

230655

PATENTE DE INVENCION

Case 21-H.

29



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis".

230655

Solicitantes : THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,  
entidad norteamericana, residente en  
AKRON 17, Ohio, EE. UU. de A.

- En la solicitud de patente norteamericana, pendiente de resolución, de Wakefield y Foster, nº de serie 530.396 (descripción nº 3037), presentada el 24 de agosto de 1955, se describen nuevos cauchos sintéticos
5. de poliisopreno, dotados de propiedades muy similares a las del caucho de Hevea. Los nuevos cauchos sintéticos de poliisopreno presentan una estructura 1,4 prácticamente cis, al examinarlos con la técnica de la luz infra-roja, tienen elevados valores de tensión y baja
10. histéresis una vez vulcanizados y, sometidos a tensión



o tracción muestran esquemas de difracción de rayos X típicos de una fibra cristalina, y los puntos de máxima intensidad de los esquemas de difracción de rayos X para un poliisopreno sintético muy elongado, de este tipo, tienen las mismas coordenadas de los puntos de máxima intensidad de un esquema de difracción de rayos X del caucho de Hevea muy elongado. Los nuevos cauchos sintéticos de poliisopreno se producen por polimerización del isopreno en presencia de litio metálico y en ausencia total de oxígeno, de compuestos que lo contengan y de cuerpos no-saturados distintos del isopreno.

La reacción anterior es altamente exotérmica y resulta difícil de controlar. Además, al llevar a cabo la polimerización en masa (tanto en fase de vapor como en fase líquida), los polímeros obtenidos tienden a tener pesos moleculares, indicados por la viscosidad inherente, algo inferiores al del caucho natural. Se ha observado también que los polímeros obtenidos por polimerización del isopreno en masa, tienden a contener cantidades relativamente elevadas de gel, parte del cual (micro gel) no se elimina fácilmente por una sencilla masticación o batido.

Un objeto de este invento es, por tanto, proporcionar un método para la preparación de poliisopreno mucilaginoso o análogo al caucho, prácticamente exento de gel y dotado de una estructura 1,4 esencialmente cis. Otro objeto es proporcionar un método perfeccionado para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis, dotado de un peso molecular, indicado por la viscosidad inherente, más aproximado o mayor que el del caucho



de Hevea. Otro objeto es facilitar un método perfeccionado para la producción de un 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis, que implica un medio para controlar fácilmente la reacción exotérmica del isopreno en presencia de litio metálico.

5.

De acuerdo con este invento, los objetos anteriores y otros se consiguen polimerizando el isopreno en presencia de litio metálico y de un hidrocarburo saturado, líquido e inerte como disolvente del isopreno, y en ausencia total de oxígeno, de compuestos que lo contengan y de cuerpos orgánicos no-saturados, distintos del isopreno. Los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, que deben evitarse especialmente en la zona de polimerización, son los inhibidores corrientes, a menudo

10.

15.

20.

incluidos en el isopreno comercial, tales como el t-butil catecol, y los promotores y modificadores de la polimerización, anteriormente recomendados para usarse en las polimerizaciones catalizadas con metal alcalino, tales como éter dimetílico y/o dietílico, éteres dimetílicos del glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol trietilénico, o tetraetilénico, dioxano y similares.

25.

30.

El éter de petróleo es un disolvente ideal para las polimerizaciones de acuerdo con este invento. En vista de las consideraciones anteriores, deben adoptarse precauciones para asegurar la ausencia total de compuestos que contengan oxígeno y/o de compuestos orgánicos no-saturados, del disolvente. En el caso de éter de petróleo tipo reactivo, solo es necesario lavarlo con ácido sulfúrico para eliminar cualesquiera ligeras trazas de esos compuestos indeseables. Otros disolventes adecuados para la



aplicación práctica de este invento, comprenden los hidrocarburos saturados disolventes, alifáticos y cicloalifáticos, tales como del propano al dodecano -compuestos normales y de cadena ramificada de este tipo- el

5. ciclo-pentano, el ciclohexano y análogos, y mezclas de los mismos. Se prefieren los disolventes de bajo peso molecular. Con preferencia, el disolvente se emplea en una cantidad igual, o superior, al 50% en peso de la carga total de reactivos.

