

276189

P.- 22.507  
P. 4065 Sp



25 ABM. 1962 276189

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 5 de abril de 1962, con el N<sup>o</sup> 276189

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandt  
laan, La Haya, Holanda.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  
UN DIENO CONJUGADO CON UN CATALIZADOR A BASE  
DE LITIO "

-----  
Esta invención se refiere a mejoras en la  
polimerización de dienos conjugados para producir elas  
tómeros sintéticos en los que predomina el producto de  
adición cis 1,4, con catalizadores de base de litio.

5 Es sabido, ahora, que los dienos conjuga-  
dos pueden polimerizarse para producir un polímero elas  
tómero en el que predomina el producto de adición cis -  
1,4.- Los productos de adición cis 1,4 de, por ejemplo,  
isopreno, se asemejan en estructura al caucho natural -  
10 de la variedad Hevea.- Sin embargo, no es suficiente -

276189

25



que el isopreno sea polimerizado para producir un elas  
tómero sólido, ya que existen otras numerosas conside-  
raciones que hay que controlar si el producto resultante  
ha de ser útil en la práctica.- Estas otras consi-  
5 deraciones incluyen, por ejemplo, el peso molecular --  
del producto, porcentaje de contenido en adición cis --  
1,4, viscosidad Mooney, distribución del peso molecular,  
y otras consideraciones físicas y químicas, que, en ú  
ltimo término, hacen al polímero digno de atención.- El  
10 contenido de adición cis 1,4 y el peso molecular, el -  
cual está representado por la viscosidad intrínseca --  
(V.I.), son de la mayor importancia.- Ambos valores -  
son importantes, debido a que ejercen un efecto regulad  
dor sobre el producto final.- Generalmente, cuanto --  
15 más elevado es el contenido en cis 1,4, mejor es el --  
producto.- Por otra parte, la V.I. debe ser controla-  
da dentro de ciertos valores y, si la V.I. es de masi-  
do elevada o demasiado baja, el producto resultante --  
tiene en la práctica una utilidad más limitada.- La -  
20 extensión en la que estas propiedades son regulables,-  
depende de varias variables que están implicadas en --  
los procedimientos de polimerización.- Dos de las más  
importantes variables son la naturaleza del catalizad  
dor y la cantidad en que éste se emplea.

25 La presente invención está dirigida a las  
mejoras en los procedimientos para polimerizar dienos  
conjugados, como, por ejemplo, isopreno y butadieno, -  
con catalizadores a los que se hace referencia como --  
"de base de litio".- Los catalizadores "de base de litio"  
30 son catalizadores que contienen litio y/o compuestos -

276189

25 ABR



de litio, cuyos catalizadores efectúan la polimeriza-  
ción de dienos conjugados para producir elastómeros sin-  
téticos que tienen una parte predominante del producto  
de adición cis 1,4.- Con bastante frecuencia, como en  
5 el caso del isopreno, el contenido en cis 1,4 es del -  
órden de 90-95%.- Entre los catalizadores de base de  
litio bien conocidos, se pueden mencionar el metal li-  
tio, hidrocarburos de litio, amidas de órgano-litio, -  
diversas mezclas de los mismos, y semejantes.- Entre -  
10 las especies de catalizadores más preferidos, se pueden  
mencionar los compuestos de alcohol litio, tales como  
n-butil litio, sec-butil litio, amil litio, isobutil -  
litio y otros compuestos de alcohol litio, en particu-  
lar, los que tienen hasta 6 átomos de carbono.- Una -  
15 de las características de los catalizadores de base de  
litio, es que la producción de un contenido elevado en  
cis 1,4, está invariablemente acompañada por un peso -  
molecular resultante elevado para concentraciones ade-  
cuadas de polímero en el producto de reacción.- El pe-  
20 so molecular elevado, representado por la viscosidad -  
intrínseca, produce dificultades prácticas durante la  
fabricación de los vulcanizados.- Aunque ha habido su-  
gerencias para la reducción de la V.I., aunque mante-  
niendo la elevada pureza estructural, estas sugerencias  
25 no han sido particularmente fructíferas de modo que en  
el pasado se regulaban los procedimientos de polimeri-  
zación para producir un elastómero con una V.I. más ba-  
ja.- Como resultado, el producto está acompañado, in-  
variablemente, por una reducción en el contenido en --  
30 cis 1,4.- A esta relación entre la estructura y la V.I.

27000

25 ABR



se hace referencia, algunas veces, como "el agarre V.I.  
-estructura".- El efecto desfavorable del agarre puede  
ser reducido, algunas veces, por medio de un control -  
extremadamente cuidadoso de las condiciones de polime-  
5 rización, de la pureza de las corrientes de alimenta-  
ción, de la concentración del monómero en el disolven-  
te, y semejantes.- Sin embargo, este control rígido -  
presenta desventajas evidentes para una operación co-  
mercial, así como por tener limitaciones inherentes.--  
10 La presente invención proporciona procedimientos por -  
medio de los cuales se elimina el agarre de V.I.-estruc-  
tura anteriormente mencionado, en otras palabras, es -  
eliminada la interdependencia del contenido en cis 1,4  
respecto de la V.I.- De acuerdo con la invención, se-  
15 obtienen productos de un contenido en adición cis 1,4  
más elevado, mientras que, simultáneamente, se permite  
el control de la viscosidad intrínseca hasta cualquier  
valor deseado.- El poliisopreno cis 1,4 producido, po-  
see un elevado porcentaje de producto de adición cis -  
20 1,4, cualquiera que sea la viscosidad intrínseca o el  
peso molecular.

