

(11) *Número de Publicação:* PT 88131 B

(51) *Classificação Internacional: (Ed. 5)*
C08F236/04 A C08F004/48 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

| | |
|--|--|
| (22) <i>Data de depósito:</i> 1988.07.28 | (73) <i>Titular(es):</i> HUELS AKTIENGESELLSCHAFT 1, PAUL-BAUMANN-STRASSE D-4370 MARL DE |
| (30) <i>Prioridade:</i> 1987.07.28 DE 3724870 | |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.06.30 | (72) <i>Inventor(es):</i> |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 08/94 1994.08.02 | (74) <i>Mandatário(s):</i> CARMEN FERREIRA FURTADO LUZ DE OLIVEIRA E SILVA AV. CONSELHEIRO FERNANDO SOUSA 25 3/AND. 1070 LISBOA PT |

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE POLÍMEROS COM BASE EM DIENOS CONJUGADOS, E
EVENTUALMENTE EM COMPOSTOS AROMÁTICOS MONOVINÍLICOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

PATENTE DE INVENÇÃO Nº.

DE

HOLS AKTIENGESELLSCHAFT

PARA

"PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE POLÍMEROS COM BASE EM DIENOS CONJUGADOS,
E EVENTUALMENTE EM COMPOSTOS AROMÁTICOS MONOVINÍLICOS"

RESUMO

O presente invento diz respeito a um processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos.

O objectivo da presente invenção, consiste num processo para a obtenção de polímeros com base em butadieno, isopreno e estireno, em que o polímero obtido apresenta mais de 70% de unidades de isopreno 1,2 e 3,4 e mais de 60% de unidades de butadieno 1,2.

Este objectivo foi alcançado por se utilizarem na polimerização determinados éteres dialquílicos do etileno-glicol como cocatalisador.

Os polímeros obtidos através deste processo são apropriados para o fabrico de pisos de pneus e elementos de amortecimento.



HULS AKTIENGESELLSCHAFT

1, Paul-Baumann-Strasse

D-4370 MARL

REPÚBLICA FEDERAL ALEMÃ

"PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE POLÍMEROS COM BASE EM DIENOS CONJUGADOS
E EVENTUALMENTE EM COMPOSTOS AROMÁTICOS MONOVINÍLICOS"

D E S C R I Ç Ã O

A invenção diz respeito a um processo para a obtenção de polímeros eventualmente adicionados, não integrados em blocos, com base em dienos conjugados e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos assim como a sua utilização para o fabrico de pneus e de elementos de amortecimento. Os produtos obtidos pelo presente processo distinguem-se pela alta percentagem de unidades estruturais de butadieno 1,2 e unidades estruturais de isopreno 1,2 e 3,4.

Na situação da Técnica actual são conhecidos numerosos processos para a obtenção de tais polímeros. Têm importância técnica principalmente aqueles processos, em que os monómeros se obtêm através de polimerização não iónica num solvente orgânico inerte, como por exemplo hexano, ciclohexano ou toluol. Como iniciador, mas habitualmente designado por catalisador, são utilizados compostos organo-alcalinos, nomeadamente

compostos de alquil-lítio.

As borrachas com uma estrutura de forma ramificada apresentam vantagens em relação aos seus homólogos de estrutura linear (comparar EP-OS 0 090 365). Obtêm-se na medida em que os monómeros de dienos são transformados nos chamados "polímeros activos", os quais em seguida são transformados através de agentes de adição, como por exemplo combinações de polihalogéneo ou compostos aromáticos divinílicos.

E conhecido que a presença de determinados compostos polares, designados também como cocatalisadores, influencia a microestrutura e, por conseguinte, o decorrer da polimerização no que respeita a uma formação preferida de unidades estruturais 1,2 e 3,4 (comparar K. H. Nordsiek, K. M. Kiepert, cauchu e borracha, materiais sintéticos 35, 371 (1982), assim como K. H. Nordsiek, cauchu e borracha, materiais sintéticos 39, 599 (1986)).