10. Los factores importantes que influyen en la estructura de los polímeros y en la velocidad de la reacción, son:

1. Pureza del monómero
2. Pureza del catalizador
15. 3. Concentración de humedad, aire y oxígeno
4. Temperatura de reacción.

#### PUREZA DEL MONOMERO

Ha de usarse isopreno de elevada pureza; que significa un isopreno de, por lo menos, una pureza de 90

20. mol por ciento y con preferencia próxima a 95 o más mol por ciento. En general, a mayor pureza del isopreno, mayor velocidad de reacción y mayor aproximación de la estructura y de las propiedades del polímero resultante a las del caucho natural. Los acetilenos u otros no-

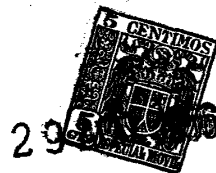
25. saturados, tales como las olefinas y otras diolefinas, deben mantenerse en un mínimo o eliminarse antes del empleo, ya que consumen catalizador y, además, tienden a reducir el peso molecular del polímero resultante. Antes de la polimerización de acuerdo con este invento,

30. mediante una técnica convencional debe eliminarse cualquier



- inhibidor de los normalmente presentes en un isopreno comercial. Se obtienen excelentes polímeros de acuerdo con este invento partiendo de isopreno "Pure Grade" o "Research Grade" (suministrados por Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, y ofrecidos como de una pureza de 99 y 99.6 mol por ciento, respectivamente, y con un índice de refracción, a 20°C de  $n_D^{20} = 1,422$ ). La única purificación necesaria de estos monómeros, antes del empleo, consiste en eliminar de los mismos los
5. inhibidores. Se obtienen también polímeros deseables de acuerdo con este invento partiendo de un isopreno de grado de pureza inferior (suministrado por Enjay Company) 91-93%, y que contiene pequeñas proporciones de acetileno y otros varios cuerpos no-saturados, a
10. condición de que el acetileno se elimine y las impurezas no saturadas se reduzcan por métodos químicos y de fraccionamiento bien conocidos, para preparar un monómero con una pureza de 95% aproximadamente y un índice de refracción a 20°C del orden de  $n_D^{20} = 1,4210$  a  $1,4216$ .
15. PREPARACION DEL CATALIZADOR
- 20.

- El catalizador se prepara fundiendo el metal, sumergido por ejemplo en vaselina o gelatina de petróleo, y sometiendo la masa fundida, mientras se mantiene a una temperatura superior al punto de fusión del litio, a
25. una agitación a gran velocidad, en una atmósfera inerte, para obtener granalla de litio metálico, finamente dividida, dispersada en la vaselina o gelatina de petróleo. Esta tiene por función el impedir que el aire entre en contacto con el litio metálico. Resulta adecuado cualquier otro medio susceptible de desempeñar esta misión,
- 30.



- tal como otros hidrocarburos disolventes inertes que hiervan a más de 200°C. por ejemplo el aceite mineral, la parafina y análogos. La preparación del catalizador ha de realizarse en un recipiente cerrado de material
5. no reactivo, tal como acero inoxidable o similar. Convenientemente, un agitador de gran velocidad proporciona la agitación. Se han obtenido excelentes resultados con dispersiones de catalizador obtenidas como se indica, en las que la proporción de catalizador era de 35% de
10. litio metálico aproximadamente, y las partículas de litio tenían un diámetro medio de unos  $20\mu$  o una extensión superficial de  $1\text{ m}^2$  por gramo, aproximadamente.

