caucho que contengan ácido silícico. Los elastómeros de hidrocarburo puros, tales como polibutadieno, poliisopreno o SBR tienen muy mala compatibilidad con los ácidos silícicos altamente activos y dan unos vulcanizados con propiedades insuficientes. Se ha intentado resolver este problema mediante el empleo de agentes auxiliares para la elaboración. La adición de, por ejemplo, mercaptosilanos, como agente auxiliar de la elaboración, si bien mejora la compatibilidad del polibutadieno con el ácido silícico, estos compuestos muy costosos se han de emplear, sin embargo, en cantidades de un 10 % y más referido al caucho. De esta manera estas dificultades no se resuelven ni económica ni industrialmente.

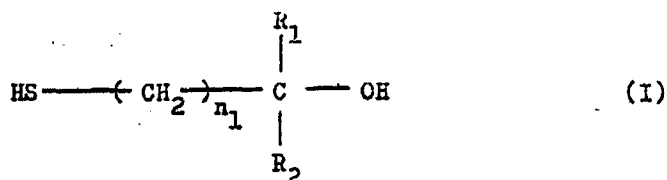
25 La adición de tioglicol a polibutadieno de estrecha distribución del peso molecular con una proporción de enlaces dobles 1,2 de un 6 - 12 % se ha descrito en la publicación alemana DOS 1 816 394, la adición de mercaptoaminas en la publicación alemana DOS 1 910 177. En ambos casos se ha de efectuar la adición preferentemente en los enlaces dobles 1,4 del polibutadieno. Las reacciones allí descritas
30 transcurren en forma incompleta, por lo que debido a las molestias por

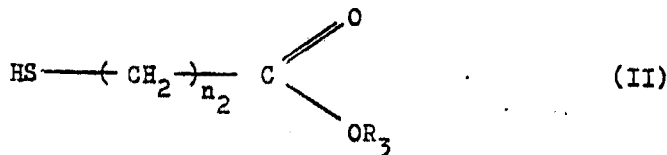
el olor debido al mercaptano sin reaccionar la elaboración en la industria está muy dificultada. Como han demostrado comprobaciones propias, el emplear polibutadieno con un 6 - 20 % de proporción de enlaces dobles 1,2 y adición de mercaptano presenta un alto peligro de una
 5 rreticulación indeseada. Bajo condiciones industriales no se puede evitar una formación de gel. Tales productos presentan una plasticidad muy reducida y no se pueden elaborar según los métodos usuales en la tecnología de los cauchos.

El polibutadieno con alta proporción, por ejemplo, un
 10 80 % y más de enlaces dobles 1,2 adiciona los mercaptanos, tales como 2-mercapto-etanol y ácido tioglicólico muy rápida y completamente. Estos productos de adición tienen sin embargo una temperatura de transición a cristal (T_G) muy alta y por lo tanto no se pueden utilizar para el empleo como caucho de s&intesis.

15 El cometido de la presente invención es la obtención de polibutadieno sin reticular, polarmente modificado, con buen comportamiento en su elaboración y temperatura de transición a cristal suficientemente baja.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polibutadieno modificado con mercaptanos,
 20 con una proporción en enlaces dobles 1,2 de un 30 - 60 %, preferentemente de un 40 hasta 50 %, e índices de viscosidad $[\eta]$ de 0,8 hasta 1,3 dl/g (medido en tolueno a 25°C), caracterizado porque el polibutadieno se hace reaccionar en solución con mercaptanos de las fórmulas
 25 generales I y II





donde R_1 , R_2 y R_3 significan hidrógeno o, iguales o diferentes, representan un resto alquilo de cadena recta o ramificada o un resto arilo y n_1 representa los números 1 - 4 y n_2 los números de 1 - 5.

Los compuestos mercaptano de las fórmulas generales I y II se emplean en tales cantidades de manera que la proporción molar entre mercaptano y los enlaces dobles 1,2 del polibutadieno ascienda a 0,1 hasta 0,6, preferentemente 0,2 hasta 0,4.

La proporción de enlaces dobles de un 30 - 60 % en el polibutadieno no es crítica y representa solo una magnitud industrialmente razonable. Cuando la proporción en enlaces dobles desciende por debajo de un 30 % existe el peligro de reticulación y se podría presentar una reacción incompleta. Si la proporción de enlaces dobles sube por encima de un 60 % se presentan después de efectuada la modificación unos productos con temperaturas de transición a cristal demasiado altas.

Como mercaptanos de fórmula (I) sean mencionados preferentemente los compuestos en los cuales R_1 y R_2 significan hidrógeno, C_1 - C_3 -alquilo o fenilo. Como restos alquilo sean destacados especialmente metilo y etilo. Sean señalados, como ejemplo, 2-mercaptoetanol, 2-mercapto-isopropanol, 1-fenil-2-mercaptoetanol, 3-mercapto-propanol y 4-mercaptobutanol.

