

231397

231397

PATENTE DE INVENCION

Case 21-0.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos".

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

=====
Este invento se refiere a un nuevo polímero mucilaginoso o elastomero de propiedades físicas y químicas análogas a las del caucho de Hevea, y a un método para preparar el mencionado polímero sintético mucilaginoso y perfeccionado.

5.

Es bien sabido que el caucho natural de Hevea es, esencialmente, un poliisopreno que contiene pequeñas cantidades de proteínas y otras sustancias derivadas del árbol del caucho. El caucho natural se caracteriza por poseer una excelente pegajosidad, especialmente después

10.

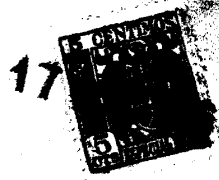


- de molerlo o malaxarlo; por producir vulcanizados de excelente resiliencia y bajas propiedades de histéresis, elevada resistencia a la tracción y buena flexibilidad a temperaturas reducidas; por producir vulcanizados de goma de elevada resistencia a la tracción y por presentar una estructura cristalina sometido a la tensión. Hasta ahora, todos los cauchos sintéticos de hidrocarburo, comparados con el caucho natural, no han mostrado propiedades cristalinas han tenido resistencias a la tracción extremadamente bajas y han ofrecido una histéresis relativamente elevada y una resiliencia relativamente baja. Aunque estos cauchos sintéticos, en general, han sido superiores al caucho natural en cuanto a la resistencia a la iniciación de grietas en servicio, han resultado muy inferiores en cuanto a la resistencia al desarrollo de los cortes.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Un objeto de este invento es proporcionar un caucho sintético dotado de las propiedades deseables del caucho natural y, especialmente, de histéresis reducida y de elevadas propiedades de resistencia a la tracción. Otro objeto es proporcionar un caucho sintético que posea las propiedades deseables del caucho natural y también algunas de las buenas y únicas propiedades de los cauchos sintéticos. Otro objeto es proporcionar un método de fabricación de los cauchos sintéticos perfeccionados que acaban de citarse. Otros objetos de este invento se harán evidentes en el curso de la descripción siguiente.

- 20.
- 25.
30. Durante los últimos años del siglo pasado se

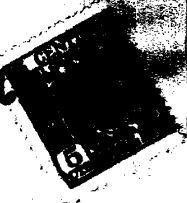
231397



- los alemanes como los rusos han fabricado cauchos comerciales de polibutadieno catalizador con sodio, pero estos productos no han alcanzado éxito al competir, en una base comercial, con los polímeros de emulsión.
5. Con respecto al empleo del litio metálico como catalizador de polimerización en el campo del caucho sintético, se han dado a conocer muy pocos trabajos, parcialmente porque el litio no ha podido encontrarse fácilmente con anterioridad y, además, porque las polimerizaciones intentadas en presencia de litio como catalizador, en general, han parecido desarrollarse a un ritmo mucho más lento que las polimerizaciones catalizadas con sodio.
10. De acuerdo con este invento, se ha descubierto que un catalizador a base de litio es susceptible de empleo con éxito para la copolimerización de isopreno, y estireno, para obtener polímeros nuevos muchos de los cuales se aproximan al caucho natural en cuanto a propiedades deseables, a condición de utilizarse técnicas adecuadas, también de acuerdo con este invento.
15. Los copolímeros sintéticos preferidos a que este invento se refiere, contienen hasta alrededor del 30% de estireno. Sin embargo, todos los copolímeros de isopreno y estireno están comprendidos dentro del campo de este invento, y poseen propiedades nuevas e interesantes.
20. Por "catalizador a base de litio" tal como en esta memoria se emplea, se indica el litio metálico y/o compuestos organolíticos. Por "compuestos organolíticos" tal como aquí se emplea se indican los distintos litio-hidrocarburos que, por ejemplo, son compuestos de litio-alkilo tales como litio-metilo, litio-etilo, litio-butilo, litio-amilo, litio-hexilo, litio-2-etilhexilo y litio-n-
- 25.
- 30.

231397

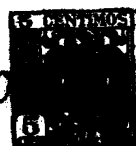
170



- reconoció que el caucho natural es un polímero de isopreno, y se realizaron varios intentos para obtener un caucho verdaderamente sintético, por polimerización del isopreno. Ninguno de estos intentos tuvo éxito, dado que los
5. productos mucilaginosos o elastómeros obtenidos poseían propiedades muy inferiores a las del caucho natural. Además, los procesos de polimerización resultaron extremadamente lentos y los productos mucilaginosos no pasaron de ser meras curiosidades de laboratorio. Durante la
10. primera parte de este siglo, se polimerizaron el butadieno y sus homologos, para obtener cauchos sintéticos de varios tipos, pero no se consiguió producir ningún caucho sintético comercialmente aceptable, hasta hace unos 25 años con el desarrollo en Alemania de los cauchos
15. Buna (partiendo del butadieno-1,3) y en este país del neopreno (partiendo del clorobutadieno). La comercialización en gran escala de los cauchos sintéticos de hidrocarburos durante los últimos 20 años se ha
20. realizado en la mayor parte en el campo de la polimerización de emulsiones, aunque la técnica de polimerización en emulsión no ha dado jamás por resultado un caucho sintético de hidrocarburo que se aproximara al caucho natural en cuanto a las propiedades de resistencia a la tensión y de histeresis.
25. Durante el último cuarto de siglo se ha realizado una labor experimental considerable en el campo de las polimerizaciones catalizadas con metales alcalinos. Exceptuando una pequeña cantidad de trabajos de laboratorio, toda esta actividad se ha relacionado
30. con el empleo de sodio metálico como catalizador. Tanto

