

18 MAR 1935



PATENTE DE INVENCIÓN

Case 29-T
=====

321935

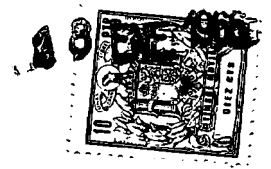
Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de polibutadienos -
de peso molecular controlado".

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad nortea-
mericana, residente en Akron, Ohio, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a polime-
rificaciones, más particularmente a polimerizaciones de
butadieno y mezclas de butadieno con otro monómero -
como es el estireno, alfa-metil-estireno, un vinilto
5. lueno, etc. en un disolvente de hidrocarburo inerte



- usando iniciadores de litio acetiluro. Los iniciadores son litio hidrocarburo alfa-acetiluros con un átomo de litio enlazado al carbono de acetileno final y otro átomo de litio enlazado al carbono alfa al otro carbono de dicho grupo acetileno. En dichas polimerizaciones se pueden obtener polímeros de amplia distribución de peso molecular. El invento comprende como nuevos compuestos litio hidrocarburo alfa-acetiluros que contienen al menos cuatro átomos de carbono con un átomo de litio enlazado al carbono final de acetileno y otro átomo de litio enlazado al carbono alfa al otro carbono de dicho grupo acetileno.
- 5.
- 10.

- La producción comercial del polibutadieno lineal preparado en un disolvente alcano con catalisis por alquil litio y que se vende bajo la marca registrada DIENE, ha transcurrido sin cambios durante varios años. La polimerización empleando dichos catalizadores se describe en la Patente Británica 817.693. Durante este periodo, ciertas impurezas normalmente presentes en el butadieno comercial han sido asociadas con variaciones en la uniformidad del polímero.
- 15.
- 20.

- Se emprendió un estudio de esta situación para aclarar el papel que jugaban algunas de estas impurezas (1-butino, 2-butino, vinil-acetileno, y 1,2-butadieno) y para definir los niveles que se podrían tolerar desde el punto de vista comercial.
- 25.

- Se estudió la reacción del butil litio con las impurezas individuales en ausencia del butadieno. Se determinó la cantidad de litio enlazado presente en los productos de la reacción y se -
- 30.



identificó el litio enlazado a un átomo acetilénico y a un carbono parafínico.

- Después se ensayaron las soluciones o precipitados de varias mezclas de impurezas y butilitio como catalizadores para la polimerización del butadieno. Esto se realizó para poner en claro el papel que jugaban estas impurezas como catalizadores de oposición en la polimerización normal catalizada con butilitio.
5. Finalmente, se añadieron impurezas de importancia de una forma individual a diversos niveles a las, de otro modo, polimerizaciones normales de butadieno o mezclas de butadieno-estireno. Se determinaron las distribuciones del peso molecular y las micro-estructuras de los productos, así como la relación del peso molecular del polímero con el catalizador activo cargado.
10. La relación del número de peso molecular medio del polímero (diferenciada del peso molecular por término medio según se explica a continuación) con los átomos activos de litio alimentado en una carga de polimerización se obtuvo trazando la curva del valor recíproco del número del peso molecular medio contra el número de átomos de litio activo observando la ordenada en el origen y la inclinación de la curva. Partiendo de la ordenada en origen determinamos la cantidad de catalizador que reaccionaba con la impureza; partiendo de la curva, establecimos si se habían formado mayores o menores números de moléculas de polímero que las que se hubieran prede-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



terminado sobre la base de una molécula de polímero por átomo de litio activo. Se cree que esta técnica empleada para interpretar datos es un instrumento de máxima utilidad para estudiar el papel que juegan los diversos catalizadores o las impurezas en el sistema de polimerización.