Estos y otros objetos se consiguen por me-  
dio del procedimiento para polimerizar un dieno conju-  
gado con un catalizador de base de litio, a una tempe-  
25 ratura que abarca desde la temperatura ambiente hasta  
80°C. para producir un producto en el que predomina el  
producto de adición cis 1,4, conduciéndose la polimeri-  
zación en presencia de un disolvente hidrocarbonado --  
inerte, por medio de la mejora que comprende añadir al  
30 reactor un terminador de cadena de polimerización, cuan

276180

25 AB



do la conversión del dieno está comprendido entre 20 y 80% en peso, teniendo el terminador de cadena un átomo de hidrógeno activo, y siendo la cantidad añadida suficiente, por lo menos, para destruir la actividad del catalizador de base de litio activo presente durante la polimerización, añadiendo después de esto una cantidad adicional de catalizador, cuya cantidad es, por lo menos, equivalente a la cantidad añadida de terminador.- En la práctica, la cantidad de terminador de cadena -- añadida está en exceso sobre la cantidad suficiente para destruir la actividad del catalizador de base de litio activo, y la cantidad adicional de catalizador añadida es equivalente a la cantidad de determinador añadida.- Por este procedimiento, la polimerización se termina por medio del terminador de cadena y, a continuación, se vuelve a iniciar la polimerización por la subsiguiente adición de catalizador.- La terminación y reaniciación es conseguida por el uso de cantidades equivalentes de terminador y catalizador, de manera que se obtenga elastómero sintético que tiene un contenido en cis 1,4 tan elevado como el catalizador es capaz de producir, mientras que la viscosidad intrínseca se controla por el momento de la polimerización en que el elastómero tiene la V.I. deseada.

La invención se describirá con mayor detalle con relación a ejemplos específicos y con relación a las figuras 1 y 2.- Para la finalidad de describir la invención, es más conveniente seleccionar dienos y catalizadores representativos, y hacer referencia a ellos.- Sin embargo, debe entenderse que la invención

276189

25



no está limitada a esto, ni a los ejemplos específicos  
ilustrados, ya que se encuentra que la presente inven-  
ción es aplicable, de manera característica, a la poli-  
merización de dienos conjugados, como clase, con cata-  
lizadores de base de litio.

Continuando con la descripción de esta in-  
vención, se hace referencia a un procedimiento típico  
para polimerizar isopreno con un catalizador típico de  
base de litio, como butil litio.- El catalizador de -  
polimerización puede ser cargado a un reactor que con-  
tiene el isopreno disuelto en un disolvente hidrocarbo-  
nado inerte, tal como isopentano, amileno u otro disol-  
vente hidrocarbonado alifático, inerte, normalmente lí-  
quido.- La concentración del isopreno en el disolven-  
te no es crítica, constituyendo más bien materia de --  
economía del procedimiento.- Sin embargo, en general  
el monómero está presente en una cantidad de desde 5%  
hasta 25% en peso, prefiriéndose de 10 a 20%.- La po-  
limerización se conduce a temperaturas que abarcan des-  
de aproximadamente la temperatura ambiente, hasta apro-  
ximadamente 30°C, prefiriéndose temperaturas que abar-  
can desde aproximadamente 40°C hasta 65°C.- La polime-  
rización está caracterizada, además porque se conduce  
en reactores cerrados, de manera que queden excluidas  
las impurezas atmosféricas tales como oxígeno y humedad.  
Las impurezas que se encuentran, normalmente, en el isopre-  
no comercial son también perjudiciales, y, por consi-  
guiente, es una práctica común el tratar el isopreno -  
para eliminar o desactivar estas impurezas, en particu-  
lar los acetilenos.- La polimerización se puede condu

27618925 AB



5 cir, también, de una manera continua, aunque estas poli-  
merizaciones son más difíciles de controlar.- Sin em-  
bargo, se pueden conseguir operaciones continuas, y la  
presente invención aporta una ventaja sustancial que -  
reside en que el producto resultante evita una de las  
desventajas que existían para ello, bien en polimeriza-  
ciones en tanda o de tipo continuo.- La cantidad de  
catalizador de base de litio que se emplea varía mucho,  
dependiendo del catalizador de base de litio particu-  
lar, de la pureza del monómero, de la temperatura de -  
10 reacción y de consideraciones similares.- Sin embargo,  
en general, se pueden emplear concentraciones del orden  
de desde 1 hasta 45 ppm (partes por millón), siendo más  
corrientes las cantidades del orden de 1,5 a 20 ppm.--  
15 Con cantidades inferiores de catalizador activo, el --  
elastómero resultante posee un contenido en cis 1,4 --  
más elevado y un peso molecular más elevado.- La pre-  
sente invención modifica los procedimientos de la téc-  
nica anterior, por medio de la "terminación-reinicia-  
20 ción" anteriormente descrita, proporcionando el máximo  
contenido en cis 1,4 para cualquier V.I. deseada.