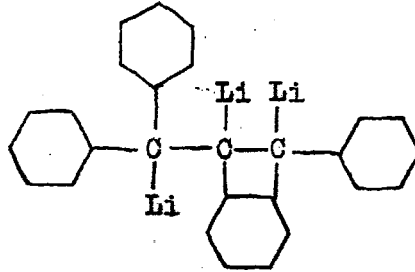
231397

170



- hexildecilo . Además de los compuestos alifáticos y saturados, de litio, son también adecuados los compuestos no-saturados tales como el litio-alilo, el litio-metalilo y similares. Los compuestos arílicos, alkarílicos y aralkílicos de litio, tales como litio-fenilo, los distintos litio-tolilos y litio-xililos, el litio-alfa- y beta-naftilo y similares, son también adecuados. Las mezclas de los distintos compuestos litio-hidrocarburo son igualmente apropiadas. Por ejemplo, puede prepararse un catalizador haciendo reaccionar un compuesto inicial litio-hidrocarburo sucesivamente con un alcohol y con una olefina, tal como el isopropileno (o sea una técnica análoga a la técnica "Alfin") por cuyo medio una proporción mayor o menos del litio del hidrocarburo inicial pasa a formar un litio-alkoxido, y un nuevo compuesto organo-lítico con la olefina. Constituyen compuestos hidrocarburo-litio adicionales los compuestos hidrocarburo-polilíticos, tales como por ejemplo cualquier hidrocarburo que contenga de 1 a 40 átomos de carbono aproximadamente, en el que el litio haya sustituido varios átomos de hidrógeno. Los ejemplos de compuestos hidrocarburo-polilitio adecuados, son los compuestos dilitio-alkileno, tales como el dilitio-metileno, dilitio-etileno, dilitio-trimetileno, dilitio-pentametileno, dilitio-hexametileno, dilitio-decametileno, dilitio-octodecametileno y 1,2-dilitio-propano. Otros hidrocarburos-polilíticos adecuados son los compuestos polilíticos aralkílicos, arílicos y alkarílicos, tales como el 1,4-dilitio-benceno, 1,5-dilitio-naftaleno, 1,2-dilitio-1,3-trifenil-propano, el compuesto de la fórmula
5.
10.
15.
20.
25.
30.

17



5. y similares. Son también apropiados los hidrocarburos tri-líticos y superiores, tales como el 1,3,5-trilitio-pentano, o 1,3,5-trilitio-benceno. Otros compuestos organolíticos comprenden las distintas litio-hidrocarburo-amidas. Debe tenerse presente que el litio metálico o los distintos compuestos organo-líticos indicados son adecuados para la producción de los polímeros a que este invento se refiere, tanto cuando se emplean solos como cuando se usan conjuntamente.

10. En cuanto a la cantidad de catalizador, en general, cuanto mayor sea la proporción en que el mismo se use, tanto más rápidamente se realizará la polimerización, y tanto menor será el peso molecular del producto. En general, debe emplearse una proporción de catalizador, tal que contenga de 0,01 a 1,0 g de litio aproximadamente, por cada 100 g de monómero presente en la mezcla de polimerización. Con preferencia, se utilizará la menor cantidad adecuada de catalizador, que corrientemente no contendrá más de 0,5 g. de litio aproximadamente por cada 100 g. de monómero. Los demás metales alcalinos y derivados organo-metálicos de metales distintos del litio, producen polímeros de isopreno y estireno, completamente distintos de los que constituyen

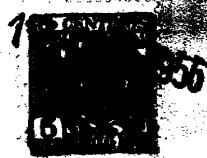


el objeto de este invento.

- La reacción puede realizarse por medio de técnicas de polimerización masiva, en las que el isopreno y el estireno en forma prácticamente no-diluida se ponen en contacto con el catalizador a base de litio, o mediante técnicas de solución en las que el isopreno y el estireno se disuelven en un disolvente inerte apropiado y se ponen en contacto con el catalizador. La temperatura de polimerización puede variar entre límites muy amplios, por ejemplo de 0°C. o inferior, hasta 100°C. aproximadamente. El isopreno y el estireno se encuentran en fase líquida o de vapor, según la temperatura y la presión que se empleen. Constituyen factores importantes que influyen en la estructura del polímero y en la velocidad de reacción; los siguientes:
1. Pureza del monómero
 2. Pureza del catalizador
 3. Concentración de humedad, aire y oxígeno
 4. Temperatura de reacción.

