

7 MAR 1950



P.- 19.242
P.90 Sp.
Rehecha I

255504

255504

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años
a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda; por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIISOPRENO".

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización del isopreno, y en particular a un procedimiento para la polimerización de isopreno en que el producto resultante es totalmente, o casi totalmente, el producto cis de adición en 1,4.

Es sabido que puede polimerizarse el isopreno para producir el producto cis de adición en 1,4. Esto puede realizarse, por ejemplo, por el llamado "procedimiento catalizado por litio", que se conduce a temperaturas por debajo de 120°C y a presiones que son menores de 35 atm. Normalmente, los



255504

procedimientos se conducen a presiones ordinarias y a temperaturas del orden de 40-85°. Con el fin de producir polímero que posea un alto contenido de 1,4 cis, se conducen las polimerizaciones en ausencia de varias impurezas que son perjudiciales para los procedimientos generales. Tales impurezas incluyen, por ejemplo, humedad, oxígeno, compuestos que contengan oxígeno, azufre, compuestos que contengan azufre y similares. El efecto de tales impurezas puede ser producir polímero que tenga bastante menos del polímero deseado, o bien las impurezas pueden reaccionar con el catalizador reduciendo las velocidades de polimerización o el rendimiento de polímero.

Otra clase de compuestos que siempre se ha considerado que son perjudiciales son los que tienen átomos de hidrógeno activo, tal como hidrocarburos acetilénicos e hidrocarburos no saturados distintos del hidrocarburo que se va a polimerizar. En todo caso, la práctica era conducir las polimerizaciones de isopreno en condiciones en que todas las impurezas del tipo últimamente mencionado se eliminaban lo más posible a causa de las dificultades de realización que pueden surgir. Una de estas dificultades es que el producto final puede carecer de uniformidad si se emplean operaciones continuas u operaciones discontinuas y esta falta de uniformidad es de vital importancia en cuanto a los aspectos comerciales del polímero.

El presente invento está dirigido particularmente a la polimerización de isopreno por procedimientos catalizados por litio, en que el producto final contiene una proporción muy grande del producto de adición cis en 1,4. El cis-1,4-poliisopreno es un caucho sintético de alta utilidad y

255504



es particularmente útil en la manufactura de neumáticos de
automóviles y camiones. Sin embargo, para que el cis-1,4-po-
liisopreno sea útil con este fin, no debe contener una pro-
porción muy alta de los otros productos de adición posibles,
5 tales como los productos de adición 1,2-, trans-1,4- ó 3,4-.
Si se conduce la polimerización del isopreno en presencia de
demasiadas impurezas del tipo descrito, el polímero final
puede contener gran cantidad de las otras formas de polímero,
de modo que se obtiene un producto que cae fuera de la gama
10 de caucho útil. Esto, en efecto, es generalmente cierto, de
modo que hasta ahora se ha creído que es vital que también
la polimerización de isopreno catalizada por litio sea con-
ducida en ausencia total de toda clase de impurezas. El pre-
sente invento se basa en el descubrimiento de que puede pro-
ducirse el cis-1,4-poliisopreno en presencia de ciertos hi-
15 drocarburos no saturados sin influir desfavorablemente en la
polimerización o en la naturaleza del producto y, en efecto,
puede conducirse así dando muy importantes ventajas.

De acuerdo con el presente invento, el isopreno se po-
20 limeriza por medio de un procedimiento para la producción de
poliisopreno con un alto contenido cis-1,4 polimerizando iso-
preno en presencia de un catalizador organolítico, en el cual
la polimerización se lleva a cabo en presencia de una canti-
dad notable de monocolefina(s). Como resultado de esta técni-
ca se experimentará una importante reducción en los costes
25 generales de operación. Sorprendentemente, el isopreno se
polimeriza selectivamente y las mono-olefinas permanecen inal-
teradas, de modo que se separan fácilmente del producto cis-
1,4-poliisopreno. Se reconocerá que esta peculiaridad es una
30 divergencia notable respecto de las doctrinas de la técnica



255504

anterior.