- Los estudios pusieron de relieve que la estequiometría de la reacción de butilitio con 1-butino, vinilacetileno, y 1,2-butadieno, no es una reacción que forme simplemente acetiluros de litio. Más bien, estos productos primarios de metalación son en sí capaces de experimentar reacciones de competición con el catalizador y los polímeros activos. La primera consecuencia de esta serie de reacciones es la consumición de butilitio; la segunda es el cambio en el mecanismo de la polimerización por terminación o traslado de la cadena. En el trabajo descrito en la presente memoria, se ha demostrado que el sistema de catalizador de alquilitio puede producir polibutadienos con distribuciones del peso molecular muy estrechas. El control del tipo y cantidad de impurezas en el butadieno proporciona una técnica para ampliar la distribución del peso molecular. En la producción a escala comercial del polibutadieno se pueden tolerar pequeñas cantidades de esas impurezas, si se las reconoce como contribuyentes a una carencia de uniformidad y se regula su nivel de una forma conveniente.

Los experimentos con cargas de mezclas de butadieno-estireno han demostrado que los sistemas

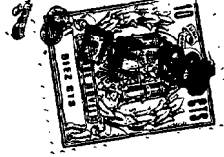


temas de catalizadores de alquillitio pueden producir estereocopolímeros.

- Ciertas publicaciones han enseñado que se puede manufacturar un polibutadieno completamente amorfo de configuración lineal y una distribución relativamente estrecha del peso molecular mediante polimerización con alquillitio. La producción comercial ha establecido el valor que tiene la goma Diene empleada en mezcla con goma natural y copolímero de butadieno-estireno. La goma Diene imparte a estas mezclas una resistencia mejor contra el desgaste y desarrollo de resquebrajaduras, una formación y acumulación de calor baja, mayor tracción sobre la nieve y el hielo y una menor resistencia a la rodadura. (1)
- (1) G.Alliger, B.L. Johnson and L. E. Forman, Kautschuck Gummi 14, Nº 8 WT 248-258 (1.961).
- Ward A. Smith and James M. Willis, Rubber Age 87, 815 (1.960).
- F.C. Weissert and R.R. Cundiff, Rubber Age 92, 881 (1.963).
- El desarrollo de la producción del caucho Diene se llevó a una escala mayor en la técnica. Aquí se debe observar que se deben controlar las cantidades en agua, en ciertos hidrocarburos que contienen hidrógeno activo, en los compuestos carbonilo y en oxígeno, y que el inhibidor se debe retirar de los monómeros para lograr una uniformidad lo más grande posible del producto. Todos los materiales, que reaccionan con el catalizador, son reducidos a la medida más baja económicamente aún soportable. En la

321935

- 6 -



misma medida en que se reduce el contenido en estas sustancias crecen las dificultades y los gastos en las ulteriores disminuciones de manera que el contenido real representa hasta cierto grado una especie de compromiso.

5. En esta etapa de la obtención técnica de los Dienos se retiró el inhibidor de los números capaces de empleo y se secó una mezcla de número y de disolvente. Se agregó catalizador para retirar las huellas de impurezas. Los productos de reacción se dejaron en el preparado de polimerización. Después se siguió agregando catalizador para iniciar la polimerización para obtener un polimerizado de la viscosidad deseada.

10. Este modo técnico de trabajo era el resultado directo de las investigaciones en el laboratorio y técnicos. Antes de la iniciación de la producción se le agregaron al butadieno los hidrocarburos que contienen principalmente el hidrógeno activo a esperar y los compuestos polares en cantidades correspondientes y se determinó el efecto de estos compuestos sobre el rendimiento en monómeros y la microestructura del polimerizado. Según progresaba el trabajo se demostró que serían necesarias detalladas investigaciones para explicar los fenómenos observados en los ensayos en la fábrica y en el laboratorio.

15. Experiencias adicionales se recogieron en la polimerización en disolventes no refinados, tal y como se obtienen por ejemplo después del "topado" de propano. (2) El butadieno se pudo polime



(2) Memoria de Firestone Patente Británica 972,258 (1964).

rizar en estos sistemas de disolvente bajo condición previa de que se hubiesen tomado medidas para limitar las cantidades de ciertos componentes. Sin estas medidas transcurría la polimerización lentamente y conducía a valores de plasticidad bajos de los polimerizados.

5.

10.

15.

20.