20. PUREZA DEL MONOMERO

Para obtener los polímeros a que este invento se refiere, se precisan monómeros de pureza elevada. Esto es cierto sobre todo en el caso del isopreno usado. Por isopreno de pureza elevada se indica un isopreno de, por lo menos, más de 90 mols por ciento de pureza y, con preferencia de cerca de 95 o más mols por ciento de pureza. En general, cuanto más puro sea el isopreno tanto más rápido será el ritmo de reacción, y tanto más próximas a las del caucho natural serán las estructura y las propiedades del polímero resultante. Los compuestos



- acetilénicos u otros no-saturados , tales como olefinas y otras diolefinas, deben conservarse al mínimo o eliminarse antes del empleo, dado que consumen catalizador y además tienden a reducir el peso molecular del polímero resultante. Cualquier inhibidor normalmente presente en un isopreno comercial, debe eliminarse por técnicas convencionales antes de la polimerización de acuerdo con este invento. Se obtiene excelentes polímeros de acuerdo con este invento, partiendo de isopreno Pure Grade (suministrado por Phillips Petroleum Co. de Bartlesville, Oklahoma y ofrecido como de una pureza de 99 mols por ciento y un índice de refracción, a 20°C. de $n_D^{20} = 1.422$) o Research Grade (Suministrado por la misma Compañía y ofrecido como de una pureza de 99,6 mols por ciento y un índice de refracción, a 20°C. de $n_D^{20} = 1.422$). La única purificación requerida de estos monómeros antes del empleo, es la eliminación de inhibidor de los mismos. Se obtienen también polímeros deseados de acuerdo con este invento partiendo de un isopreno de menor pureza (suministrado por Enjay Company, Inc.) que tiene una pureza de 91-93% y contiene cantidades pequeñas de alquil-acetileno y otros varios cuerpos no-saturados, a condición de que los compuestos acetilénicos se retiren y las impurezas no-saturadas se reduzcan por métodos químicos y de fraccionamiento conocidos, para producir un monomero de una pureza de 95% aproximadamente y un índice de refracción a 20°C. del orden de aproximadamente $n_D^{20} = 1.4210$ a 1.4216 . En los ejemplos siguientes, se usó isopreno de los tipos indicados de pureza. Para la purificación del estireno comercial
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



no precisan adoptarse precauciones especiales distintas de la sencilla destilación del mismo.

PREPARACION DEL CATALIZADOR

- En el caso de que el catalizador haya de ser el litio metálico, el metal se funde, se sumerge por ejemplo en vaselina, y la masa fundida se somete, mientras se mantiene por encima del punto de fusión del litio, a una agitación a velocidad elevada, en una atmósfera inerte, para producir litio metálico finamente dividido, dispersado en la vaselina cuya misión es la de impedir que el aire entre en contacto con el litio metálico; es también adecuado cualquier medio que realice esta función, tal como otros hidrocarburos inertes y disolventes que hiervan por encima de 200°C. tal como el aceite mineral, la parafina y similares. Debe tenerse presente que la agitación a velocidad elevada no es el único medio de obtener litio metálico en estado finamente dividido; cualquier otro medio para producir litio en estado de división relativamente fina, puede aplicarse también. La preparación del catalizador de litio metálico ha de llevarse a cabo en un recipiente cerrado de material no-reactivo, tal como el acero inoxidable o similar. Convenientemente, un agitador muy rápido proporciona la agitación. Se obtienen excelentes resultados con dispersiones de catalizador de litio metálico obtenidas, como anteriormente se indica, en las que las partículas de litio tienen un diámetro medio de unos 20 μ o una extensión superficial de alrededor de 1 m^2 por gramo.
5. ser el litio metálico, el metal se funde, se sumerge por ejemplo en vaselina, y la masa fundida se somete, mientras se mantiene por encima del punto de fusión del litio, a una agitación a velocidad elevada, en una atmósfera inerte, para producir litio metálico finamente dividido, dispersado en la vaselina cuya misión es la de impedir que el aire entre en contacto con el litio metálico; es también adecuado cualquier medio que realice esta función, tal como otros hidrocarburos inertes y disolventes que hiervan por encima de 200°C. tal como el aceite mineral, la parafina y similares. Debe tenerse presente que la agitación a velocidad elevada no es el único medio de obtener litio metálico en estado finamente dividido; cualquier otro medio para producir litio en estado de división relativamente fina, puede aplicarse también. La preparación del catalizador de litio metálico ha de llevarse a cabo en un recipiente cerrado de material no-reactivo, tal como el acero inoxidable o similar. Convenientemente, un agitador muy rápido proporciona la agitación. Se obtienen excelentes resultados con dispersiones de catalizador de litio metálico obtenidas, como anteriormente se indica, en las que las partículas de litio tienen un diámetro medio de unos 20 μ o una extensión superficial de alrededor de 1 m^2 por gramo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Los compuestos organo-líticos, adecuados como



catalizadores en la práctica de este invento, se obtienen de cualquier modo deseado. Una preparación conveniente de litio-hidrocarburo implica la reacción de litio metálico con un haluro de un hidrocarburo. A diferencia de los compuestos hidrocarburo-metal de metales alcalinos distintos del litio, la acción catalítica del catalizador litio hidrocarburo empleado en este invento, no parece ser afectada por la presencia de otros compuestos de sales de metales alcalinos. Por ejemplo, en la síntesis de compuestos metal alcalino-hidrocarburo, se producen, como sub-productos, haluros de metal alcalino. Análogamente, en el catalizador preparado por la técnica Alfíl antes mencionada, se hallan presentes alkóxidos de metal alcalino. En la catalisis de polimerización con derivados hidrocarburo-metal de metales distintos del litio, estas sales extrañas o esporádicas ejercen efectos considerables y, en muchos casos, esenciales. En la aplicación práctica de este invento, no parece que estas sales esporádicas tengan efecto alguno de ninguna clase; pueden dejarse en el catalizador hidrocarburo-litio, o permitir que se posen o sedimenten, sin cambiar apreciablemente la acción del catalizador. En el caso de que se desee emplear una amida de hidrocarburo-litio, como catalizador, puede prepararse fácilmente este compuesto haciendo reaccionar un hidrocarburo-litio con una amina secundaria, para producir la amida correspondiente.