CONCENTRACION DE HUMEDAD, OXIGENO Y AIRE

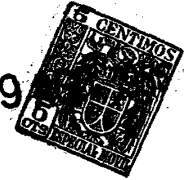
- En la zona de polimerización ha de mantenerse
15. la humedad en un valor mínimo, ya que tiende a consumir catalizador. El oxígeno, el nitrógeno y otros componentes del aire, se ha comprobado que inhiben la polimerización y, por tanto, han de eliminarse lo más posible de la zona de reacción. Estos materiales gaseosos se separan convenientemente haciendo hervir la carga de polimerización
20. y purgando o retirando una parte de ella (por ejemplo alrededor del 10%) de la vasija de polimerización antes de cerrarla y realizar la operación.

TEMPERATURA

25. Se ha observado que el peso molecular y la proporción de estructura 1,4 cis de los polímeros de acuerdo con este invento tienden a aumentar cuando disminuye la temperatura de polimerización. Una limitación práctica al llevar esta generalización a su consecuencia
30. lógica, está en un aumento del período de inducción y



- una reducción del ritmo de la reacción al descender la temperatura. Las temperaturas de polimerización pueden ser tan elevadas como 100°C. o tan bajas como 0°C. o inferiores. En general, se prefiere utilizar temperaturas
5. no inferiores a 70°C. ni superiores a 90°C. Si se desea polimerizar a bajas temperaturas sin periodos excesivos de inducción, o iniciación, es a menudo conveniente iniciar primero la polimerización y reducir luego apreciablemente la temperatura de los reactivos, para
  10. llevar a cabo la mayor parte de la polimerización a temperatura reducida. En tal caso, la polimerización se inicia convenientemente alrededor de 30°C a 70°C y luego la temperatura de reacción se reduce a cualquier temperatura inferior deseada, por debajo de la temperatura
  15. de iniciación, tan baja como alrededor de -20°C para terminar la polimerización. Las propiedades del polímero mejoran a medida que desciende la temperatura de polimerización. Consiguientemente, las polimerizaciones, de acuerdo con este invento, se llevan a cabo a la temperatura
  20. práctica más baja dentro de los límites antes indicados. Se consiguen una serie de temperaturas distintas, disponiendo una zona única de reacción con medios asociados para cambiar su temperatura. Como variante, pueden prepararse varias zonas de reacción, cada una de ellas dotada
  25. de medios con la misma asociados para mantenerla a cualquier temperatura predeterminada, y provista además de medios para trasladar el contenido a zonas de reacción sucesivas. El procedimiento se aplica fácilmente tanto de modo continuo como por etapas.



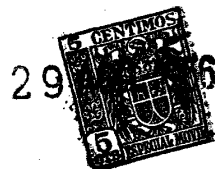
### POLIMERIZACION

Los polímeros pueden prepararse en botellas de vidrio corrientes, cerradas con tapones de corona revestidos de aluminio. Las botellas de polimerización nuevas han de secarse antes del uso.

5. La dispersión de catalizador puede añadirse a la botella por peso, trasladándola desde una varilla o espátula de vidrio a la solución de monómero, o bien el catalizador puede fundirse y añadirse en volumen.
10. El catalizador puede añadirse también en forma de una suspensión del mismo en el monómero, o en el disolvente, o en una mezcla de monómero y disolvente.

- El monómero y el disolvente se añaden en volumen, agregando exceso suficiente para poder retirar alrededor del 10% de la carga. La eliminación de oxígeno del espacio libre de la parte superior del monómero de la botella de polimerización, así como del oxígeno disuelto en el monómero o en el disolvente, es una etapa importante del procedimiento de carga de botellas. Al cargar éstas,
15. es conveniente hacer pasar el monómero y el disolvente a través del gel de sílice activado, alúmina activada u otro material análogo de preparación. El tapón se coloca suelto en la botella, y la mezcla de monómero y disolvente se hace hervir enérgicamente, colocando la botella en unbaño de arena calentado. Una vez derramado el 10% de la carga, la botella se cierra rápidamente. La experimentación ha demostrado la importancia de excluir el aire y el oxígeno, dado que éste inhibe drásticamente la polimerización.