La principal ventaja aportada por el presente invento es que puede polimerizarse isopreno bruto para dar un polímero que tiene un alto contenido cis-1,4 sin someter el isopreno bruto a costosos procedimientos de separación. La mejor manera en que puede ilustrarse esto es describiendo brevemente lo que está implicado en la producción del isopreno. Sucintamente, el isopreno puede ser producido deshidrogenando isopentano, terc-amilenos, 3-metil-buteno-1 o mezclas de ellos. En realidad tales procesos se usan comercialmente y la antigua técnica de producción de isopreno por la deshidrogenación de hidrocarburos en C_5 del tipo descrito es perfectamente conocida y está altamente desarrollada. Se observará que en la técnica antigua de preparación de isopreno a partir de los hidrocarburos antes mencionados, la cantidad de isopreno que está presente en el producto de reacción es bastante baja, esto es, del orden de alrededor del 40% en peso. A veces puede aumentarse esta cantidad por adopción de cuidadosos métodos de producción o por varios perfeccionamientos en los procedimientos de deshidrogenación, pero en general puede tomarse 40% como un número representativo, aunque en la práctica real puede ser considerablemente menor que éste. Esto significa que en el producto de reacción de los procedimientos de deshidrogenación queda del orden de alrededor del 60% o más de otras olefinas en C_5 , que se separaban casi enteramente antes de considerar al isopreno suficientemente puro para la producción de cis-1,4-poliisopreno. La separación de las olefinas tanto si son metilbutenos o amilenos que no han reaccionado, consume tiempo y requiere desembolsos de capital de varios millones de dólares puede te-

255504



nerse una idea de la complejidad de tal operación por un exámen de la técnica antigua.

Los metilbutenos, terc-amilenos y otras mono-olefinas no sólo no copolimerizarán con el isopreno cuando la polimerización se conduce en presencia de catalizadores organolíticos, sino que, al mismo tiempo, el isopreno se polimerizará con un alto contenido del producto de adición cis,1-4. Esto es un descubrimiento sorprendente, ya que se ha dicho que una mezcla de isopreno y mono-olefinas dará por resultado un polímero que tenga un bajo contenido de cis-1,4 y por tanto será un producto inferior.

El isopreno que se somete a la polimerización de acuerdo con el presente procedimiento es en esencia una mezcla cruda obtenida de la deshidrogenación de hidrocarburos en C_5 . El material crudo puede ser realmente una mezcla de isopreno, isopentano, terc-amilenos y 3-metil-buteno-1. Los tres últimos componentes estarían presentes normalmente en una cantidad mayor del 50% en peso del total. El porcentaje real de cada uno de los componentes en C_5 variará mucho dependiendo de los procedimientos de deshidrogenación, pero la peculiaridad significativa del presente invento es que es indiferente qué cantidad de pentenos están contenidos en la mezcla puesto que no polimerizarán o copolimerizarán en presencia de los catalizadores organolíticos actuales; sino que por el contrario solamente polimerizará el isopreno. El invento se refiere, por lo tanto, entre otras cosas, a un procedimiento en el que la cantidad de isopreno presente en la mezcla de reacción o en el material de partida empleado para la polimerización es menor del 50% en peso.

Los hidrocarburos en C_5 obtenidos en la deshidrogena-

255504



ción suponen generalmente el 100% de la mezcla cruda, pero es posible, dependiendo de los procedimientos usados para la deshidrogenación, que pasen a la mezcla cruda cantidades pequeñas o trazas de sustancias extrañas. Una de tales impurezas puede ser, por ejemplo, humedad. Si no está presente en cantidad demasiado grande, no influirá desfavorablemente en los procedimientos del presente invento. Si se desea eliminar el agua, puede pasarse la mezcla simplemente por una torre que contenga un agente de desecación corriente. Otras impurezas que pueden estar presentes incluyen compuestos que contengan azufre, que pueden originarse por ejemplo a partir de catalizadores que contengan azufre. Tales impurezas pueden ser eliminadas fácilmente pasando el hidrocarburo crudo por tamices moleculares. Cualquier otra impureza puede ser eliminada análogamente por una extracción simple y selectiva por trenes de purificación adecuados. Otro tipo de material extraño que puede estar contenido en la mezcla cruda de hidrocarburos en C_5 son mono-olefinas distintas de las que tienen cinco átomos de carbono, como etileno, propileno, deceno-1, etc. Tales olefinas pueden originarse a causa de las altas temperaturas usadas durante la deshidrogenación de hidrocarburos en C_5 , por las cuales pueden tener lugar reformación, degradación o dimerización. Una peculiaridad sorprendente del presente invento es que el isopreno no copolimerizará con otros mono-olefinas y de igual importancia es el descubrimiento de que tales mono-olefinas no influirán desfavorablemente en la formación del cis-1,4-poliisopreno, sea en cantidad o en velocidad.