Para un mejor entendimiento de esta inven-  
ción, hay que explicar dos asuntos de importancia prác-  
tica.- El primer asunto es que la mejor práctica con-  
siste en mantener la concentración del catalizador esen-  
25 cialmente constante a lo largo de toda la polimeriza-  
ción.- Esto es importante en tanto que la estructura  
del elastómero depende de la concentración del catali-  
zador activo.- Así pues, debe fijarse el nivel de ca-  
30 talizador.- Sin embargo, esto no significa que quede



25 ABR

excluida una estructura final media, ya que es una media lo que invariablemente se obtiene en realidad.

El segundo asunto que hay que explicar, es que constituye una suposición razonable el que un mol\_ de catalizador de base de litio sea responsable de la\_ 5  
formación de una molécula de polímero de dieno, con in\_ dependencia de su peso molecular.- Esta suposición -- tiene una base verdadera en la teoría y en la práctica, ya que parece que la cadena de polímero en crecimiento se une al catalizador de base de litio de manera que - 10  
una sola molécula del catalizador proporciona la energía para una cadena en crecimiento.- Siendo este el - caso, se observará que en cualquier instante particular, en la teoría, el polímero tendría un márgen relativamen\_ 15  
te estrecho de distribución de peso molecular.

Con la concentración de catalizador activo fijada a un nivel para que dé un máximo, o muy elevado, contenido en sus 1,4, la polimerización es terminada con un terminador de polimerización cuando el polímero alcanza la V.I. deseada, la cual es, normalmente, la V.I. deseada del producto final.- La adición del terminador destruye el catalizador y termina el crecimiento de las 20  
cadenas de polímero.- Una vez hecho esto, se vuelve a iniciar la polimerización del monómero restante, permitiendo que continúe la polimerización reiniciada hasta\_ 25  
que el polímero alcance o se aproxime a la misma V.I.

El peso molecular del producto deseado depende, principalmente, de ciertas consideraciones prácticas y, éstas a su vez, están relacionadas con el -- 30  
elastómero particular de que se trata.- Para el poli-

270189

25



isopreno cis 1,4, la viscosidad intrínseca debería estar entre 5 y 12 y, más preferiblemente, debería estar entre 6,0 y 10,0.- Si la V.I. es mucho más elevada, -  
5 aparecen ciertas dificultades cuando el elastómero se trata durante la fabricación de, por ejemplo, material para cubiertas de automóvil.- Para V.I. más baja pueden aparecer ciertas dificultades de manipulado durante la recuperación y almacenaje.- En el caso de polibutadieno cis 1,4, la V.I. puede abarcar desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 8,0 y producir, todavía, un producto altamente adecuado.- Sin embargo, en ambos casos la V.I. puede ser más elevada o más baja, sin afectar la viabilidad de esta invención.- Resulta un hallazgo sorprendente e inesperado el que pueda ser realizada cualquier polimerización para producir el contenido elevado en cis 1,4 y cualquier V.I. deseada.- Como se ha indicado anteriormente, el contenido en cis 1,4 es más o menos determinado por la elección del catalizador y de otras variables del procedimiento.  
15 La V.I. se controla añadiendo un terminador del tipo anteriormente mencionado, cuando se ha alcanzado la V.I. deseada.- Sin embargo, sucede que la conversión del monómero es, por lo general, demasiado baja para una operación económica, de manera que, en lugar de recuperar el polímero de la reacción de terminación, se vuelve a iniciar la polimerización por adición de catalizador en una cantidad aproximadamente equivalente a la cantidad de terminador añadida.- Todavía otro hallazgo inesperado, es que una reiniciación producirá, esencialmente, el mismo polímero de V.I., al repetir la --  
20  
25  
30

276189



conversión donde tuvo lugar la terminación.- Estas ca-  
racterísticas serán mejor entendidas haciendo referen-  
cia a los dibujos.

La Figura 1 es una representación logarit-  
mica típica que muestra la relación entre la V.I. y el  
catalizador activo.- En la Figura 1 se ha representa-  
do, en las ordenadas, la cantidad de catalizador acti-  
vo en ppm, frente a la viscosidad intrínseca en dl/g en  
las abscisas.- Una tal representación se puede prepa-  
rar a partir de dos o tres puntos establecidos por me-  
dio de dos o tres polimerizaciones que utilizan dife-  
rentes concentraciones de catalizador, y anotando la -  
V.I. para la misma conversión.- La Figura 1 se prepa-  
ró utilizando como catalizador butil litio, con una --  
concentración de isopreno del 15% en peso, para una --  
conversión del 50%. - Una representación como ésta no  
toma en cuenta el contenido en cis 1,4, ya que éste es,  
principalmente, un factor que se controla por las ca-  
racterísticas inherentes al catalizador particular.- -  
Si se desea producir poliisopreno cis 1,4 con el 50% -  
de conversión, que tenga una V.I. de 7,0 dl/g, se nece-  
sitan 2,75 partes por millón de catalizador activo.-  
Si la V.I. deseada es 9,0 dl/g, se necesitan 2,3 ppm -  
de este catalizador.- De la misma manera se estable-  
cen otras relaciones entre la V.I. y los requerimien-  
tos de catalizador.- En esta memoria las V.I. se de-  
terminan en tolueno a 25°C.- Se observará que la Figu-  
ra 1 muestra, simplemente, un método de establecer la  
concentración de catalizador que ha de ser utilizada y,  
debido a que la concentración del catalizador se conser-

276189

25 A



va esencialmente constante para la finalidad de esta -  
invención, puede utilizarse cualquier otro método para  
figurar la concentración.