20. Terminada la polimerización, se retira la solución



- gelatinosa de polímero resultante. El disolvente se separa del polímero de cualquier modo adecuado, tal como por evaporación, por destilación húmeda con agua caliente o vapor, o por separación del polímero por un alcohol o acetona. El polímero bruto se lava en un molino desleidor de laboratorio, para eliminar el catalizador. En cuanto éste se ha destruido, es conveniente añadir antioxidante, lavando nuevamente con agua despues de esta adición. Se utiliza agua fria para reducir al mínimo la oxidación del polímero. Este, una vez lavado, se lamina y se seca en vacío, a 50°C. en una estufa. El polímero secado, se ensaca, para excluir el aire antes del uso. (Nota: El polímero, despues de la polimerización, sólo debe exponerse al aire el tiempo mínimo necesario para introducirlo en el molino y retirarlo de él. Cuando se precise más tiempo, el polímero ha de protegerse de la atmósfera, por ejemplo sumergiéndolo en metanol que contenga 3% de antioxidante). Las polimerizaciones en mayor escala se llevan a cabo fácilmente aplicando la técnica anterior para botellas a equipo mayor. Análogamente, modificando las técnicas anteriores para botellas, de acuerdo con normas convencionales, las polimerizaciones de este invento se realizan fácilmente de modo continuo.

Una forma típica, es la siguiente:

|     |                                |                                 |
|-----|--------------------------------|---------------------------------|
| 25. | Isopreno                       | <u>Partes en peso</u><br>100,00 |
|     | Hidrocarburo disolvente inerte | 300,00                          |
|     | Litio, en forma de dispersión  | 0,15                            |



MACROESTRUCTURA DEL POLIISOPRENO

- Los poliisoprenos de este invento se han obtenido con pesos moleculares medios y distribuciones de pesos que se aproximan al caucho natural. Muchos de los poliisoprenos producidos de acuerdo con este invento tienen viscosidades medias inherentes típicas para el valor del caucho natural comercial de buen grado, o hasta superiores. Las cifras siguientes de viscosidad inherentes, se han obtenido por el procedimiento de G. D. Sands y B. L. Johnson, "Industrial and Engineering Chemistry", Vol. 19, pag. 261 (1947).

DETERMINACION ESPECTROSCOPICA CON RAYOS INFRA-ROJOS DE LA MICROESTRUCTURA DEL POLIISOPRENO

- Las proporciones de estructuras cis-1,4; trans-1,4; 1,2 y 3,4, en el poliisopreno, se determinan por un método espectroscópico, con luz infra-roja, ideado por J. L. Binder y sus colegas. Las cantidades relativas de las cuatro estructuras citadas, se encuentran midiendo las intensidades de las bandas de absorción infra-roja para 8,85, 8,68, 10,98 y 11,25 micrones, para los cuatro tipos de estructuras, en el orden antes indicado, e introduciendo estos valores en las ecuaciones:

$$(1) \quad D^i = e_1^i C_1 + e_2^i C_2 + e_3^i C_3 + e_4^i C_4$$

donde

$D^i$  = absorbancia (densidad óptica) del polímero a la longitud de onda  $i$

$e_1^i, 2, 3$  o  $4$  = absortividades (poderes absorbentes) de las varias estructuras para la longitud de onda  $i$ ; los subíndices 1, 2, 3 o 4 se refieren a las distintas estructuras componentes, y



29 A

C<sub>1</sub>, 2, 3 o 4 = concentraciones de las distintas estructuras; los subíndices 1, 2, 3 o 4 se refieren a las diferentes estructuras componentes.

5. Las cuatro ecuaciones así obtenidas, se resolvieron para C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, valores de las concentraciones de cis-1,4, trans-1,4, adición 1,2 y adición 3,4 en el polímero.