En los ensayos de laboratorio con butadieno que contenía cantidades extraordinariamente grandes de 1-butino, se presentó poco después de agregar el catalizador, una precipitación que sin embargo se disolvía en el transcurso de la polimerización. La presente investigación se ha realizado en parte con el objetivo de explicar estas observaciones. Era el objeto de este trabajo investigar el mecanismo mediante el cual las huellas de ciertos compuestos influyen la estereopolimerización alquilítica de butadieno y mezclas de estireol/butadieno. Las sustancias que se trataron en relación con esto son el butino, el 1,2-butadieno, el 4-vinilciclohexeno, la butanona y el agua.

EXPERIENCIAS

25.

30.

La primera etapa fué el estudiar la reacción de compuestos específicos con butillitio en presencia de butadieno. Los productos de reacción, tanto disueltos como precipitados, se comprobaron con respecto a su propiedad como iniciadores de la polimerización. El tipo de polimerizado formado representaría la variante más extrema de los Dienes que se pudiera obtener por la presencia de los tipos de

321935

- 8 -



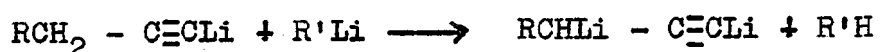
compuestos que contienen hidrógeno activo investiga-
dos.

- Finalmente se agregaron en canti-
dades variables polimerizaciones normales de butadi-
no o butadieno/estirolo acetileno, 1,2-butadieno o bu-
tanona. Como más adelante se explica se obtuvo una
buena apreciación de la influencia de un compuesto
determinado sobre la reacción de polimerización. Al
señalar graficamente el número de las moléculas de
polímero (recíproco al promedio numeral del peso mo-
lecular) contra los átomos-gramo de litio que se con-
sumieron durante la polimerización. La evaluación
de esta representación habría de mostrar la medida
de la reacción de butillitio con un compuesto seleccio-
nado en oposición a la reacción de polimerización.
5.
10.
15.

Muchos detalles experimentales del
invento e información adicional se hallan contenidos
en la publicación siguiente:

20. H. Adams et al,
Kautschuk und Gummi - Kunststoffe,
Vol. 18, páginas 709-716, Nº 11, de Noviem-
bre de 1.965.

- En las primeras etapas de nuestros
experimentos, descubrimos que el 1-butino reacciona-
ría con 2 equivalencias de n-butillitio en solución
de hexano experimentando metalación en el grupo meti-
lénico así como en la posición terminal.
- 25.



Al aplicar estos conocimientos fun-
damentales en el C₄-acetileno en butadieno resultó -



que, además de la iniciación de la polimerización de butadieno, se pueden formar compuestos de polilitio. Esto sería eventualmente una explicación para algunos de las variaciones en el carácter polímero que se presentan al emplear butadieno de distintas fuentes de adquisición.

5. La presencia de distintos compuestos organolíticos complica bajo circunstancias la polimerización de los monómeros por lo demás puros.
10. Los compuestos organolíticos pueden formar compuestos complejos tanto entre si como también con otros compuestos organolíticos y con cadenas polímeras crecientes activas. El adosamiento de butillitio a un enlace doble o triple es otra posibilidad, si bien sólo pocos ejemplos de tales reacciones se mencionan en la literatura. La metalización de los átomos de carbono del alilo del polímero sería asimismo una posibilidad, ante todo en la posición activada por el centro de carbono-litio.

20.



321 935

T A B L A I

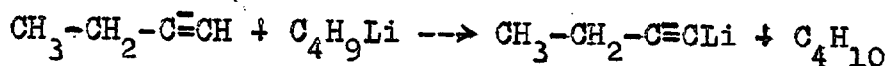
MICROESTRUCTURA DEL POLIBUTADIENO ELABORADO
CON DISTINTOS CATALIZADORES.