5 La figura 2 ilustra gráficamente el meca-  
nismo de la terminación-reiniciación, utilizando la in-  
formación expuesta anteriormente y que se ilustra en -  
la figura 1.- En la figura 2 se representa, sobre las  
ordenadas, la viscosidad intrínseca en dl/g, frente a -  
la conversión en tanto por ciento, sobre las abscisas.  
10 Según la figura 1, 2,75 ppm de n-butil litio proporcio-  
narán una V.I. de 7,0 para el 50% de conversión.- Si -  
se permite que la polimerización continúe sin moderar,  
el trazo de la línea de V.I. seguirá el indicado por -  
la línea ca en la figura 2.- De acuerdo con esta inven-  
15 ción, la polimerización se termina para, por ejemplo, -  
el 50% de conversión, añadiendo un terminador en exce-  
so estequiométrico sobre el catalizador.- La V.I. del  
elastómero es, entonces, de 7,0, como se indica en el -  
punto a'.- Entonces, el recipiente contiene 50% del -  
20 monómero original y se vuelve a iniciar la polimeriza-  
ción añadiendo catalizador en una cantidad esencialmen-  
te equivalente a la del terminador.- El trazo de la -  
V.I. del elastómero sigue, entonces, la línea b.- Pa-  
ra una conversión del 100%, el monómero restante se --  
25 convierte en polímero de V.I. 7,0, y el perfil de la -  
curva de V.I. se muestra por medio de la línea b.- Co-  
mo se utiliza la misma cantidad de catalizador para la  
iniciación y para la reiniciación, se inician, en ambos  
casos, un número igual de cadenas.- La curvatura de -  
30 la línea b muestra cómo varía el peso molecular medio,



270100

en relación con la cantidad de monómero disponible.-

La línea c y su prolongación a, están definidas por la cantidad de catalizador utilizado.- Así pues, se obtiene primera para una V.I. de 6,0 para una conversión de aproximadamente 40,5% como se indica por el punto d.-

La V.I. más baja significa, en efecto, que la concentración de catalizador por unidad de monómero polimerizado es más elevada.- La terminación de la polimerización para el 40,5% de conversión no es demasiado eficaz,

de tal manera que debe emprenderse la reiniciación en la que se utiliza la misma cantidad de catalizador, es decir, 2,75 ppm.- El perfil de la V.I. de las polimerizaciones reiniciadas, sigue, entonces, el trazo de la línea e y, para aproximadamente el 81% de conversión,

se alcanza de nuevo la V.I. de 6,0.- La terminación en este punto dejará el 19%, aproximadamente, del monómero sin reaccionar y si se emprende una tercera reiniciación, el perfil de la V.I. está mostrado por f.- Si la reacción no se termina por medio de la adición de

un terminador de cadena, entonces, la V.I. sigue el trazo indicado por la línea de puntos g.- En la teoría, la línea f no interceptaría de nuevo la línea de la V.I. 6,0, hasta el 121,5% de conversión.- En la práctica, el polímero total después de la conversión del 19% restante de monómero sin reaccionar, tendría una V.I. de aproximadamente 5,75.

De las ilustraciones anteriores se muestra que variando la cantidad de catalizador, cambia la V.I. final.- Así pues, en lugar de una V.I. de 7,0, se puede obtener fácilmente, en una conversión elevada,

2761

25 AFR



un producto que tenga una V.I. de 6,0.- De una manera similar, se obtiene un producto de V.I. 7,0 para una concentración de catalizador diferente, en cuyo caso los trazos de la V.I. variarán ligeramente.- Esto se demuestra haciendo referencia, de nuevo, a la figura 2 para otra ilustración.

10 Cuando la concentración de catalizador es tal que proporciona una V.I. de 7,0 para el 30% de conversión, el trazo de la V.I. es mostrado por la línea h.- Con este catalizador y para esta concentración, no se puede producir poliisopreno cis 1,4 de V.I. 7,0 para el 50% de conversión.- Con el fin de producir elastómero que tenga una V.I. de 7,0, la polimerización debe terminarse para el 30% de conversión.- Debido a que resulta antieconómico recuperar el elastómero en este punto, la polimerización se vuelve a iniciar con la misma cantidad, esencialmente, de catalizador y, cuando la conversión alcanza el 60% de la carga inicial de monómero, la V.I. de la polimerización reiniciada será aproximadamente 7,0.- Esto está mostrado por la línea i.- Otra terminación y reiniciación producirá el trazo j, el cual alcanzará una V.I. de 7,0 para el 90% de conversión, y pasará de la V.I. 7,0, si la polimerización no se termina.