CONCENTRACION DE HUMEDAD, OXIGENO Y AIRE.

En la zona de polimerización, la humedad ha de mantenerse en un mínimo, dado que tiende a consumir

- catalizador. El oxígeno, el nitrógeno y otros componentes del aire, se ha comprobado que inhiben la polimerización y, consiguientemente, deben mantenerse alejados de la zona de reacción, en cuanto sea posible. Estos materiales gaseosos se eliminan convenientemente haciendo hervir la carga a polimerizar y dejando escapar una parte (por ejemplo alrededor del 10% de la misma) del recipiente de polimerización, antes de cerrar éste y llevar a cabo la operación. Debe evitarse especialmente la presencia de compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados, tales como éteres, esterres, aminas y similares que corrientemente se consideran componentes esenciales de los sistemas catalizadores de metal alcalino. Estos compuestos han de excluirse rigurosamente de las mezclas de reacción de este invento.
- 5.
- 10.
- 15.

TEMPERATURA

- Se ha comprobado que el peso molecular y la proporción de estructura cis-1,4-de los polímeros de acuerdo con este invento, tienden a aumentar cuando disminuye la temperatura de polimerización. Además, la reacción es muy difícil de controlar a temperaturas elevadas, especialmente cuando se emplea isopreno de gran pureza. Consiguientemente, dentro de los límites de temperatura antes indicados, es conveniente operar a una temperatura tan baja como sea posible.
- 20.
- 25.

MICROESTRUCTURA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE ACUERDO CON ESTE INVENTO.

- Se sabe que las moléculas del caucho de Hevea, así como las de Balata, poseen esencialmente una estructura 1,4, que significa que las unidades de isopreno de
- 30.

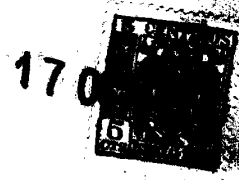


las moléculas están conectadas entre sí como resultado de adición 1,4, para producir una cadena lineal. Cada unidad de isopreno en una cadena molecular, contiene un grupo $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C- \end{array}$ en su parte central. Como resultado de los sustitutos conectados al doble enlace carbono-carbono, son posibles los dos isómeros cis y trans. Durante algún tiempo se ha creído que las moléculas de caucho Hevea eran esencialmente cis en su estructura, mientras que las moléculas de Balata eran esencialmente trans. Como es bien sabido el caucho de Hevea es muy "mucilaginoso", mientras que el de Balata es muy resinoso en sus propiedades.

Los recientes estudios con radiaciones infrarrojas, han demostrado que el caucho de Hevea contiene alrededor de 97,8% de estructura cis-1,4 y alrededor de 2,2% de estructura 3,4; la Balata está constituida por alrededor de 98,7% de estructura trans-1,4 y alrededor de 1,3 de estructura 3,4. Es típica de los polímeros de emulsión GR-S la estructura de 64% trans-1,4 18% cis-1,4 y 18% de 1,2. Los poliisoprenos mucilaginosos de emulsión contienen generalmente 65% o más de estructura trans-1,4.

La parte de isopreno de los copolímeros isopreno estireno obtenidos de acuerdo con este invento, es esencialmente de estructura cis-1,4. La estructura exacta de los polímeros depende considerablemente de la pureza de los monómeros, de la carga de estireno y de las técnicas de polimerización empleadas. Las partes de isopreno de estos polímeros acusan, por técnicas infrarrojas, por lo menos alrededor del 70% de estructura cis-1,4.

231897



Las proporciones de las adiciones cis-1,4, trans-1,4, 1,2, 3,4 y estireno en los polímeros obtenidos de acuerdo con este invento, se determinan mejor por medio del análisis infra-rojo. Las cantidades relativas

5. de las cinco estructuras indicadas, se encuentran midiendo las intensidades de las bandas infra-rojas de absorción a 8,85, 8,68, 10,98, 11,25 y 14,29 micrones para los cinco tipos de estructuras en el orden antes indicado, y sustituyendo dichos valores en la ecuación

10.
$$D^i = e_1^i C_1 + e_2^i C_2 + e_3^i C_3 + e_4^i C_4 + e_5^i C_5$$

en la que

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

$e_{1,2,3,4 \text{ o } 5}^i$ = poder absorbente de las diferentes estructuras para la longitud de onda i , los subíndices 1,2,3,4 o 5 se refieren a las distintas estructuras componentes,

15.

y

$C_{1,2,3,4 \text{ o } 5}$ = concentración de las distintas estructuras; los subíndices 1,2,3,4 o 5 se refieren a las distintas estructuras componentes.

Las cinco ecuaciones obtenidas de este modo se resuelven para C_1, C_2, C_3, C_4 y C_5 , valores de las concentraciones de las adiciones cis-1,4 trans-1,4, 1,2, 3,4 y estireno, componentes del polímero.