Aunque el tratamiento de la fracción en C_5 deshidrogenada para eliminar cualquier material indeseable no repre-

95534 278



senta un problema operativo insuperable, se apreciará fácilmente, desde luego, que se obtiene una ventaja si la fracción en C_5 que se usa en el presente invento se prepara en condiciones que minimicen o eliminen la formación de materiales indeseables en el hidrocarburo crudo. Así, la mejor práctica será conducir la deshidrogenación con un catalizador de deshidrogenación exento de azufre. Análogamente, será mejor suministrar externamente el calor necesario para la deshidrogenación que inyectar vapor recalentado en la mezcla de hidrocarburos en C_5 mezclados. En todo caso, las polimerizaciones del presente invento no dependen de ningún método particular de producir isopreno si se mezcla con mono-olefinas y si sucede que pueden estar presentes mono-olefinas en C_5 en grandes cantidades, generalmente mayores de alrededor del 50% en peso.

El catalizador que se emplea en los procedimientos presentes puede ser cualquiera de los llamados sistemas "catalizados por litio". Por "catalizado por litio" se quiere decir compuestos de hidrocarbilo litio. En la realización más preferible, el catalizador se selecciona entre compuestos de alcohol-litio en que el radical alquilo tiene de 2 a 8 átomos en cadena recta y más preferibles son los que tienen de 4 a 6 átomos de carbono en cadena recta. Pueden usarse alcohol-litios que tengan hasta 12 átomos de carbono, pero son actualmente menos preferidos porque son difíciles de preparar en forma altamente purificada. Los alquil-litios preferidos, tal como n-butil-litio o n-amil-litio, son fácilmente adquiribles por los conductos comerciales normales. Pueden emplearse como catalizadores alquil-litios que tengan ramificaciones en el radical alquilo, pero son menos prefe-

255504



ribles porque reducen la proporción del polímero cis-1,4 deseado en el producto final. Por ejemplo, el sec-butil-litio es menos preferible que el n-butil-litio y menos preferible aún es el terc-butil-litio. Para los fines de este invento se entenderá que cuando se hace referencia a los catalizados alquil-líticos, se incluyen también formas polímeras de ellos. Esto es porque algunos de los alquil-líticos se ha encontrado que existen en formas distintas de la monómera. Por ejemplo, el catalizador n-butil-litio puede ser activo realmente como hexámero en benceno y otros disolventes.

Como previamente se indicó, el polímero preparado por los procedimientos de este invento es un caucho sintético útil. Tales polímeros, sin embargo, requieren un peso molecular suficientemente alto y también una proporción suficientemente alta del producto de adición cis-1,4. Es conveniente expresar el peso molecular en términos de la viscosidad intrínseca del polímero y para los fines de esta descripción los pesos moleculares se definirán en adelante por la viscosidad intrínseca medida en decilitros por gramo en tolueno a 25°C. Al considerar los intervalos de pesos moleculares útiles, se encuentra que una viscosidad intrínseca de 2 a 12 aproximadamente, cae dentro del intervalo de caucho sintético útil. El contenido de cis-1,4 del poliisopreno se determina, para los fines de este invento, por análisis en el infrarrojo.

Una importante consideración al obtener un polímero dentro del intervalo de caucho útil es la cantidad de catalizador que se emplea. Como generalización puede establecerse qué cantidades superiores de catalizador darán viscosidades intrínseca menores. Resulta que la mínima concentración

255504



de catalizador producirá productos que tengan pesos moleculares superiores, pero esto está limitado por el descubrimiento de que se alcanza un mínimo crítico de catalizador a unos 0,03 milimoles por mol de isopreno y cantidades menores no producirán un aumento apreciable en la viscosidad intrínseca ni en la cantidad de configuración cis-1,4. En la realización preferible el alquil-litio se emplea en una cantidad que oscila entre 0,04, aproximadamente, y 1,0, aproximadamente, milimoles por mol de isopreno, pero este intervalo puede variarse dependiendo de otras variables que han de ser consideradas más adelante y puede alcanzar hasta 1,5 milimoles de catalizador por mol de dieno.

Otro importante factor a considerar al obtener los productos deseados es la temperatura a que se conduce la polimerización. En general, pueden emplearse temperaturas comprendidas entre -20°C y 100°C aproximadamente, pero el trabajo en los extremos de este intervalo de temperaturas producirá considerablemente menos estereoespecificidad y/o pesos moleculares inadecuados. Se ha encontrado que las temperaturas comprendidas entre unos 25°C y 85°C producen los máximos rendimientos del polímero cis-1,4, y son, por tanto, preferidas. En un procedimiento que ha sido sugerido, pueden calentarse primero a unos 40°C las materias iniciales mezcladas, después de lo cual se añade el catalizador y poco después se reduce la temperatura a unos $20-30^{\circ}\text{C}$ y se mantiene dentro de este intervalo de temperatura durante un corto periodo de tiempo. Después se elevará la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción y la polimerización se mantiene entonces a la temperatura de polimerización deseada. La calefacción inicial del dieno en el disolvente en presencia.