25 Como se ha indicado anteriormente, el terminador se utiliza en la práctica en un exceso estequiométrico sobre el catalizador activo.- La cantidad en exceso no es importante en absoluto ni controla, ya que solamente es importante el añadir terminador suficiente para interrumpir la polimerización.- La reiniciación se --

276129

25



empieza añadiendo, aproximadamente, una cantidad equivalente del catalizador.- Esto se ilustra mejor por medio de un ejemplo.- Si la polimerización se empieza con, por ejemplo, 2,5 ppm de catalizador, entonces cualquier cantidad de terminador equivalente en exceso sobre 2,5 ppm, terminará la polimerización.- Si se añaden menos terminador que el equivalente a 2,5 ppm de catalizador, la polimerización continuará en razón del hecho de que el sistema contiene catalizador activo en exceso.- También es posible añadir una cantidad equivalente de terminador, pero, en la práctica real, tal procedimiento refinado es completamente impracticable. Si se añade terminador equivalente a 3,0 ppm de catalizador, la polimerización se interrumpe, dejando una cantidad de terminador equivalente a 0,5 ppm en el reactor.- La reiniciación de la polimerización se consigue añadiendo 3 ppm, aproximadamente, de catalizador.- Esta cantidad consumirá, o neutralizará, el terminador remanente y dejará, aproximadamente, 2,5 ppm de catalizador activo, la misma cantidad que se utilizó inicialmente. Será evidente también, de lo anterior y de la figura 2 que, si la concentración de catalizador activo no se mantiene esencialmente constante, puede sufrir la uniformidad del producto.- Todavía más, se verá fácilmente que, para la finalidad de esta invención, es importante el que la polimerización sea terminada cuando el elastómero alcance la V.I. deseada para una conversión particular, la cual puede ser determinada por cualesquiera medios adecuados para controlar la polimerización.- Existen, como es natural, varios caminos para

276189

25 ABR



controlar la conversión y el peso molecular durante las  
polimerizaciones.- Un medio particularmente adecuado  
para la primera, consiste en determinar la composición  
del capor en el reactor, por medio de absorción ultra-  
5 violeta.- Esto puede realizarse, también, extrayendo,  
periódicamente, muestras del vapor contenido en el reac-  
tor, para la determinación automática con instrumentos  
GLC.- Un método de controlar el peso molecular, con-  
siste en observar la viscosidad de las muestras extraí-  
10 das del reactor de tiempo en tiempo.- La viscosidad -  
en solución y el contenido en sólidos están relaciona-  
dos de una manera sencilla con la viscosidad intrínse-  
ca.- Todavía otro método consiste en determinar la re-  
lación de la viscosidad intrínseca con los requerimien-  
15 tos de energía que se necesitan para hacer girar el --  
agujador dentro del reactor.- Se puede utilizar cual-  
quier combinación de estos métodos; el primero es par-  
ticularmente adecuado, debido a que es el más exacto y  
muy rápido.

20 Los expertos en la técnica apreciarán fá-  
cilmente, que la explicación anterior contiene ciertos  
aspectos teóricos.- En la práctica real de la inven-  
ción, no es siempre posible seguir los aspectos teóri-  
cos.- Sin embargo, la esencia de la explicación ante-  
rior, en la práctica, sigue con mucha fidelidad la expli-  
25 cación teórica expuesta anteriormente, y no se trata -  
de que esta invención sea limitada por cualesquiera --  
consideraciones teóricas.- El que la invención no es-  
té limitada por la teoría, es necesario, en particular,  
30 debido a que las operaciones comerciales no conducen -

276189

25 ABR 1951



siempre, por sí mismos, a los refinamientos de operación utilizados en los aparatos de laboratorio.

El terminador de cadena puede ser cualquier compuesto que tenga 1 átomo de hidrógeno activo.- Existen, sin embargo, algunos terminadores de cadena que son más preferidos que otros, debido a que proporcionan ciertas ventajas que no pueden proporcionar otros terminadores de cadena.- Se prefieren compuestos orgánicos que tienen átomos de hidrógeno activos, ya que actúan con rapidez; esto es de importancia debido a que los terminadores de cadena que actúan lentamente, dan como resultado, con mayor facilidad, productos que tienen una distribución de peso molecular amplia.- Entre los compuestos orgánicos más preferidos, pueden mencionarse los alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos, que tengan desde 1 hasta 24 átomos de carbono, aproximadamente.- Estos compuestos son, por lo general, de manipulación conveniente y de uso económico.- Se pueden utilizar aminas orgánicas y otros compuestos que tengan hidrógeno activo, pero son más costosos.- El agua es también adecuada, pero es delicada de utilizar en las pequeñas cantidades que se requieren normalmente.- En el mismo caso se encuentran los ácidos minerales.- Debido a que la mecánica de la terminación y la reiniciación son en realidad bastante simples, no se consigue una finalidad útil utilizando terminadores más costosos o terminadores que sean delicados de manejo.