No passado foram desenvolvidos vários processos para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, em que foram utilizados cocatalisadores diversos. Ficou demonstrado que o cocatalisador influencia a polimerização em muitos aspectos. Em pormenor, são as seguintes as exigências feitas no que respeita ao cocatalisador:

- 1.- Não deve provocar um cheiro incómodo. Isto significa que, por exemplo, as aminas terciárias, também propostas como cocatalisadores, não são por esta razão apropriadas. Além disso, as aminas

influenciam desfavoravelmente a aderência do aço no pneu.

- 2.- Deve comportar-se no decorrer da polimerização de tal modo que o polímero obtido apresente mais de 70% de unidades estruturais de isopreno 1,2 e 3,4 e mais de 60% de unidades estruturais de butadieno 1,2.
- 3.- Em princípio, a acção de um cocatalisador depende da proporção molar de cocatalisador e catalisador, isto é, do composto organo-lítio possível. O objectivo, conforme ponto 2, deveria ser possível já com uma proporção molar cocatalisador/catalisador de 10:1.
- 4.- A adição de um cocatalisador influencia a quantidade da produção do polímero. Os cocatalisadores que não deixam obter uma produção de 90%, não são apropriados.
- 5.- Em relação aos "polímeros activos", presentes na polimerização como anião, o cocatalisador deve ser de uma inércia considerável a temperaturas até 125°C. Esta exigência ganha significado principalmente no momento, em que os "polímeros activos", após conclusão da polimerização, são transformados em borrachas de forma ramificada através de agentes de adição ou através de compostos electrófilos adequados.
- 6.- O cocatalisador, através da destilação, deve ser facilmente separá-

vel do solvente utilizado.

7.- O cocatalisador deverá ser sintético e de fácil acesso.

Considerando estas exigências, em princípio apenas os compostos que contêm grupos de éter, interessam como cocatalisadores.

Eteres dialquílicos alifáticos como, por exemplo, éter dietílico e éteres cíclicos como tetrahidrofurano (THF) não ostentam uma regulação suficiente da microestrutura (comparar T. A. Antkowiak e outros, J. of Polymer Science Part A-1, vol. 10, pág. 1319 até 1334 (1972)).

Assim, por exemplo, na polimerização não iônica de butadieno com butil-lítio, mesmo na presença de um excesso de 85 partes de tetrahidrofurano, obtem-se um polibutadieno que contém apenas 49% de unidades estruturais 1,2. Na prática, a utilização de uma quantidade tão grande de cocatalisador traz muitas desvantagens.

Do mesmo trecho da publicação se pode deduzir que na polimerização de butadieno com éter dimetílico do etileno-glicol como cocatalisador pode ser obtido um polímero com 63,7% de unidades estruturais 1,2. No entanto, este glicol-éter apresenta duas desvantagens consideráveis. Primeiro, não é facilmente separável do hexano. Segundo, o rendimento da reacção de adição deste éter dialquílico do etileno-glicol é de 0%. Por esta razão se partiu do princípio que também os dois restantes representantes desta classe de compostos, mencionados na actual situa-



ção da Técnica ou seja: o éter dietílico do etileno-glicol e o éter dibutílico do etileno-glicol, não corresponderiam às exigências aqui enumeradas.

Além dos éteres dialquílicos do etileno-glicol foram propostos no passado como cocatalisadores também éteres dialquílicos do dietileno-glicol (ver por exemplo EP-OS 0 090 365).