255504

-7 MAY



del catalizador tiene la ventaja de que se evita un periodo de inducción más largo.

El (los) procedimiento(s) de este invento se lleva(n) a cabo ventajosamente en un sistema cerrado, evitando así pérdida de monómero por evaporación. Un sistema cerrado excluye también del sistema el aire y la humedad. Como procedimiento conveniente, la presión a que se realiza la reacción puede ser la presión creada por el sistema, esto es, presión autógena. No obstante, si se desea, pueden ser empleadas presiones superiores o inferiores. El tiempo requerido para que se complete la reacción variará dependiendo de las variables arriba mencionadas, siendo las temperaturas el factor más importante a tener en cuenta. A temperaturas superiores el tiempo de reacción es menor, pero, como se indicó antes, el producto no es tan satisfactorio. A la temperatura preferente de 25-85°C pueden requerirse de 10 minutos a 60 horas. A temperaturas superiores el tiempo será menor y a temperaturas inferiores el tiempo requerido será notablemente mayor.

La polimerización se realiza siempre en fase líquida. El diluyente pueden ser solamente las mono-olefinas e hidrocarburos contenidos en la mezcla de alimentación. Si se desea, puede haber presente isopentano añadido, pero generalmente no se requiere nada de este último. A medida que transcurre la polimerización, la mezcla de reacción se hace cada vez más viscosa a medida que el polímero se forma y permanece en solución, hasta que se termina la polimerización destruyendo el catalizador o hasta que se consume el catalizador activo. Es preferible el último procedimiento, ya que tiende a producir polímero más uniforme, especialmente en opera-

255504



5 ciones discontinuas. Si se adopta el primer procedimiento, puede terminarse la polimerización añadiendo a la mezcla de reacción un agente coagulante, como isopropanol, acetona, etc., con lo cual el polímero coagula como grumos de caucho. Después pueden separarse estos grumos por cualquier operación ordinaria, como filtración. El hidrocarburo en C_5 no reaccionado puede ser recuperado y devuelto a la unidad de deshidrogenación.

10 El procedimiento de este invento es adecuado para operaciones por tandas, intermitentes o continuas. La operación continua por el presente procedimiento es eficiente y capaz de producir grandes cantidades de producto uniforme en tiempos relativamente cortos.

15 El invento puede ser ilustrado en gran detalle por los siguientes ejemplos no limitativos:

EJEMPLO I

20 En un experimento preliminar se polimeriza, en presencia de 78% en peso de penteno-1, una muestra hidrogenada de isopreno conteniendo 96,9% de isopreno. La mezcla de isopreno y penteno-1 se calienta a unos 55°C, después de lo cual se añade catalizador. El catalizador para esta reacción es 0,24 partes por ciento de monómero de n-butil-litio. Después de añadir el catalizador, se mantiene la temperatura a unos 55°C durante 360 minutos. La polimerización se conduce en un recipiente de presión provisto de un agitador, termómetro y camisa de refrigeración. La polimerización se termina por adición de varios cm^3 de alcohol isopropílico, con lo cual coagula una masa grumosa de polímero y se recoge y, por análisis infrarrojo, se encuentra que contiene 90% del producto de adición cis-1,4 y 4 y 6%, respectivamente, de produc-

25

30

255504



tos de adición trans-1,4 y 3,4. No se observa ningún polímero del penteno-1 ni ningún copolímero. El polímero recogido tiene una V.I. de 3,67 y la conversión es 88 moles por ciento.

5 EJEMPLO II

En otro experimento preliminar se repiten los procedimientos del ejemplo I, excepto en que la alimentación de isopreno contiene 75% en peso de piperileno (que a veces está contenido en cantidades bastante considerables en el isopreno preparado por deshidrogenación). La temperatura de polimerización es 45°C y el catalizador es n-butil-litio en una cantidad de 0,143 partes por cien de isopreno. Al cabo de 600 minutos de polimerización, el polímero recogido contiene 93% de cis-1,4-poliisopreno y 7% de 3,4-poliisopreno. No se observa ningún polímero ni copolímero del piperileno. El polímero recuperado tiene una V.I. de 1,64.

15 EJEMPLO III

Se repite el procedimiento del ejemplo II, excepto en que el isopreno se mezcla con 35% en peso de butadieno. La polimerización se conduce en presencia de isopentano como disolvente. En este caso se obtiene un copolímero, de lo cual se deduce que el presente procedimiento es adecuado con tal de que no esté contenido butadieno en la alimentación.