Los terminadores más preferidos son, normalmente, líquidos, y contienen un total de 1 a 12 átomos de carbono.- Los compuestos orgánicos normalmente

278189 25



sólidos que tengan hasta 24 átomos de carbono, son tan  
bien adecuados si se disuelven, previamente, en un di-  
solvente hidrocarbonado inerte y, a continuación, se  
añaden al reactor mientras están en solución.- En ta-  
5 les casos, el disolvente preferible es el mismo emplea  
do como diluyente para la polimerización.- Entre los  
miembros más preferidos están los alcoholes como el me-  
tanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcohol amíli-  
co, hexanol, alcohol dodecílico, alcohol crotilico, --  
10 glicerol y semejantes.- Entre los aldehidos y cetonas  
se pueden mencionar el aldehido propiónico, aldehido \_  
crotonico, aldehido cinámico, acetona, metil etil ceto-  
na, metil butil cetona, y semejantes.- Los ácidos or-  
gánicos preferidos están representados por el ácido --  
15 acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido vale-  
riánico y otros que son fácilmente solubles en disolven-  
tes hidrocarbonados.- También son adecuados los ácidos  
policarboxílicos, bien sean alifáticos o aromáticos.-  
Así pues, resulta completamente adecuada una solución de  
20 ácido maléico, aunque es menos preferida de lo que lo\_  
son compuestos tales como el ácido isoftálico.

Esta invención se describe con mayor deta-  
lle en los siguientes ejemplos adicionales.

EJEMPLOS 1-7

25

Para estos ejemplos, se conducen las poli-  
merizaciones en un reactor de instalación piloto de 19  
litros.- El terminador de cadena utilizado, es una so-  
lución al 0,3% de metanol en n-heptano.- El objeto de  
30 esta operación, consiste en producir polisopreno que \_

276189

25



5  
tenga un contenido elevado en cis 1,4 y una V.I. dentro del margen de 6-9, utilizando los métodos de polimerización con iniciación y reiniciación, descritos anteriormente, siendo el catalizador n-butil litio.- En la Tabla I se observará que en todos los casos se obtiene el objetivo deseado.

T A B L A I

A la terminación

Ejem plo Nº	% de con- ver- sión	V. I.	% de cis 1,4	Catali- zador - activo - ppm	Cantidad de MeOH, ppm	Equivalente de cataliza- dor a MeOH
1	56	8.7	92.9	2.2	-	-
2	62	7.5	92.7	3.0	1.5	3.6
3	61	7.6	92.5	2.9	1.8	5.5
4	51	6.2	92.7	3.3	1.1	2.2 <sup>(b)</sup>
5	65	6.3	92.1	3.9	1.4	1.8 <sup>(b)</sup>
6	69	7.4	92.5	3.4	1.1	2.2 <sup>(b)</sup>
7	64	8.6	92.5	2.5	1.1	2.2 <sup>(b)</sup>

(a) - Las V.I. de control se obtienen por extrapolación de los datos para cada uno de los Ejemplos.

(b) - Aunque se utilizaron equivalentes inferiores a los estequiométricos, se obtuvo un control eficaz de V.I aunque la eficacia no llegó al máximo.



276189

Resultado final

Catalizador utilizado para reini- ciar, ppm	V. I.	% de con- versión - total	% de cis 1,4	V. I. (a) Control
3.1	8.4	100	92.4	12.9
3.5	7.6	80	91.8	10.4
2.5	7.1	95.5	92.1	10.7
3.5	7.6	93.0	92.3	9.9
3.6	6.6	91.5	91.5	8.7
3.6	7.1	100	92.2	9.5
3.1	7.8	100	92.1	11.6

270189

25 APR



Resulta evidente de estos Ejemplos, que -  
se obtienen resultados altamente adecuados con un solo  
ciclo de terminación y reiniciación pero, como se ha -  
indicado anteriormente, se puede utilizar más de un ci-  
5 cio, mostrándose esto en el Ejemplo 8.

EJEMPLO 8

Se repiten los procedimientos de los Ejem-  
plos 1-7 utilizando 1,1 partes por millón de cata-  
10 lizador activo y un reactor equipado con GIC automáti-  
co.- Cuando el control indica que la conversión es del  
25%, aproximadamente, se añaden 2,1 ppm de metanol para  
terminar la polimerización.- Seguidamente, se añaden -  
al reactor 3,9 ppm de catalizador y se permite que continúe  
15 la polimerización hasta que el control muestra una con-  
versión del 50% aproximadamente, en cuyo momento se --  
añade una cantidad adicional de 2,1 ppm de metanol.- \_  
Se emprende una tercera iniciación con una cantidad --  
adicional de 4,4 ppm de catalizador, y, cuando el con-  
20 trol indica una conversión del 75% en total, se termi-  
na la reacción descargando el contenido del reactor a la  
atmósfera.- Un análisis final muestra un contenido en  
cis 1,4 del 95,5%, una V.I. de 5,4 y una conversión --  
del 73%.-- Así pues, se observará que se obtiene de --  
25 nueve una conversión de monómero elevada, aunque la --  
V.I. del producto sea relativamente baja.- Se estima\_  
que sin las operaciones de terminación-reiniciación, -  
la V.I. habría sido de 15 dl/g. aproximadamente.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 8,  
30 con la excepción de que se permite que la polimeriza-

276189

25 ABR



ción prosiga hasta el 100% de conversión aproximadamente.  
El producto resultante tiene aproximadamente el mismo  
contenido en cis 1,4, pero la V.I. media es de 5,7.-  
Aquí se obtiene de nuevo una elevada conversión de iso  
5 preno, para proporcionar un contenido elevado de poli-  
isopreno cis 1,4 que tiene una viscosidad intrínseca muy  
adecuada.