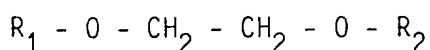
No entanto, também aqui os resultados são insatisfatórios. Nos copolímeros de butadieno-isopreno, conhecidos através da JP-OS 82/87 406, os quais foram obtidos através de copolimerização na presença de butil-lítio e éter dimetílico do dietileno-glicol, a transformação não é satisfatória. Se na polimerização de butadieno e estireno for utilizado éter dimetílico do dietileno-glicol, o rendimento da reacção de adição é de 0% (comparar exemplo 8 da US-PS 4 530 985). Ensaio próprios com este glicol-éter na polimerização de isopreno renderam apenas 78% de polímeros.

Ensaio próprios com éter dietílico do dietileno-glicol (ou éter dietílico do etileno-glicol) na polimerização de isopreno tiveram como resultado um rendimento melhorado de polímeros, no entanto não foi possível obter borrachas de estrutura ramificada. Este facto faz supor que ao adicionar o agente de adição já não existiam "polímeros activos". Por conseguinte, os inventores da US-PS 4 530 985 chegam à conclusão que "muitos dos agentes de transformação (o que se refere aos cocatalisadores) que geralmente foram propostos no passado, como

por exemplo éter dimetílico do dietileno-glicol, tendem a terminar a polimerização antes do tempo e/ou a alterar a reacção de adição" (comparar coluna 1, linhas 31 até 35).

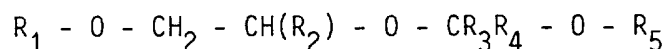
Também J. Kminek e outros chegam à conclusão que os "polímeros activos" na presença de éter dimetílico do etileno-glicol são estaveis apenas durante pouco tempo (comparar Makromol, Química 183, 1755 (1982)).

O objectivo da EP-OS 0 128 607 é um processo para a obtenção de copolímeros a partir de um composto aromático vinílico e um dieno conjugado. Este copolímero apresenta no mínimo 30% em peso de vinilo e, é caracterizado por uma percentagem particularmente alta de compostos aromáticos vinílicos nas partes inicial e final da cadeia de polímeros e, é obtido através da polimerização na presença de um regulador da microestrutura da fórmula geral



em que R_1 e R_2 são radicais alquilo iguais ou diferentes com 2 até 18, nomeadamente 2 até 6, átomos C.

Na US-PS 4 530 985 é proposto utilizar, em vez dos glicol-éteres conhecidos, compostos de fórmula geral



A regulação da microestrutura e o rendimento da reacção de adição destes cocatalisadores são no entanto igualmente insatisfatórios. Além disso, estes compostos são acessíveis mas com dificuldade.

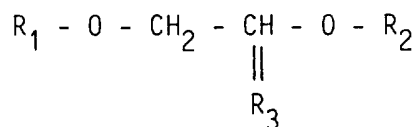
Através do pedido da patente alemã P 37 07 434.2, não publicada, é conhecido um processo de polimerização não iónico, em que é utilizado como catalisador um composto organo-lítio e como cocatalisador um éter dialquílico do etileno-glicol da fórmula $R_1 - O - CH_2 - CH_2 - O - R_2$, em que R_1 e R_2 podem ser radicais alquilo C(1-4) e em que os radicais alquilo R_1 e R_2 apresentam um número diferente de átomos C. Este processo, no entanto, é limitado à polimerização de isopreno.

Por razão da mencionada situação da Técnica actual, não havia nenhum processo para a obtenção de polímeros, em que são utilizados no mínimo dois compostos do grupo butadieno, isopreno e estireno e em que as exigências aqui enumeradas, que a prática requer no que respeita ao cocatalisador, fossem satisfeitas.

Foi o objectivo da invenção desenvolver um tal processo. Um outro objectivo da invenção foi desenvolver polímeros não integrados em blocos, que podem ser utilizados para o fabrico de pneus e de elementos de amortecimento. Finalmente as borrachas obtidas através deste processo deviam apresentar uma temperatura de transição para a transformação vítrea na gama de -35 até $+5^{\circ}\text{C}$, nomeadamente -30 até 0°C .