Como mercaptanos de fórmula (II) sean mencionados preferentemente los compuestos donde R significa hidrógeno o un resto C_1 - C_4 -alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, terc.butilo. Como ejemplos sean mencionados el ácido tioglicólico y el éster del ácido tioglicólico.

La obtención de polímero de butadieno con proporción de enlaces dobles 1,2 es conocida para el especialista y se puede lograr, por ejemplo, mediante el empleo de n-butillitio así como determinadas cantidades de donadores (glicoldimetiléter, N,N-tetrametil-etilendiamina).

La reacción del polibutadieno con los mercaptanos de fórmula general (I) y (II) se efectúa en un disolvente inerte, preferentemente hidrocarburos, tales como, por ejemplo, hexano, ciclohexano, tolueno, ascendiendo la concentración de polímero preferentemente a un 10 - 30 %.

La reacción se efectúa radicalmente y se inicia por lo tanto por compuestos formadores de radicales, tales como, por ejemplo, hidroperóxidos alquílicos, peróxidos dialquílicos, peróxidos diacílicos o compuestos azoicos. Preferentemente se emplea nitrilo de ácido azoisobutírico como iniciador y regulador.

La reacción se realiza según la velocidad de descomposición del iniciador a 50 - 150°C. Al emplear nitrilo de ácido azodisobutírico (AIBN) se trabaja preferentemente dentro de un margen de temperatura de 60 - 90°C.

El tiempo de reacción hasta completar la transformación del mercaptano asciende normalmente de dos a 5 horas en dependencia de la temperatura de reacción empleada. Terminada la reacción se le agrega a la solución polimérica un estabilizador usual, tal como, por ejemplo, 4-metil-2,6-di-terc.butil-fenol ó 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.butil-5,5'-dimetildifenilmetano en cantidades de un 0,1 - 1 %, referido al polímero.

El aislamiento del polibutadieno modificado se efectúa por precipitación con no-disolvente, por ejemplo, metanol, etanol ó isopropanol. Industrialmente se retira el disolvente preferentemente por destilación de vapor de agua.

El polímero se seca en las formas usuales, por ejemplo, en un armario secador o con ayuda de una máquina de tornillo sin-fin.

5 Los polímeros de la presente invención se pueden elaborar en las máquinas usuales en la industria del caucho, tales como rodillos mezcladores, amasadoras, calandras y se emplean preferentemente en mezclas que contienen ácido silícico.

10 Estas mezclas se emplean, por ejemplo, para la preparación de superficies de rodadura en neumáticos para el invierno y neumáticos "off the road". Además, los polímeros de butadieno polarmente modificados se emplean en mezclas de adhesivos que contienen ácido silícico, por ejemplo, para cordones de aceto. Aquí se puede prescindir del empleo de adhesivos especiales.

Ejemplo 1

15 En un recipiente provisto de agitador se introduce bajo exclusión de oxígeno del aire una solución de 4.000 g de polibutadieno con un 42 % de proporción de enlaces dobles 1,2 y un índice de viscosidad $[\eta] = 0,9$ (en tolueno a 25°C) en 22 kg de tolueno. A continuación se agregan bajo agitación 440 g de 2-mercaptoetanol y se calienta a 75°C. A esta preparación se le agrega una solución de 8 g de nitrilo de ácido azodiisobutírico (AIBN) en 500 g de tolueno. Bajo agitación se mantiene una temperatura de reacción de 75°C durante 5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega una solución de 12 g de 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.butil-5,5'-dimetil-difenil metano, en 100 g de tolueno. El disolvente se retira por destilación de vapor de agua. Los grupos de polímero húmedos de agua se secan en vacío a 60°C. Se obtienen así 4400 g de polímero seco; esto corresponde a un rendimiento del 99 %.

25 Azufre hallado: 4,0 %

Azufre calculado: 4,0 %

La transformación asciende a un 100 %

El índice de viscosidad $[\eta]$ es de 0,97 dl/g en tolueno a 25°C

ML-4: 100°C = 50 (según ASTM 927 - 5 T)

5 Defo H/E = 85F/33 (según DIN 53 514)

Transición a cristal $T_g = -42^\circ\text{C}$ (según análisis termodiferencial)

Ejemplo 2

Bajo las condiciones de reacción indicadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar distintas cantidades de ácido tioglicólico con un polibutadieno con un índice de viscosidad $[\eta]$ (tolueno a 25°C) de 0,88 y una proporción en enlaces dobles 1,2 de un 50 %.