EJEMPLO 9

10 Se repiten los procedimientos utilizados  
para los ejemplos 1-7, con la excepción de que se uti-  
liza catecol ter-butílico (CTB) para la operación de -  
terminación.- Para esta polimerización, se utilizan -  
4,7 ppm de butil litio como catalizador, y el CTB se -  
15 utiliza para terminar en una cantidad de 10 ppm cuan-  
do se indica que la conversión es del 40%.- El análi-  
sis indica que la conversión, en el momento en que ha-  
bía sido terminada completamente por el CTB, era del -  
42% y que la V.I. era de 4,2.- La reiniciación se lle-  
20 vó a cabo con 3,5 ppm de catalizador, permitiéndose --  
proseguir la polimerización hasta aproximadamente el -  
100% de conversión.- El producto final tiene una V.I.  
de 4,1 y un contenido en cis 1,4 de 91,4%.- La estruc-  
tura más baja es debida a la concentración superior de  
25 catalizador utilizada en este ensayo.

Como se ha indicado anteriormente, la via-  
bilidad de esta invención requiere cualquier cataliza-  
dor de base de litio y cualquiera de una diversidad de  
terminadores de cadena.- En la Tabla II se dan una di-  
30 versidad de condiciones, lo que muestra las diversas -



25 ABR

276189

realizaciones de esta invención.

EXEMPLOS 10-21

5 Para estos experimentos se utiliza un ligero exceso del equivalente estequiométrico de terminador, y la reinicio se efectúa con una cantidad aproximada de catalizador equivalente a la del terminador utilizado.

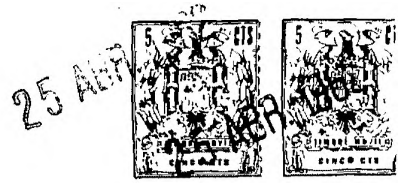
T A B L A II

Ejemplo	Catalizador	Cantidad ppm <sup>a)</sup>	Terminador
10	sec-butil Li	2,8	isopropanol
11	sec-butil Li	2,5	acetona
12	sec-butil Li	2,9	metil etil cetona
13	tert-butil Li	2,9	ácido propiónico
14	tert-butil Li	3,1	ácido butírico
15	tert-butil Li	3,1	ácido benzoico
16	Li + n-butil Li <sup>b)</sup>	3,2	ácido maleico <sup>c)</sup>
17	Li + n-butil Li <sup>b)</sup>	3,4	aldehído propiónico
18	LiAlH <sub>4</sub> + n-butil Li <sup>b)</sup>	3,8	aldehído crotonico
19	TiCl <sub>3</sub> + n-butil Li	3,0	aldehído cinámico
20	TiCl <sub>3</sub> + n-butil Li	2,4	alcohol esteárilico
21	Aleación de Li-Mg <sup>b)</sup>	3,9	alcohol esteárilico

a) - Equivalente de butil litio

b) - Como mezcla equimolar

c) - Como solución al 2% en n-heptano.



276189

A la terminación		Producto final		
% de conversión	V. I.	Conversión total %	V.I.final	% de cis 1,4
48	6.6	92	6.4	92.6
52	7.5	98	7.2	92.8
51	6.3	98	6.7	92.5
46	6.2	100	6.7	92.5
48	6.2	96	6.2	92.4
51	6.4	93	6.0	-
50	6.2	95	6.0	-
50	6.0	96	5.9	-
52	6.4	94	5.6	-
52	6.7	100	6.5	-
47	7.2	88	6.9	-
51	5.5	82	4.9	-

276189

25 AB 

El uso de catalizador a base de litio resulta particularmente adecuado para la polimerización de isopreno, debido a que el poliisopreno contiene una elevada proporción del producto de adición cis 1,4.-

5 Cuando se utilizan catalizadores a base de litio para polimerizar otros dienos conjugados, el contenido en cis es, por lo general, sustancialmente menor.- Sin embargo, los procedimientos de esta invención se pueden utilizar para producir productos que sean de una V.I. uniforme, como en el caso de las polimerizaciones de isopreno.

10 De la precedente descripción de la invención, se harán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica las diversas modificaciones de los procedimientos de la invención.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 7 de Abril de 1961, bajo el número 101536, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

-- N O T A --

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



73183

25 ABR

1.- Un procedimiento para la polimerización de un dieno conjugado con un catalizador a base de litio, a una temperatura que abarca desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta 80°C, conduciéndose la polimerización en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, que comprende añadir al reactor un terminador de cadena de polimerización cuando la conversión de monómero está comprendida entre el 20 y el 80% en peso, teniendo el terminador de cadena un átomo de hidrógeno activo y siendo la cantidad añadida suficiente, por lo menos, para destruir la actividad del catalizador activo a base de litio presente durante la polimerización, añadiéndose después una cantidad adicional de catalizador, cuya cantidad es, por lo menos, equivalente, a la cantidad añadida de terminador.