Surpreendentemente, foi encontrado agora um tal processo. Este consiste

no facto de que é utilizado como cocatalisador um éter dialquílico do etileno-glicol da fórmula



em que R_3 representa hidrogénio ou um grupo metilo ou etilo e R_1 e R_2 são radicais alquilo com um número diferente de átomos C do grupo metilo, etilo, n- e isopropilo assim como n-, iso-, sec.- e terc.-butilo e a soma dos átomos C nos dois radicais alquilo é de 5 até 7.

Como reagente é utilizado um solvente orgânico inerte. São apropriados nomeadamente hidrocarbonetos com 5 até 12 átomos C, como pentano, hexano, heptano e octano assim como os seus análogos cíclicos. São adequados, também, solventes aromáticos como por exemplo benzol, toluol e outros. Naturalmente podem ser utilizadas também misturas dos compostos acima descritos.

Como catalisador são utilizados compostos de alquil-lítio, os quais são facilmente acessíveis através da reacção do lítio com os correspondentes halogenetos alquílicos. Os radicais alquilo apresentam 1 até 10 átomos C. Os átomos de hidrogénio isolados podem ser substituídos por radicais fenilo. São principalmente apropriados os seguintes compostos de alquil-lítio: metil-lítio, etil-lítio, pentil-lítio; dá-se a preferência a butil-lítio.

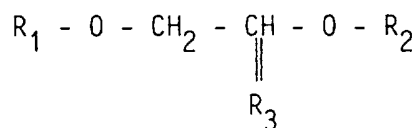
Em princípio podem ser utilizados também compostos orgânicos de lítio bifuncionais. No entanto, estes são de acesso menos fácil e menos oportunos do que os seus análogos monofuncionais, nomeadamente quando o objectivo é a obtenção de poli-isopreno de estrutura ramificada.

A quantidade do catalisador utilizado depende do peso molecular que se queira ajustar. Este habitualmente está situado na gama dos 50 000 até 1 500 000. Entre o peso molecular $[M]$, a quantidade dos monómeros em g $[I]$ e o número de moles do catalisador $[K]$ existe a seguinte relação, empiricamente encontrada

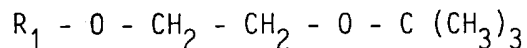
$$[I] / [K] = [M]$$

que normalmente contribui para a determinação da quantidade necessária do catalisador. Quando o peso molecular desejado se situa na gama dos 50 000 até 400 000, referido a 100 partes de monómeros, são necessárias de preferência 0,128 até 0,016 partes de n-butil-lítio. Para ajustar pesos moleculares abaixo dos 50 000, são necessárias quantidades maiores do catalisador. Baseando-se em alguns ensaios orientadores, o profissional é capaz de indicar as quantidades do catalisador. O cocatalisador é adicionado de preferência no princípio da reacção. No entanto, se por qualquer razão for conveniente, também pode ser adicionado ainda durante a polimerização.

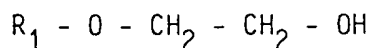
Segundo a invenção são utilizados como cocatalisadores os éteres do etileno-glicol da fórmula



em que R_3 é um radical metilo ou etilo ou, de preferência, hidrogénio. R_1 e R_2 são radicais alquilo C (1-4) como metilo, etilo, n- e isopropilo, assim como n-, iso-, sec.- e terc.-butilo. É decisivo que os radicais alquilo R_1 e R_2 tenham um número diferente de átomos C e que a soma dos átomos C dos dois radicais seja de 5 até 7, de preferência, 6. Eteres do etileno-glicol principalmente adequados são os compostos com R_1 = metilo ou etilo, respectivamente, e R_2 = terc.-butilo. Os glicol-éteres conforme a invenção são conhecidos. Eles são acessíveis por exemplo através do princípio da síntese de Williamson, de um alcoolato de sódio e de um halogeneto de alquilo. Os éteres da fórmula



podem ser obtidos simplesmente pela transformação do álcool correspondente



através de isobuteno na presença de um permutador de iões ácido.