20 EJEMPLO IV

Se realiza aún otro experimento preliminar siguiendo el procedimiento del ejemplo II, en el cual el isopreno se mezcla con 78,5% en peso de amilenos mezclados. La polimerización se conduce a 45°C durante 600 minutos, estando presente n-butil-litio en una cantidad de 0,32 partes por cien de isopreno. El producto recuperado está exento de polímero o

255504



copolímero de amileno y contiene 94% de producto de adición cis-1,4 y 6% de producto de adición 3,4. Tiene una V.I. de 5,28.

EJEMPLO V

5 Se repite el procedimiento del ejemplo IV, excepto en que los amilenos mezclados están presentes en una cantidad de 76,25% en peso y el isopreno en una cantidad del 23,75% en peso. El catalizador está presente en una cantidad de 0,02 partes por cien del isopreno. La polimerización es a
10 55°C hasta que hay una conversión del isopreno de alrededor de 82 moles por ciento. El producto final tiene el mismo contenido de cis-1,4 y 3,4 que en el ejemplo IV. La V.I. es 6,1 y tampoco hay polimerización de los amilenos.

EJEMPLO VI

15 Se repite el procedimiento del ejemplo V, excepto en que los amilenos mezclados están presentes en una cantidad de 72,6% en peso y el catalizador está presente en una cantidad de 0,01 partes por cien de isopreno. La V.I. del polímero recuperado es 7,75 con 82% de conversión y el contenido de cis-1,4 es 88%, siendo 12% el contenido de 3,4. No se
20 observan polímeros de los amilenos.

EJEMPLO VII

25 Para este experimento se usa isopreno crudo obtenido durante una deshidrogenación comercial regular de una mezcla de isopentano y amilenos mezclados. La alimentación cruda tiene el análisis aproximado siguiente:

	Isopreno	24% en peso
	n-pentano	7%
	2-metil-buteno-2	44%
30	2-metil-buteno-1	23%

255504



5 El resto comprende hidrocarburos diversos, incluyendo piperileno, penteno-2, penteno-1, etileno, propileno, isopentano y otros hidrocarburos en cantidades muy pequeñas. La polimerización se lleva a cabo a 55°C durante 360 minutos usando n-butil-litio como catalizador en una cantidad de 0,04 partes por cien de isopreno. El polímero recuperado contiene alrededor de 92% de cis-1,4-poliisopreno y alrededor de 8% de 3,4-poliisopreno. Tiene una V.I. de 8,6 y está exento de copolímero y de otros polímeros.

10 Por los ejemplos anteriores se verá que este invento es capaz de numerosas modificaciones particularmente en lo referente a la composición de la alimentación monómera, las temperaturas y presiones de polimerización, cantidad de catalizador, etc. Tales modificaciones, sin embargo, se entenderá que están dentro del campo de este invento.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 5 de Febrero de 1.959, bajo el número 791.264, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

NOTA

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1ª.- Un procedimiento para la fabricación de poliisopreno que tiene un alto contenido de cis-1,4 polimerizando isopreno en presencia de un catalizador organolítico, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de una cantidad sustancial de mono-olefina(s).

255504



2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa como material de partida empleado para la polimerización una mezcla que comprende isopreno y una cantidad sustancial de por lo menos una mono-olefina, de preferencia una mono-olefina en C₅, tal como n-pentenos, metilbutenos o amilenos.

3º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de isopreno presente en la mezcla de reacción o en el material de partida empleado para la polimerización es menor del 50% en peso.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la razón en peso entre las cantidades de mono-olefina(s) y la cantidad de isopreno presente en la mezcla de reacción o en el material de partida empleado para la polimerización es mayor de 1:1.

5º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de cantidades notables de dienos distintos de los dienos en C₅.

6º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia o prácticamente en ausencia de dienos conjugados distintos del isopreno, por ejemplo butadieno.

7º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el reactor de polimerización del isopreno se alimenta con un isopreno técnico crudo, en cuya preparación no se ha(n) tomado medida(s) especial(es) para evitar la formación de mono-olefina(s) ni/o medidas especiales para eliminar mono-olefina(s).



255504

8º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador es un alquil-litio.

5 9º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador es n-butil-litio.

10 10º.- Un procedimiento para la manufactura de artículos con forma, caracterizado porque en su manufactura se hace uso total o parcialmente de poliisopreno(s) obtenido(s) por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

11º.- Un procedimiento para la fabricación de poliisopreno.

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 MAY. 1960

F.A.
Alberto de Elz...
F. A. de Elz...

JM. *[Handwritten signature]*