2.- Un procedimiento como se indica en el punto 1, en el cual la cantidad de terminador de cadena añadida está en exceso sobre la cantidad suficiente para destruir la actividad del catalizador activo a base de litio presente durante la polimerización, y la cantidad adicional de catalizador añadida es equivalente a la cantidad de terminador añadida.

3.- Un procedimiento como se indica en los puntos 1 ó 2, en el cual al terminador de cadena se añade cuando la conversión de monómero está comprendida entre el 30 y el 60% en peso.

4.- Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el monómero es isopreno.

5.- Un procedimiento como se indica en --

273139



cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el catalizador es un butil litio.

6.- Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el terminador de cadena es un compuesto orgánico que tiene un átomo de hidrógeno activo.

7.- Un procedimiento como se indica en el punto 6, en el cual el terminador de cadena es un alcohol, tal como metanol o propanol.

8.- Un procedimiento como se indica en el punto 6, en el cual el terminador de cadena es un aldehído.

9.- Un procedimiento como se indica en el punto 6, en el cual el terminador de cadena es una cetona, tal como acetona o metil etil cetona.

10.- Un procedimiento como se indica en el punto 6, en el cual el terminador de cadena es un ácido orgánico, tal como ácido propiónico o ácido benzoico.

11.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN DIENO CONJUGADO CON UN CATALIZADOR A BASE DE LITIO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

276189



Esta Memoria consta de veintisiete hojas  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A. A.  
Alberto de Elzabura  
Por Poder

43 MAY. 1962

276189

25 APR

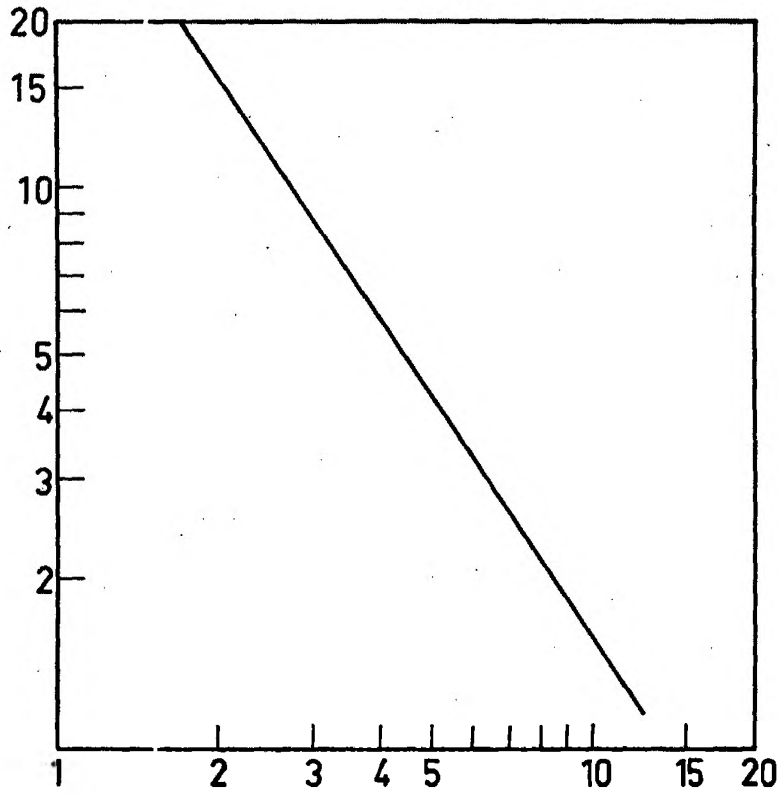


FIG.1

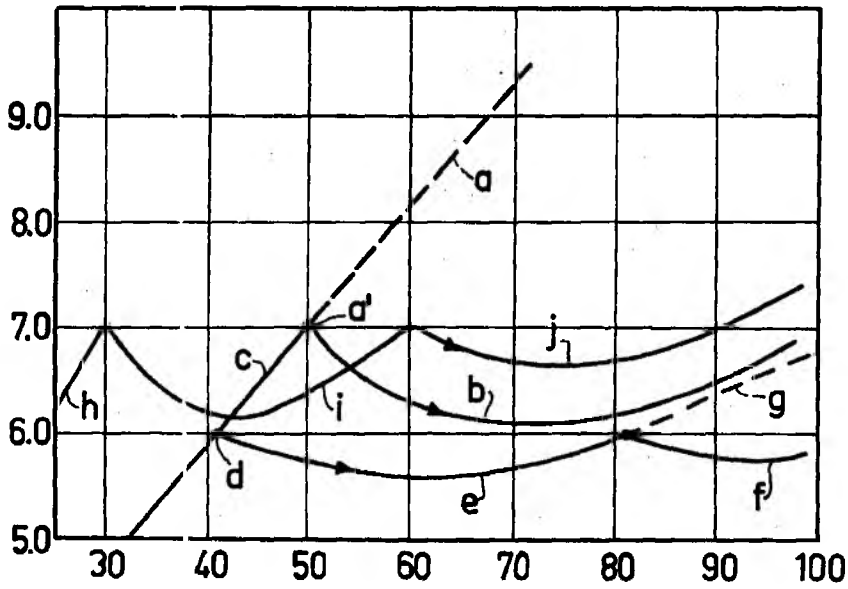


FIG.2

Alberto de Elizabara  
Por Fedar