10. Los máximos de las longitudes de onda escogidos, y los valores de los poderes absorbentes e<sup>1</sup> para estas longitudes de onda para las distintas estructuras, figuran a continuación:

PODERES ABSORBENTES MOLARES e<sup>1</sup> A LONGITUDES DE ONDA DE

| <u>ESTRUCTURAS</u>       | <u>8,68 micrones</u> | <u>8,85 micrones</u> | <u>10,98 micrones</u> | <u>11,25 micrones</u> |
|--------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Adición 1,2              | 3,0                  | 3,0                  | 149,0                 | 9,0                   |
| 15. Adición 3,4          | 1,5                  | 2,0                  | 7,0                   | 145,0                 |
| Adición <u>cis</u> 1,4   | 3,583                | 6,518                | 1,860                 | 1,530                 |
| Adición <u>trans</u> 1,4 | 5,927                | 1,934                | 2,277                 | 1,885                 |

LA DIFRACCION DE LOS RAYOS X EVIDENCIA LA MICROESTRUCTURA DEL POLIISOPRENO

20. Las gráficas de difracción de los rayos X de los cauchos sintéticos de poliisopreno, sin idénticas a las obtenidas para el caucho de Hevea. Los poliisoprenos sintéticos convencionales, no acusan distribución cristalina alguna. La balata acusa una distribución cristalina, aunque completamente distinta de la ofrecida por la Hevea.  
25. La gráfica de difracción de rayos X para la Balata es típica de los polvos cristalinos.

El estudio de los ejemplos que figuran a continuación, permitirá una mejor comprensión de este invento.



EJEMPLO 1.

Se lavó con ácido sulfúrico concentrado, éter de petróleo "grado reactivo" como antes se dijo, hasta la decoloración; luego se lavó con agua y a continuación se secó en sulfato magnésico anhidro. Se cargaron dos muestras (A y B) en botellas de vidrio de 794 g. de acuerdo con las fórmulas siguientes, comprendiendo el éter de petróleo purificado:

|     |                          | <u>Partes en peso</u> |                  |
|-----|--------------------------|-----------------------|------------------|
|     |                          | <u>Muestra A</u>      | <u>Muestra B</u> |
| 10. | Isopreno +               | 170,00                | 170,00           |
|     | Eter de petróleo         | 0,00                  | 100,00           |
|     | Litio, dispersión al 35% | 0,73                  | 0,73             |

+ Suministrado por Enjay Company y purificado como antes se describe hasta una pureza de 95 mol por ciento, aproximadamente.

15. Al cargar las botellas anteriores, antes de llenarlas se purgaron con un gas inerte. Después de cargadas, se cerraron y sometieron a una temperatura de 50°C. hasta que la polimerización fué completa. Los polímeros se separaron del disolvente, se lavaron en un molino desleidor de laboratorio, para eliminar el álcali y se añadió un antioxidante (3% con respecto al peso del polímero) al polímero en el molino. Los polímeros lavados, se secaron a 52°C. en una estufa en vacío. Se realizaron las determinaciones de porcentaje de gel, viscosidad inherente y estructura infra-roja en los dos polímeros y en un producto típico Hevea de buen grado, que fueron como sigue:



TABLA 1

|   | <u>Muestra A</u> | <u>Muestra B</u> | <u>Hevea</u> |
|---|------------------|------------------|--------------|
| Gel %   | 52,70            | 9,80             | 26,3         |
| Viscosidad inherente                                    | 3,28             | 3,42             | 8 a 9        |
| 5. <u>Estructura indicada por la técnica infra-roja</u> |                  |                  |              |
| % <u>cis</u> 1,4  | 91,6             | 92,5             | 97,8         |
| % <u>trans</u> 1,4                                      | 0,0              | 0,0              | 0,0          |
| % 1,2   | 0,0              | 0,0              | 0,0          |
| % 3,4   | 7,9              | 7,2              | 2,2          |

10. Con referencia a los resultados anteriores, se observa que los dos polímeros obtenidos tenían microestructuras muy similares a Hevea. La muestra B sin embargo, obtenida de acuerdo con el procedimiento de este invento, contenía considerablemente menos gel que el Hevea y que una masa depolímero (muestra A) conseguida sin los beneficios de este invento.
- 15.