Preparado:

	Tolueno	17000 g
	Polibutadieno	300 g
15	Acido tioglicólico	variado
	Temperatura:	75°C
	AIBN	1,0 g
	Tiempo de reacción:	7 h

20 Los productos de reacción se precipitan con metanol y se seca a 60°C en vacío hasta obtener peso constante.

Resultados:

Ensayo nº	Acido tioglicólico g	$[\eta]$ dl/g [†]	S hallado %	S calculado %
	26	1,25	2,7	2,7
25	46	1,24	4,5	4,6
	67	1,24	6,1	6,2

†) en tolueno a 25°C

Ejemplo 3

Como descrito en el ejemplo 1 se hace reaccionar un polibutadieno con $[\eta] = 1,03$ dl/g (tolueno a 25°C) y 40 % de proporción de enlaces dobles 1,2, con tioglicolato de butilo.

Preparado:

5	Tolueno	1.600 g
	Polibutadieno	430 g
	Tioglicolato de butilo	variable
	Temperatura:	75°C
	AIBN	1,6 g
10	Tiempo de reacción	7 h

Los productos de reacción se precipitan con metanol y se seca en vacío a 60°C hasta obtener peso constante.

Resultados:

15	Ensayo n ^o	Tioglicolato de butilo g	$[\eta]$ dl/g Tolueno, 25°C .	S hallado %	S calculado %
	1	45	1,3	2,0	2,0
	2	60	1,3	2,6	2,6
	3	80	1,4	3,2	3,3

Ensayos comparativos

20 Bajo las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar polibutadienos con distinta proporción de enlaces dobles 1,2 con 2-mercaptoetanol.

Preparado:

	Tolueno	800 g
25	Polibutadieno con distintas proporciones de 1,2	200 g
	Mercaptoetanol	25 g

Temperatura 75°C
 AIBN 0,8 g
 Tiempo de reacción 7 h

5 El aislamiento de los productos de reacción se efectuó por precipitación con metanol

Resultados:

Ensayo nº	Polibutadieno enlaces dobles 1,2	$[\eta]$ dl/g Tolueno, 25°C	S hallado %	S calculado %
1	1 ^{a)}	reticulado	0,5	4,6
10 2	10 ^{b)}	reticulado	0,9	4,6
3	40 ^{c)}	1,8	4,5	4,6

a) Tipo Ni, ML-4'/100°C = 35, 1 % de proporción de enlace doble 1,2

b) Tipo Li, ML-4'/100°C = 38, 8 % de proporción de enlace doble 1,2

c) Li + donador, ML-4'/100°C=35, 40 % de proporción de enlace doble 1,2

15 Ejemplo 4 Elaboración y vulcanización

Un polímero según la invención con una viscosidad según Mooney ML-4' = 47 y con un contenido en azufre de un 4 % se comprobó comparativamente con un polibutadieno con un 40 % de contenido en enlaces dobles 1,2 y con un cis-1,4-polibutadieno en la siguiente receta que es típica para una mezcla llenada con ácido silícico altamente activo:

Polímero	100
Acido silícico altamente activo ¹⁾	90
Plastificante de poliéter ²⁾	25
25 Plastificante nafténico ³⁾	25
Estearato de zinc	3
Agente contra envejecimiento 1 ⁴⁾	2
Agente contra envejecimiento 2 ⁵⁾	1

Azufre	3,0
Acelerador 1 6).	1,8
Acelerador 2 7)	0,2

- 5 1) Vulcasil S R
 2) Desmophen 3900 R
 3) Ingraplast S R
 4) Vulkanox AFD R
 5) Vulkanox DS R
 6) Vulkacit DM R
 10 7) Vulkacit D R

La mezcla se preparó en la forma usual en un rodillo de laboratorio y a continuación se vulcanizó a 150°C. Con un tiempo de calentamiento óptimo (30') se obtuvieron con el polímero preparado según la presente invención (Mezcla A) los siguientes valores físicos:

15	A ¹⁾	B ²⁾	C ³⁾
Resistencia a la tracción (MPa)	14,5	5,0	7,5
Alargamiento a la rotura (%)	500	150	200
Módulo a 300 % de alargamiento (MPa)	7,2	-	-
Dureza a 23°C (Shore A)	71	65	78
20 Resistencia estructural s.Pohle (N)	200	100	100