O cocatalisador é utilizado numa relação de 2:1 até 30:1, nomeadamente 2:1 até 15:1, referido ao número de moles do catalisador. A temperaturas mais altas são geralmente necessárias quantidades maiores do

cocatalisador, a fim de alcançar a regulação desejada da microestrutura.

Para melhorar a acção randômica pode ser adicionado um composto tensio-activo do grupo $-SO_3M$ ou $-OSO_3M$ com $M = Na, K, Rb, Cs$ do grupo dos sulfonatos de alquil-aril, dos sulfonatos com formação de amidos ou ésteres, e dos semi-ésteres do ácido sulfúrico com alcoois de peso molecular mais elevado, numa quantidade de até 1 mole por mole de lítio do iniciador.

Uma variante particularmente preferida do processo segundo a invenção consiste em adicionar às unidades de polimerização, obtidas após transformação quase completa, um agente de adição, a fim de conseguir polímeros de estrutura ramificada. Uma outra hipótese consiste em transformar as unidades obtidas através de electrófilos com capacidade de reacção, como por exemplo, cetonas, epóxidos, ésteres e isocianatos. Em ambos os casos obtem-se um polímero funcional.

São agentes de adição apropriados para este fim, nomeadamente, tetrahalogenetos dos elementos silício, germânio, estanho e chumbo, assim como compostos aromáticos, portadores de no mínimo 2 grupos vinilo, como por exemplo 1,3,5-trivinilbenzol e 1,3- e 1,4-divinilbenzol.

A polimerização é realizada à temperatura de 0 até 130°C. Trabalha-se de preferência de 40 até 100°C. A adição é executada de 0 até 150°C, de preferência de 40 até 100°C.

Os polímeros obtidos apresentam um peso molecular de 40 000 até 1 500 000, de preferência 200 000 até 1 000 000.

O processo pode ser accionado tanto descontinua como continuamente.

No caso de serem utilizados para o fabrico de vulcanizados, os polímeros amorfos obtidos são misturados com materiais de enchimento activos, reforçantes, com um agente de vulcanização e materiais de adição habituais. Geralmente é necessário realizar esta mistura sob actuação de forças de corte.

As massas que se destinam ao fabrico de pisos de pneus são geralmente moldadas de forma a obter rastos em bruto. Na homogeneização e moldagem, que se podem realizar por exemplo dentro de um extrusor, as condições de temperatura e tempo são escolhidas de tal modo que não haja vulcanização.

Neste caso, a componente de borracha consiste por exemplo de 10 até 40% em massa de um produto de reacção segundo a invenção e de 90 até 60% em massa de uma borracha conhecida para todos os fins, amorfa, altamente insaturada, como por exemplo borracha de estireno-butadieno, 1-4-cis-polibutadieno, 1,4-cis-poli-isopreno e borracha natural.

São materiais de enchimento activos reforçantes, por exemplo, fuligens do piso dos pneus de variada actividade, nomeadamente as da série N-300 (ASTM), ácidos silícicos altamente dispersos e as suas misturas,

tratados com agentes adesivos de silano.

Os agentes de vulcanização habituais contêm por exemplo enxofre em combinação com aceleradores. A quantidade do agente de vulcanização depende das restantes componentes da massa vulcanizável e pode ser determinada através de ensaios orientadores simples.

Como material de adição podem ser utilizados em quantidades usuais os óleos plastificantes habituais na tecnologia da borracha, de preferência, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e nafténicos, assim como agentes auxiliares usuais, como por exemplo óxido de zinco, ácido esteárico, ácidos resínicos, agentes de protecção contra o envelhecimento e ceras de protecção contra o ozónio.

Os polímeros segundo a invenção são nomeadamente adequados para o fabrico de pisos para pneus de carros ligeiros e pesados, tanto para o fabrico de pneus novos como para a recauchutagem de pneus usados.