Se prepararon materiales de caucho combinando cada uno de los tres polímeros anteriores (incluso Hevea) con la fórmula siguiente (en cada caso se usaron los mismos ingredientes de mezcla y en las mismas cantidades).

|                  | <u>Partes en peso</u> |
|------------------|-----------------------|
| Polímero         | 100,00                |
| Oxido de zinc    | 3,0                   |
| Acido esteárico  | 3,0                   |
| Plastificante    | 3,0                   |
| Agente de curado | 3,0                   |
| Acelerador       | 1,2                   |
| 25. Antioxidante | 1,0                   |



Se obtuvieron los siguientes datos de ensayo físico:

TABLA 2

| <u>Curados a 138°C.</u>                      |                                | <u>Muestra A</u> | <u>Muestra B</u> | <u>Hevea</u> |
|--|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|
| <u>Modulo 600%; libras/pulg.<sup>2</sup></u> |                                |                  |                  |              |
|  | 30 minutos                     | 200              | 100              | 300          |
|  | 45 "                           | 125              | 200              | 300          |
|  | 60 "                           | 200              | 150              | 275          |
|  | 90 "                           | 175              | 150              | 300          |
| 5.   | <u>Tensil a la rotura</u>      |                  |                  |              |
|  | <u>Libras/pulgada cuadrada</u> |                  |                  |              |
|  | 30 minutos                     | 1075             | 2450             | 1650         |
|  | 45 "                           | 1350             | 2800             | 1575         |
|  | 60 "                           | 1175             | 2425             | 1925         |
|  | 90 "                           | 1175             | 2450             | 1875         |
|  | <u>Elongación %</u>            |                  |                  |              |
|  | 30 minutos                     | 950              | 1030             | 800          |
| 10.  | 45 "                           | 940              | 1020             | 780          |
|  | 60 "                           | 920              | 1010             | 810          |
|  | 90 "                           | 910              | 980              | 800          |
|  | <u>Plasticidad Williams</u>    |                  |                  |              |
|  | y3 (100°C.) Polímero           | 5,6              | 5,5              | 4,1          |
|  | Recuperación                   | 1,2              | 0,9              | 0,6          |
| 15.  | y3 (100°C.) Material           | 2,3              | 2,5              | 1,6          |
|  | Recuperación                   | 0,1              | 0,1              | 0,0          |

Con referencia a los datos anteriores, se observa que el caucho tensil para la muestra B (de acuerdo con este invento) es considerablemente superior al de la muestra A (no de acuerdo con este invento).

20. EJEMPLO 2.

Cuando se emplea un isopreno de mayor pureza, se obtienen poliisoprenos sintéticos de peso molecular



- más elevado, como antes se indicó. Como demostración de esto, se utilizó isopreno "Pure Grade" (suministrado por Phillips Petroleum Company) en la polimerización siguiente. Dos muestras C y D se cargaron en botellas de 794 g. de vidrio, de acuerdo con la fórmula siguiente:
- 5.

|                                  | <u>Partes en peso</u> |                  |
|----------------------------------|-----------------------|------------------|
|                                  | <u>Muestra C</u>      | <u>Muestra D</u> |
| Isopreno                         | 50,00                 | 50,00            |
| Eter de petróleo, grado reactivo | 0,00                  | 200,00           |
| Litio, dispersión al 35%         | 0,15                  | 0,15             |

- La polimerización de la muestra C se realizó a 50°C. hasta la terminación. La polimerización de la muestra D, se llevó a cabo a 30°C. Como en el ejemplo 1, se determinaron para estos dos polímeros el porcentaje de gel, la viscosidad inherente y la microestructura, que fueron como sigue:
- 10.