20.

Las longitudes de ondas máximas escogidas, y los valores de los poderes absorbentes e^i para estas longitudes de onda, para las diferentes estructuras, figuran en la Tabla siguiente:

25.

231897 170



PODERES ABSORBENTES MOLECULARES e ⁱ A LONGITUDES DE ONDA DE					
ESTRUCTURA	8,68 Micrones	8,85 Micrones	10,98 Micrones	11,25 Micrones	14,29 Micrones
Adición 1,2	3,531	3,531	149,000	10,199	1,731
Adición 3,4	1,541	1,815	7,363	145,000	1,581
Adición <u>cis</u> -1,4	3,583	6,518	1,860	1,530	0,572
Adición <u>trans</u> -1,4	5,927	1,934	2,277	1,885	0,567
Estireno	6,080	1,540	9,200	2,625	154,000

- Los valores de los porcentajes de los distintos tipos de productos de adición y estireno, basados en el polímero total, se obtienen dividiendo la concentración absoluta de cada tipo de componente, por la suma de las concentraciones de los cinco tipos de componentes (1,2; 3,4; cis; trans y estireno) determinadas, y multiplicando por 100% de modo que la suma de los porcentajes será siempre 100%. Con objeto de discernir la exactitud de la determinación, se busca la no-saturación total; ésta es el cociente de la suma de las concentraciones de los distintos componentes encontrados por el análisis infra-rojo, dividida por la concentración de la solución usada en el análisis, que se encuentra determinando los sólidos totales. En los ejemplos detallados que figuran a continuación, el porcentaje de estireno se considera como anteriormente (basado en el polímero total). En los ejemplos siguientes, el porcentaje de los demás componentes (que realmente son componentes de la parte de isopreno del polímero) del polímero, se considera sin embargo en cada caso como tanto por ciento de la parte de isopreno del polímero. La parte de isopreno
- 5.
- 10.
- 15
- 20.



del polímero, constituye el valor obtenido restando de 100 el porcentaje de estireno (basado en el polímero total). El porcentaje de cada uno de los demás componentes (basado solamente en la parte de isopreno del polímero) se obtiene consiguientemente en cada caso dividiendo el porcentaje del componente (basado en el polímero total) por el número obtenido restando de 100 el porcentaje de estireno (basado en el polímero total) y multiplicando por 100 la cifra así obtenida.

10. EVIDENCIA DE NATURALEZA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los tipos de difracción de rayos X de los copolímeros ampliados de este invento, que contienen hasta alrededor del 30% de estireno son típicos de los polímeros cristalinos. Dado que el contenido de estireno de los polímeros de este invento se aproxima al 30%, la cristalinidad resulta débil; hasta alrededor del 10% de estireno, los polímeros de este invento acusan distribuciones relativamente anérgicas de tipo cristalino para los rayos X.

20. MACROESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS DE ESTE INVENTO

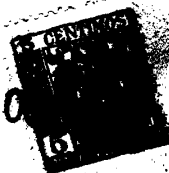
Los polímeros de este invento se han obtenido con pesos moleculares medios y distribuciones ponderales que se aproximaban a las del caucho natural. Muchos de estos polímeros, obtenidos de acuerdo con este invento, tienen viscosidades inherentes medias típicas de o incluso superiores a, los valores del caucho natural, comercial de buena calidad. Las cifras de viscosidad inherente que figuran a continuación se obtienen por el procedimiento de G.D. Sands y B.L. Johnson "Industrial & Engineering Chemistry" Vol. 19, pág. 261 (1947).



OPERACIONES DE POLIMERIZACION Y OBTENCION DEL POLIMERO

Para las operaciones de laboratorio en pequeña escala, las reacciones de polimerización se realizan convenientemente en botellas de vidrio cerradas con

5. tapones de corona revestidos con pan de aluminio u otro material inerte y flexible en planchas. Antes de emplearlas, las botellas han de secarse, por ejemplo por flameado e inundación con helio, argon u otro gas inerte. A menudo es conveniente, aunque los monómeros
10. y disolvente (si se usa) hayan sido purificados previamente, someter estos materiales a una última purificación antes de cargarlos, por ejemplo haciéndolos pasar a través de una columna de adsorción de gel de sílice, durante la carga. Los disolventes preferidos son los
15. hidrocarburos disolventes alifáticos cicloalifáticos y aromáticos, tales como pentano, hexano, heptano, éter de petróleo, benceno, ciclopentano y similares. En la botella durante la carga, se mantiene con preferencia una atmósfera de gas inerte tal como helio, argon o
20. similar, para evitar el contacto del oxígeno con el monómero, y corrientemente convendrá completar la purga de oxígeno del sistema dejando que se evapore una parte de los monómeros con la botella tapada suavemente. El catalizador se añade por cualquier medio adecuado y,
25. corrientemente se introduce el último, inmediatamente antes de cerrar la botella. La botella cerrada puede colocarse en una rueda de polimerización, dispuesta para sumergirse y hacer girar la botella en un baño de agua a la temperatura de polimerización deseada, o bien,
30. después de sacudirla brevemente o de someterla a otra



- agitación para mezclar el catalizador y los demás componentes, la botellas puede dejarse permanecer en reposo en un medio mantenido a la temperatura de polimerización deseada. La polimerización se terminará corrientemente
5. en 3 a 60 horas, según la temperatura, la concentración del catalizador y otras condiciones pertinentes. Comúnmente es necesario romper la botella para retirar el polímero. Dado que éste no contiene anti-oxidantes, puede experimentar la oxidación. Un método preferido
10. para proteger el polímero contra la oxidación, consiste en sumergirlo en una solución de un antioxidante en metanol, isopropanol u otro alcohol, y en agitar la mezcla. El alcohol sirve como vehículo para distribuir el anti-oxidante, y como agente de destrucción del
15. catalizador. El polímero separado se lava a continuación, con preferencia, con agua en un molino de lavado, generalmente con adición de nuevos agentes de estabilización, y se seca.