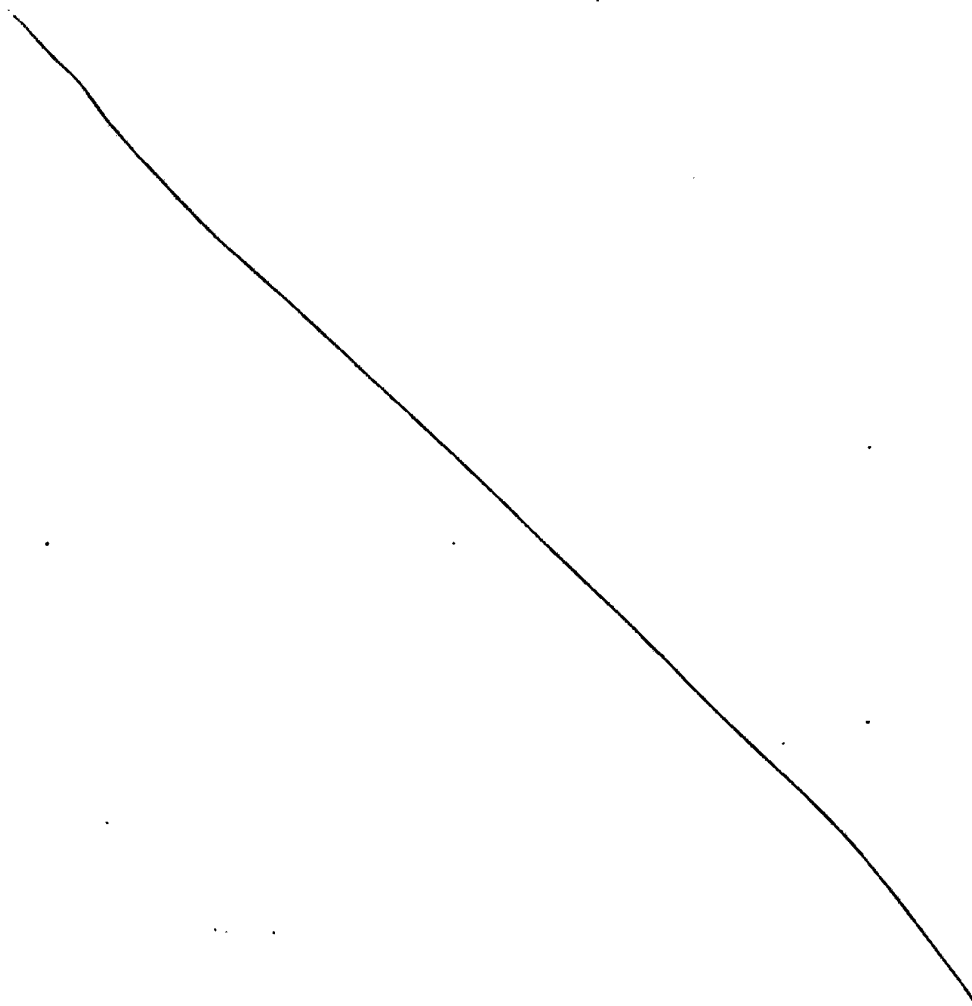
- 1) Polímero según la presente invención
 2) Polibutadieno con un 40 % de contenido 1,2
 3) cis-1,4-polibutadieno

25 La mezcla A se pudo elaborar sin problema alguno, la mezcla B y C por el contrario solo con grandes dificultades, tales co-

mo grandes formaciones de bolsas, soltado del rodillo y un tiempo de mezcla muy prolongado.

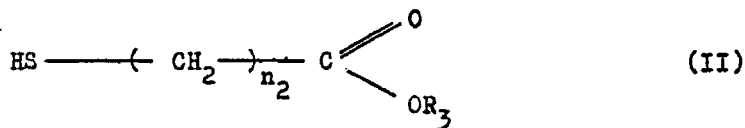
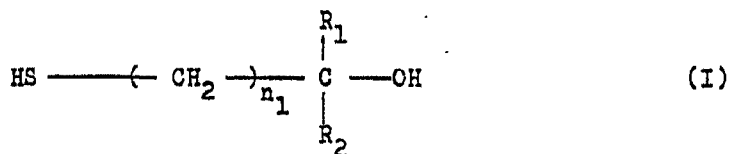
Los vulcanizados obtenidos según la invención son claramente superiores a los polimeros comparativos como demuestran los
5 ensayos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuento alteren su principio fundamental.



Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de polibutadieno modificado con mercaptanos, con una proporción en enlaces dobles 1,2 de un 30 - 60 % e índices de viscosidad / / de 0,8 hasta 1,3 dl/g (medido en tolueno a 25°C), caracterizado porque el polibutadieno se hace reaccionar en solución con mercaptanos de fórmulas generales I y II



10 donde R_1 , R_2 y R_3 significan hidrógeno o, iguales o diferentes, representan un resto alquilo de cadena recta o ramificada, o un resto arilo y n_1 representa los números 1 - 4 y n_2 los números 1 - 5.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre los mercaptanos y los enlaces dobles 1,2 del polibutadieno asciende a 0,1 hasta 0,6.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 50 - 150°C.

20 4.- Procedimiento para la obtención de polibutadieno modificado con mercaptanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

La presente Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 NOV. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ASEDO y CA
c. s. Firmante: J. Suarez Diaz