TABLA 3

|  | <u>Muestra C</u> | <u>Muestra D</u> |
|--|------------------|------------------|
|  | Gel %            | 23,80            |
| 15. Viscosidad inherente                             | 4,55             | 11,13            |
| <u>Estructura indicada por la técnica infra-roja</u> |                  |                  |
| % <u>cis</u> 1,4                                     | 93,0             | 94,3             |
| % <u>trans</u> 1,4                                   | 0,0              | 0,0              |
| % 1,2  | 0,0              | 0,0              |
| % 3,4  | 6,7              | 5,5              |

20. Con referencia a los datos anteriores, resulta evidente que empleando la técnica de este invento, la muestra D tenía una viscosidad inherente y un peso molecular



- correspondiente muy superiores y más próximos al caucho de Hevea que la muestra C, que no había aprovechado los beneficios de la técnica mejorada de este invento. Adicionalmente se observa que empleando la técnica perfeccionada de este invento, la muestra D no contenía prácticamente gel, mientras que la muestra C lo contenía en cantidad bastante apreciable.

EJEMPLO 3.

10. Como ilustración de la práctica de este invento con un disolvente distinto se polimerizó a 30°C la composición siguiente (el isopreno y el litio metálico) eran del mismo grado y pureza de los empleados en los ejemplos anteriores).

|                          | <u>Partes en peso</u> |
|--------------------------|-----------------------|
| Isopreno                 | 100,00                |
| n-pentano                | 300,00                |
| Litio, dispersión al 35% | 0,15                  |

15. En el polímero resultante, que tenía 9,8% de gel, se determinó la viscosidad inherente que fué de 9,46.

EJEMPLO 4.

20. Como ilustración de una preparación en mayor escala de un polímero de acuerdo con este invento, en una vasija de reacción de 190 litros se realizó una polimerización de prueba de la fórmula siguiente:

|                                  | <u>Partes en peso</u> |
|----------------------------------|-----------------------|
| Isopreno +                       | 100,00                |
| Eter de petróleo, grado reactivo | 300,00                |
| 25. Litio, dispersión al 35%     | 0,13                  |

+ "Pure Grade" suministrado por Phillips Petroleum Co.



29 AG

- La polimerización se llevó a cabo de 29,5°C a 37,7°C aproximadamente. Al terminar la polimerización se retiró el polímero del recipiente de reacción y se impregnó con isopropanol, para retirar el disolvente,
5. Después de la impregnación se lavó en un molino con agua fría y al final del lavado se añadió al polímero un 3% de antioxidante. A continuación se secó el polímero a 50°C. en una estufa en vacío. La viscosidad inherente del polímero resultante era de 10,7. Se mezclaron el
10. polímero y un caucho de Hevea típico de buen grado, con la fórmula siguiente cada uno de ellos:

|                 | <u>Partes en peso</u> |
|-----------------|-----------------------|
| Polímero        | 100,0                 |
| Oxido de zinc   | 3,0                   |
| Acido esteárico | 2,6                   |
| Plastificante   | 3,0                   |
| Negro de humo   | 50,0                  |
| Azufre          | 2,6                   |
| Acelerador      | 0,75                  |
| Antioxidante    | 1,6                   |

15. Las propiedades físicas de los dos compuestos, fueron:

|                                      | <u>Hevea</u> | <u>Muestra D</u> |
|--------------------------------------|--------------|------------------|
| <u>Curado 60 minutos a 138°C.</u>    |              |                  |
| Módulo 300%, libras/pulgada cuadrada | 2125         | 1750             |
| Tensil id.                           | 3825         | 3550             |
| 20. Elongación %                     | 480          | 540              |

29 AGO



|  | <u>Hevea</u> | <u>Muestra D</u> |
|--|--------------|------------------|
| <u>Curado 45 minutos a 138°C.</u>            |              |                  |
| <u>Vibrador forzado a 100°C.</u>             |              |                  |
| Módulo dinámico, libras/pulgada <sup>2</sup> | 198          | 200              |
| Fricción interna, kilopoises                 | 2,8          | 2,5              |
| 5. <u>Tensil al anillo a 100°C.</u>          |              |                  |
| Tensil, libras por pulgada cuadrada          | 21 25        | 1875             |
| Elongación %                                 | 480          | 450              |
| <u>Flexómetro Firestona</u>                  |              |                  |
| Temperatura de ensayo °C                     | 108          | 107              |
| Tiempo de desgarre, minutos                  | 25           | 31               |