Os pisos de pneus obtidos distinguem-se por uma aderência fora do vulgar. E de salientar também a excepcionalmente grande estabilidade de reversão durante o processo de vulcanização e a extraordinária estabilidade da rede do piso dos pneus no caso de serem submetidos a um esforço dinâmico.

Os polímeros segundo a invenção podem ser utilizados também para o fabrico de elementos de amortecimento (ver por exemplo DE-OS 24 59

357).

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizada como solvente uma mistura de hidrocarboneto, que consistia em aproximadamente 50% de n-hexano e que é designada como mistura C₆. Outras componentes desta mistura foram nomeadamente pentano, heptano e octano assim como os seus isómeros. O solvente foi seco sobre um filtro molecular de uma porosidade de 0,4 nm, de modo que a parte de água desceu abaixo de 10 ppm e, em seguida, foi misturado com N₂.

O composto organo-lítio foi n-butil-lítio (LiBu), que foi utilizado sob forma de uma solução de 15% em peso em hexano.

Antes da sua utilização, o isopreno foi separado do estabilizador através de destilação.

Os glicol-éteres foram secos através de óxido de alumínio e titulados em seguida com n-butil-lítio na presença de o-fenantrolina.

O divinilbenzol (DVB) foi utilizado sob forma de solução que foi seca através de Al₂O₃ e que continha 44% de m- e 20% de p-divinilbenzol.

Como rendimento da reacção de adição é considerada a percentagem de borracha que após a transformação através de um agente de adição apresenta uma estrutura ramificada e se distingue da borracha de estrutura

linear por um peso molecular consideravelmente mais alto. A caracterização é efectuada através da análise GPC, em que é utilizado tetrahidrofurano como solvente e poli-estireno como material de suporte. Os polímeros são identificados através de um detector de difusão da luz. Com este fim são retiradas amostras do reactor antes da adição do agente de adição e no final da reacção.

A microestrutura é determinada através do espectro IV.

A temperatura de transição para a transformação vítrea T_g foi medida através de um elastómetro de oscilações (1 Hz a $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ tempo de aquecimento).

EXEMPLO 1

Numa autoclave V2A, enxaguada com azoto seco, foram colocadas 400 partes de hexano, uma mistura de monómeros de 40 partes de butadieno-1,3, 40 partes de isopreno, 20 partes de estireno, 0,02 partes de DVB e 1,0 partes de éter terc.-butílico do etil-glicol e tituladas após secagem sobre um filtro molecular (0,4 nm) com butil-lítio sob controle termoeléctrico. A polimerização foi iniciada a 40°C pela adição de 0,05 partes de n-butil-lítio. Submetida a uma ligeira refrigeração, após 8 minutos a temperatura alcançava 108°C . A esta temperatura a solução-base permaneceu em reacção durante 30 minutos. Após arrefecimento para 50°C , a polimerização foi parada pela adição de uma solução de 0,5 partes de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc.-butilfenol) em 2

partes de toluol húmido. O solvente foi destilado através de vapor de água e, o polímero foi seco durante 24 horas a 70°C numa estufa de secagem por ar circulante.

EXEMPLOS 2 ATE 5

A realização corresponde ao Exemplo 1 (ver Tabela 1).

EXEMPLO 6

Numa autoclave V2A, enxaguada com azoto seco, foram colocadas 550 partes de hexano, uma mistura de monómeros de 75 partes de butadieno-1,3 e 25 partes de estireno e 0,7 partes de éter terc.-butílico do etil-glicol e tituladas após secagem sobre um filtro molecular (0,4 nm) com butil-lítio sob controle termoelectrico. A polimerização foi iniciada a 35°C pela adição de 0,080 partes de n-Buli. Submetida a uma ligeira refrigeração, após 10 minutos a temperatura alcançava 113°C. A esta temperatura a solução-base permaneceu em reacção durante 30 minutos. A seguir e a esta temperatura foram adicionadas 0,81 partes de divinilbenzol. Após 20 minutos e após arrefecimento para 50°C, a polimerização foi parada pela adição de uma solução de 0,5 partes de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc.-butilfenol) em 2 partes de toluol húmido. O solvente foi destilado através de vapor de água e, o polímero foi seco durante 24 horas a 70°C numa estufa de secagem por ar circulante.