- En las operaciones de polimerización en gran
20. escala, de acuerdo con este invento, deben usarse técnicas correspondientes. Corrientemente, la reacción se realizará en un autoclave cerrado, provisto de una envoltura de intercambio térmico, y de un agitador rotativo. La evitación de la contaminación por oxígeno
25. se consigue muy fácilmente evacuando el recipiente antes de cargar los monómeros y otros componentes de polimerización, y evaporando y expulsando una parte de la carga para barrer toda traza de oxígeno que se halle presente. Como precaución para la pureza del monómero,
30. en la tubería de carga se intercala preferentemente una



- columna de adsorción de gel de sílice o de otro tipo adecuado. El catalizador, con preferencia se carga el último, convenientemente desde un recipiente auxiliar de carga sometido a presión con un gas inerte, y
5. que comunica con el recipiente de polimerización, por medio de un conducto con válvulas . Es conveniente disponer un condensador de reflujo para ayudar a regular la temperatura. Al terminar la polimerización, la masa obtenida se retira y se sumerge en una masa de metanol,
 10. isopropanol u otro alcohol que contenga un anti-oxidante, y se agita con el líquido para precipitar el polímero, destruir al catalizador e incorporar el anti-oxidante. La masa precipitada se muele o malaxa con agua en un moline lavador para eliminar el alcohol, incorporándose
 15. anti-oxidante adicional, durante esta operación. El producto se seca luego para guardarlo y utilizarlo.

Para aclarar la aplicación práctica de este invento, pueden consultarse los ejemplos que figuran a continuación.

20. EJEMPLO 1.

Se mezclaron entre sí los materiales siguientes (excluyendo el catalizador) y se hicieron pasar a través de una columna de gel de sílice, al interior de una cámara de reacción.

	Partes en peso
Estireno	10,00
Isopreno	90,00
Eter de petróleo	300,00
Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato blanco)	0,14

30.

231897

170



5. A continuación se introdujo en la cámara de reacción el litio metálico catalizador. Se cerró herméticamente la cámara de reacción, y los componentes se polimerizaron a 60°C. El polímero resultante se obtuvo de acuerdo con las técnicas antes indicadas y se determinó en el mismo el contenido de gel y la viscosidad inherente. La proporción de gel en el polímero era de 2,3%; la viscosidad inherente del mismo, fué de 9,06. La microestructura del polímero se determinó por técnicas infra-rojas antes descritas y resultó ser la siguiente.

	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero.</u>	<u>% basado en el polímero total</u>
15.	Adición <u>cis-1,4</u> 92,8	Estireno 2,7
	" <u>trans-1,4</u> 0,0	
	" <u>1,2</u> 0,0	
	" <u>3,4</u> 7,1	

El tipo de difracción de rayos X de este polímero era de naturaleza cristalina.

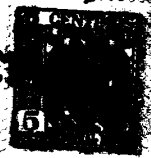
EJEMPLO 2.

20. Se polimerizó a 50°C. la mezcla siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	61,5
Estireno	38,5
Eter de petróleo	143,5
25. Dilítio-pentametileno (expresado en litio elemental)	0,01

30. La proporción de gel del polímero resultante era 0,5%; su viscosidad inherente, 5,15. El análisis del polímero por técnica infra-roja era

231897 17 OCT



	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero</u>		<u>% basado en el polímero total</u>
	Adición <u>cis-1,4</u>	74,7	Estireno 35,5
	" <u>trans-1,4</u>	15,3	
	" 1,2	0,7	
5.	" 3,4	9,3	

EJEMPLO 3.

Se polimerizó de 50 a 60°C. la mezcla siguiente

	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	91,0
10. Estireno	9,0
Eter de petróleo	300,0
Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	2,0

15. En este polímero no se determinó la proporción de gel ni la viscosidad inherente.

La estructura del polímero, por análisis infrarrojo era

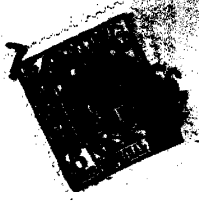
	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero.</u>		<u>% basado en el polímero total.</u>
	Adición <u>cis-1,4</u>	89,9	Estireno 7,7
20.	" <u>trans-1,4</u>	3,2	
	" 1,2	0,2	
	" 3,4	6,8	

EJEMPLO 4.

25. Se polimerizó a 50°C. la mezcla siguiente:

231397

17



	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	70,0
Estireno	30,0
Eter de petróleo	300,0
Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	0,2

5.