10. EJEMPLO 5.

Como ilustración de la reducción de la temperatura de polimerización despues de la iniciación, se cargaron dos depósitos de reacción con la fórmula siguiente:

|                   | <u>Partes en peso</u> |
|-------------------|-----------------------|
| Isopreno          | 100,0                 |
| n-butano          | 300,0                 |
| Granalla de litio | 0,2                   |

15. La polimerización de los ingredientes de uno de los recipientes (muestra 15) se realizó de acuerdo con este invento, iniciándola a 50°C. y completándola a 0°C. La polimerización de los ingredientes del otro recipiente de reacción (muestra 16) se inició y completó
20. a 50°C. En cada uno de los polímeros resultantes se determinaron la viscosidad inherente, el porcentaje de gel y la estructura, por los rayos infra-rojos, que fueron como sigue:

230655

- 19 -



|                             | <u>Muestra 15</u> | <u>Muestra 16</u> |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Gel, por ciento             | 0,50              | 1,5               |
| Viscosidad inherente        | 6,85              | 8,16              |
| <u>Cis</u> 1,4 por ciento   | 94,20             | 84,70             |
| <u>Trans</u> 1,4 por ciento | 0,00              | 8,20              |
| 1,2 por ciento              | 0,00              | 0,00              |
| 5. 3,4 por ciento           | 5,80              | 7,00              |

Con referencia a los datos anteriores se observa que ambos polímeros no contenían, prácticamente, gel; esto es típico para las polimerizaciones en solución.

10. Aunque la viscosidad inherente de la muestra 15 es ligeramente inferior que la de la muestra 16, la estructura de aquélla era apreciablemente mejor que la de ésta.  
anteriores

- Con cada uno de los compuestos/se construyó la banda de rodadura de una cubierta de 8:00-15 de tipo normal. Las cubiertas se montaron e hicieron funcionar en un coche de pruebas, a velocidades elevadas. Asignando un valor arbitrario, a la par o de referencia, de 100 al desgaste de la cubierta con banda de rodadura de Hevea, la cubierta dotada de la banda de rodadura de caucho sintético de poliisopreno de acuerdo con este invento (muestra D), después de 19,000 km. de recorrido acusó un grado de desgaste de 92. La pista de rodadura de Hevea, después de los 19,000 km, estaba profundamente agrietada mientras que la banda de rodadura de poliisopreno sintético de acuerdo con este invento mostraba solamente ligeras grietas. La resistencia del caucho de poliisopreno al agrietamiento por flexión en sobresaliente.
- 15.
- 20.
- 25.

230655

- 20 -



230655

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica con fecha 1 de septiembre de 1955, nº 532.095 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios
10. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis"; caracterizándose por lo siguiente:
15.           1ª.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio metálico y de un hidrocarburo saturado, líquido y disolvente, en ausencia completa de oxígeno y de compuestos
20. que lo contengan.
- 2ª.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y de un hidrocarburo alifático saturado, líquido,
25. y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.
- 3ª.- Procedimiento, para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de



230655

litio y de un hidrocarburo cicloalifático saturado, líquido, y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y de éter de petróleo, y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y propano, y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

15. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y n-pentano y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

20. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y n-butano y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y n-heptano y en ausencia completa de oxígeno y de compuestos que lo contengan.

30. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético esencialmente cis, caracterizado

29 AGO 1956



230655

porque el producto obtenido es mucilaginoso, y además por comprender el polimerizar isopreno en presencia de litio y de un hidrocarburo saturado y disolvente, y en ausencia completa de oxígeno, de compuestos que lo contengan y de compuestos orgánicos no-saturados distintos del isopreno.

5. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis, caracterizado por comprender el someter una mezcla de isopreno, litio metálico y un hidrocarburo saturado disolvente, a una temperatura suficiente para iniciar la polimerización del isopreno, completando después la polimerización de éste, en la mezcla, a una temperatura apreciablemente inferior a la de iniciación de la polimerización.

10. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de 1,4-poliisopreno sintético, esencialmente cis; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 AGO. 1956

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. A.