EXEMPLOS 7 ATE 9

A realização corresponde ao Exemplo 6 (ver Tabela 2).

TABELA 1

| EXEMPLOS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Inicialmente colocado: Hexano (partes) | 400 | 400 | 460 | 300 | 560 |
| Butadieno | 40 | 77 | - | 30 | 40 |
| Isopreno | 40 | - | 75 | 70 | 40 |
| Estireno | 20 | 23 | 25 | - | 20 |
| BEE ¹⁾ | 1,0 | - | 0,4 | 1,0 | 0,75 |
| BPE ²⁾ | - | 0,45 | - | - | - |
| DVB | 0,02 | 0,015 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Início: LiBu | 0,050 | 0,048 | 0,055 | 0,047 | 0,042 |
| Temperatura de início (°C) | 40 | 27 | 50 | 39 | 40 |
| Temper. final (°C) | 108 | 122 | 54 | 78 | 60 |
| Tempo de duração (min.) | 38 | 50 | 150 | 65 | 60 |
| <u>Microestrutura (%):</u> | | | | | |
| Trans-butadieno-1,4 | 10 | 15 | - | 5 | 6 |
| Trans-butadieno-1,2 | 22 | 52 | - | 33 | 30 |
| cis-butadieno-1,4 | 8 | 9 | - | 4 | 7 |
| Isopreno-3,4 | 28 | - | 44 | 49 | 33 |
| Isopreno-1,4 | 8 | - | 21 | 9 | 2 |
| Isopreno-1,2 | *) | - | 8 | *) | *) |
| Estireno | 24 | 24 | 27 | - | 22 |

.../...

.../...

| EXEMPLOS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|------|-----|-----|-----|------|
| Bloco PS (bloco de poli- -estireno) (%) ³⁾ | <0,5 | 2,5 | 0,9 | - | <0,5 |
| Tg (°C) | -17 | -24 | -12 | -11 | ±0 |
| M _L (1 + 4) (100°C) ⁵⁾ | 53 | 53 | 45 | 54 | 52 |
| DH ⁴⁾ | 625 | 750 | 525 | 675 | 575 |
| DE ⁴⁾ | 26 | 22 | 20 | 23 | 21 |

*) contido no valor de butadieno-1,2

1) éter terc.-butílico do etil-glicol

2) éter terc.-butílico do propil-glicol

3) determinação da percentagem do bloco de poli-estireno segundo

Houben-Weyl, Métodos da Química Orgânica, vol. 14/1 (1961),

pág. 698

4) dureza e elasticidade Defo segundo DIN 53 514

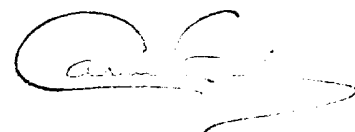
5) viscosidade Mooney segundo DIN 53 523