El polímero resultante no contenía gel y su viscosidad inherente era de 4,92. La estructura del polímero comprobada por técnica infra-roja, era:

10.	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero</u>		<u>% basado en el polímero total</u>
	Adición <u>cis</u> -1,4	84,3	Estireno 19,5
	" <u>trans</u> -1,4	5,9	
	" 1,2	0,8	
	" 3,4	9,8	

15.

EJEMPLO 5.

Como nueva ilustración de la aplicación práctica de este invento, se cargaron los materiales siguientes en la cámara de reacción de acuerdo con el procedimiento similar al antes indicado.

20.

	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	65,0
Estireno	35,0
Eter de petróleo	152,0
Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	0,2

25.

Los materiales anteriores se polimerizaron a 50°C. hasta que la polimerización fué completa. El polímero resultante tenía 2,5^{de}/gel y su viscosidad inherente era 4,07. El análisis por técnica infra-roja, fué el siguiente:

30.



	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero</u>	<u>% basado en el polímero total</u>
	Adición <u>cis</u> -1,4	81,8
	Adición <u>trans</u> -1,4	8,5
	Adición-1,2	0,05
5.	Adición-3,4	9,2
		Estireno 29,2

Por la difracción de rayos X se evidenció una traza de cristalinidad.

EJEMPLO 6.

Se cargaron en un reactor de polimerización, de acuerdo con el procedimiento antes indicado, los materiales siguientes.

	<u>Partes en peso</u>
	Isopreno 75,00
	Estireno 25,00
15.	Eter de petróleo 170,00
	Dilitio-pentametileno (expresado en litio elemental) 0,81

Los materiales anteriores se polimerizaron a 50°C. El polímero resultante tenía 0,2 de gel y una viscosidad inherente de 4,68. La microestructura del mismo, determinada por medios infra-rojos, era la siguiente:

	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero</u>	<u>% basado en el polímero total</u>
	Adición <u>cis</u> -1,4	81,6
	" <u>trans</u> -1,4	8,9
25.	" 1,2	0,0
	" 3,4	9,5
		Estireno 24,1

EJEMPLO 7.

Se cargaron en una cámara de reacción de acuerdo



con el procedimiento en general indicado anteriormente, los materiales siguientes:

		<u>PARTES EN PESO</u>
5.	Isopreno	77,0
	Estireno	23,0
	Eter de petróleo	180,00
	Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	0,2

10. Los materiales se polimerizaron a 50°C. hasta terminar la polimerización. El polímero resultante tenía 1,5% de gel y una viscosidad inherente de 9,8. El tipo de difracción de rayos X de este polímero, era de naturaleza cristalina.

EJEMPLO 8

15. Como ilustración de la aplicación práctica de este invento en el caso de polimerización masiva, se cargaron en una cámara de reacción los materiales siguientes.

		<u>Partes en peso</u>
20.	Isopreno	85,00
	Estireno	15,00
	Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	0,50

25. Los materiales anteriores se polimerizaron a 50°C. para obtener un polímero de acuerdo con este invento.

EJEMPLO 9.

30. Como nueva ilustración de la obtención de un polímero de acuerdo con este invento, se polimerizaron a 50°C. los materiales siguientes.



	<u>Partes en peso</u>
Isopreno	90,00
Estireno	10,0
Eter de petróleo	300,0
5. Litio metálico (dispersión al 35% en petrolato)	0,2

El polímero resultante tenía 2,8 de gel y una viscosidad inherente de 7,3. La microestructura del polímero, por técnica infra-roja, era:

10.	<u>% basado en la parte de isopreno del polímero</u>		<u>% basado en el Polímero total</u>
	Adición <u>cis</u> -1,4	78,9	Estireno 8,7
	" <u>trans</u> -1,4	12,4	
	" 1,2	0,0	
	" 3,4	8,5	

15. El polímero se preparó en forma de material de goma (denominado a continuación Polímero A) de acuerdo con la fórmula siguiente

	<u>Partes en peso</u>
20. Polímero	100,00
Oxido de cinc	5,00
Acido esteárico	4,00
Azufre	3,00
Acelerador	0,75
Antioxidante	1,60

25. Con objeto de realizar la comparación, se preparó caucho de Hevea de acuerdo con la misma fórmula. En los dos compuestos se realizaron ensayos físicos, y los resultados figuran en la Tabla 1.

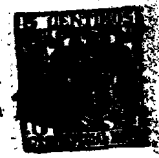


TABLA 1

		<u>Material de goma</u>	
<u>Curado a 127°C.</u>		<u>Polímero A</u>	<u>Hevea</u>
<u>módulo 600% (libras/pulgada²)</u>			
	40 minutos	--	425
	45 "	250	1100
5.	50 "	400	1600
<u>Tensión a la rotura id.</u>			
	40 minutos	--	1675
	45 "	2275	3150
	50 "	1925	3525
10.	<u>Elongación, %</u>		
	40 minutos	--	780
	45 "	2940	740
	50 "	840	720

15. Otra parte de polímero A y otra del mismo caucho de Hevea, se prepararon en un material típico para banda de rodadura, como sigue.