6) éter terc.-butílico do metil-glicol

TABELA 2

| EXEMPLOS | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| inicialmente colocado: Hexano (partes) | 550 | 550 | 550 | 550 |
| Butadieno | 75 | 75 | 40 | 75 |
| Isopreno | - | - | 40 | - |
| Estireno | 25 | 25 | 20 | 25 |
| BEE ¹⁾ | 0,7 | 0,7 | 0,8 | - |
| MEB ⁶⁾ | - | - | - | 0,8 |
| Início: LiBu | 0,080 | 0,067 | 0,074 | 0,082 |
| Temperatura de início (°C) | 35 | 30 | 35 | 35 |
| Temperatura final (°C) | 113 | 115 | 60 | 110 |
| Tempo de duração (min.) | 30 | 55 | 80 | 35 |
| Adição de DVB (partes) | 0,81 | - | 0,75 | 0,81 |
| SiCl ₄ | - | 0,045 | - | - |
| Tempo reacção (min.) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| <u>Microestrutura (%)</u> : | | | | |
| Trans-butadieno-1,4 | 12 | 13 | 5 | 8 |
| Butadieno-1,2 | 54 | 56 | 32 | 58 |
| cis-butadieno-1,4 | 8 | 7 | 7 | 8 |
| Isopreno-3,4 | - | - | 33 | - |
| Isopreno-1,4 | - | - | 2 | - |
| Isopreno-1,2 | - | - | *) | - |

.../...



.../...

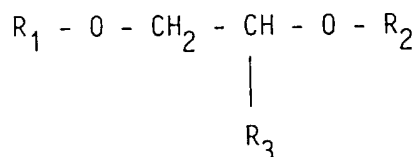
| EXEMPLOS | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-----|-----|-----------|-----|
| Estireno | 26 | 25 | 21 | 26 |
| Bloco PS (bloco de poli- -estireno) (%) ³⁾ | 2,8 | 2,5 | <0,5 | 2,0 |
| T _g (°C) | -22 | -20 | <u>+1</u> | -20 |
| M _L (1 + 4) (100°C) ⁵⁾ | 48 | 47 | 50 | 50 |
| Ramificação (nº. de ramos) | 6,1 | 3,7 | 4,8 | 5,5 |
| Rendimento da reacção de adição | 80 | 75 | 80 | 75 |

Relativo às anotações, remete-se às explicações da Tabela 1.



REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a obtenção de polímeros eventualmente adicionados, não integrados em blocos, com base em dienos conjugados e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, através de polimerização não iônica de, no mínimo, 2 compostos do grupo butadieno, isopreno e estireno num solvente orgânico inerte na presença de um composto organo-lítio como catalisador e de um éter como cocatalisador, **caracterizado** por utilizar como cocatalisador um éter dialquílico do etileno-glicol de fórmula

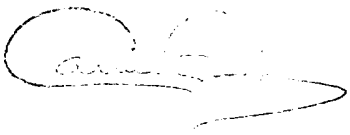


em que R_3 representa hidrogênio ou um grupo metilo ou etilo e R_1 e R_2 são radicais alquilo com um número diferente de átomos C do grupo metilo, etilo, n- e isopropilo, assim como n-, iso-, sec- e terc.-butilo, e a soma dos átomos C em ambos os radicais alquilo é de 5 até 7.

2ª.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo a reivindicação 1, **caracterizado** por a soma dos átomos C nos dois radicais alquilo R_1 e R_2 ser 6.



- 3º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** por R_3 ser hidrogénio.
- 4º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo as reivindicações 1 e 3, **caracterizado** por R_1 ser o radical metilo.
- 5º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo a reivindicação 4, **caracterizado** por R_2 ser um radical n-, iso- ou terc.-butilo.
- 6º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo as reivindicações 1 a 5, **caracterizado** por utilizar as seguintes misturas monómeras, em que as indicações de percentagem se referem em cada caso ao peso da mistura
- a) - mistura de isopreno e até 75% de butadieno,
- b) - mistura de 15 até 75% de butadieno,
20 até 85% de isopreno e
até 35% de estireno.



7º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo a reivindicação 1, caracterizado por se adicionar à solução-base da polimerização no final da reacção um agente de adição.

8º.- Processo para a obtenção de polímeros com base em dienos conjugados, e eventualmente em compostos aromáticos monovinílicos, segundo a reivindicação 7, caracterizado por se utilizar como agente de adição di- ou trivinilbenzol.

LISBOA, 27 de JULHO de 1988