		<u>Partes en peso</u>
	Polímero	100,0
	Negro de humo	50,00
20.	Oxido de cinc	3,0
	Acido esteárico	2,6
	Plastificador	3,0
	Azufre	2,6
	Acelerador	0,5
25.	Antioxidante	2,0

Se determinaron las propiedades físicas de los dos compuestos anteriores, que figuran en la tabla 2 siguiente:



TABLA 2

		<u>Material banda rodadura</u>	
		<u>Polímero A</u>	<u>Hevea</u>
<u>Curado a 138°C.</u>			
<u>módulo 300% (libras/pulgada²)</u>			
	30 minutos	950	1300
5.	45 minutos	1725	1650
	60 minutos	1950	1875
	90 minutos	1825	1825
<u>Tensión a la rotura id.</u>			
	30 minutos	3175	3275
10.	45 "	2925	3625
	60 "	2800	3900
	90 "	2600	3825
<u>Elongación %</u>			
	30 minutos	730	560
15.	45 "	500	540
	60 "	420	540
	90 "	510	530
<u>Curado 60 minutos a 138°C.</u>			
<u>Vibrador forzado a 100°C.</u>			
	Módulo dinámico, libras/pulgada ²	207	177
20.	Módulo estático, id.	177	139
	Tricción interna kilopoises	2,7	2,8

Los nuevos polímeros de este invento, como antes se indicó, poseen propiedades y características hasta ahora no obtenidas en ningún polímero sintético sencillo.

25. Los polímeros de este invento, y especialmente los que contienen por lo menos alrededor de 60% de isopreno, son polímeros esencialmente de adición cis-1,4; la parte de isopreno de los mismos constituye aproximadamente el

17 OCT 1955

231397

- 70% o más de producto de adición cis-1,4. Muchos de los polímeros de este invento, tienen pesos moleculares del orden del caucho de Hevea o superiores a él. Muchos de los polímeros de este invento contienen muy poco gel.
5. Muchos de los polímeros y especialmente los que no contienen más del 30% de estireno aproximadamente, al extenderse acusan un diagrama de rayos X correspondiente a fibras cristalinas, análogo al caucho de Hevea extendido. Los polímeros de este invento vulcanizados en material corriente o reforzado proporcionan resistencias a la tensión comparables a las del caucho de Hevea. Los materiales vulcanizados reforzados que contienen los polímeros de este invento, presentan baja histéresis y un módulo elevado que puede compararse con el del caucho natural, módulo más elevado que los cauchos sintéticos de la técnica anterior, y resistencia excelente al desgaste y al agrietamiento por flexión.
- 10.
- 15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 noviembre de 1955, nº Ser. 544.353, acogiéndose por lo tanto a los beneficios 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
- 25.
30. por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de

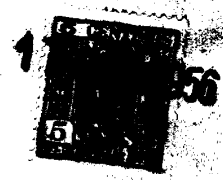
231397



polímeros mucilaginosos"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un polímero sintético de isopreno y estireno formado polimerizando isopreno y estireno en presencia de un catalizador a base de litio.
10. 2^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un polímero sintético de isopreno y estireno, formado polimerizando isopreno y estireno en presencia de litio metálico.
15. 3^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un polímero sintético de isopreno y estireno formado polimerizando isopreno y estireno en presencia de un compuesto organo-lítico.
20. 4^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por comprender el polimerizar una mezcla de isopreno y estireno en presencia de un catalizador a base de litio.
25. 5^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla de isopreno y estireno, en solución en un disolvente inerte, con un catalizador a base de litio.
30. 6^a.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero isopreno-estireno en el que la parte de isopreno contenga, por análisis infra-rojo, por lo

231397



menos alrededor de 70% de estructura cis-1,4, formado por contacto de una mezcla de isopreno y estireno con un catalizador a base de litio.

5. 7^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla de isopreno, de una pureza mínima de 95 mols por ciento, aproximadamente, y estireno, con un catalizador a base de litio.

10. 8^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero de isopreno y estireno que, una vez extendido, acusa un esquema de rayos X correspondiente a la fibra cristalina; el mencionado copolímero contiene hasta alrededor de 30% de estireno y se forma poniendo en contacto una mezcla de isopreno y estireno con un catalizador a base de litio.

20. 9^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la preparación de un copolímero vulcanizado de isopreno y estireno cuyas propiedades físicas duplican prácticamente las de un caucho de Hevea vulcanizado; dicho copolímero contiene, por lo menos, 70% de isopreno y se forma poniendo en contacto una mezcla de isopreno y estireno con un catalizador a base de litio.

25. 10^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la obtención de polímeros de isopreno y estireno, y por comprender el polimerizar una mezcla de isopreno y estireno, por medio de un catalizador de litio metálico.

30. 11^o.- Procedimiento de obtención de polímeros

231397

mucilaginosos, caracterizado por permitir la obtención de polímeros de isopreno y estireno y por comprender el polimerizar una mezcla de estos cuerpos, por medio de un catalizador órgano-lítico.

5. 12^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la obtención de un polímero de isopreno y estireno y por comprender el polimerizar una mezcla de estos cuerpos, en ausencia práctica de oxígeno y de compuestos que lo contenga, con un catalizador a base de litio.

10. 13^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de isopreno y estireno en el que la porción diénica del mismo contiene, por análisis infrarrojo, por lo menos alrededor de 70% de estructura cis-1,4.

15. 14^o.- Procedimiento de obtención de polímeros mucilaginosos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1956

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ASEBO Y MODET
P. F.