Polimerización a 70°C	Enlace del carbono, Li por 100 gramos de monómero.	1,4		1,2- Total hallado	
		cis	trans		
n-Butillitio	0,00262	39,6%	49,7%	10,7%	97,0%
	0,00604	36,7%	52,8%	10,5%	95,7%
Mezcla recién preparada, proporción 1:2 de 1-butino:butillitio	0,00460	44,1%	47,1%	8,8%	98,0%
1,3-dilitio-1-butino	0,00506	42,2%	48,8%	9,0%	95,6%
	0,01013	36,4%	53,2%	10,4%	96,8%
1,3-dilitio-1-butino butillitio	0,03490	38,2%	51,2%	10,6%	96,5%
Mezcla 1:3 de Vinilacetileno: Butillitio †	0,01000	37,2%	52,1%	10,7%	97,7%

† Mezcla a 1:2 de vinilacetileno-butillitio polímero gelificado en CS₂

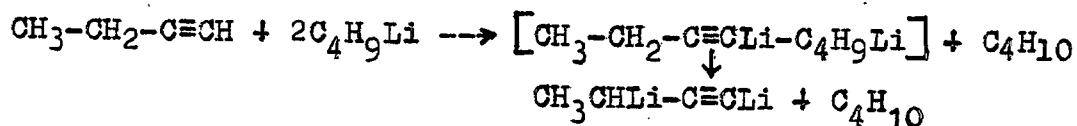


1-Butino con un mol de butillitio



La precipitación blanca que se formó inmediatamente se separó y se hidrolizó. El gas desarrollado durante la hidrólisis se identificó con ayuda del cromatógrafo de gas como 1-butino. La titración del hidrolizado alcalino confirmó la suposición de que el compuesto contenía un equivalente en litio. El líquido que se encontraba encima estaba esencialmente libre de litio activo.

1-Butino con 2 moles de butillitio



15. Al agregarle a la mezcla de reacción, obtenida en la etapa 1ª, lentamente un segundo mol de butillitio se disolvió la precipitación blanca y después de agregar la cantidad total la precipitación se había disuelto totalmente. En este estado la solución estaba clara, de color amarillo limón.

20. La solución clara original se volvía a temperatura ambiente poco a poco turbia. Después de unas 210 horas había terminado la precipitación de un material sólido amarillo y el líquido claro que se encontraba encima estaba esencialmente libre de butillitio titrable.

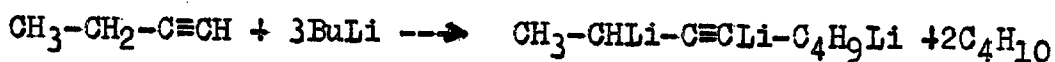
25. En el análisis se comprobó que la precipitación piroférica contenía dos átomos de litio por molécula. La hidrólisis demostró sólo 1-butino.



Un ensayo según Gilman-Cartledge demostró que el 51,3 % del litio titrable reacciona con alilbromuro.

Un ensayo según Gilman-Cartledge es positivo para el butillitio, pero negativo para el 1-butillitio recién preparado. De esto se desprende que en el producto de reacción de 2 moles se ha ligado aproximadamente una mitad del litio a los átomos de carbono de la parafina y la otra mitad a los átomos de carbono del acetileno al final.

1-Butino con 3 moles de butillitio



- Después de agregar un exceso de butillitio a una precipitación de 1,3-dilitio-1-butino se disolvió la precipitación a una solución amarilla dorada. Después de dos semanas aparecieron signos de una precipitación; después de dos meses se había formado una cantidad mayor de precipitación. El material sólido se separó bajo nitrógeno y se lavó con hexano y una parte se hidrólizó. La titración demostró que existían 94,5 % del litio de la carga original en la precipitación; el resto estaba en el líquido que se encontraba encima. Este material sólido no era pirofórico, desarrollaba sin embargo calor al agregar agua. Una mezcla equimolar de butano y 1-butino se identificó como el producto gaseoso de esta hidrólisis. Se recuperó hasta un 90,0 % del 1-butino durante este ensayo.

El ensayo Gilman-Cartledge demostró que el 74,5 % del litio titrable estaban ligados a un átomo de carbono de la parafina, el resto al carbono del acetileno en la posición final. Se supone que el produc-



to de reacción de 1 Mol de 1-butino y 3 Mol de butillitio es un compuesto complejo de 1,3-dilitio-1-butino y butillitio. El butillitio mantiene su identidad y no toma parte en ninguna reacción de metalización.

5. 1,2-butadieno con 2 Moles de butillitio

Después de 15 horas se tiñó la mezcla intensamente amarillo, pero aún después de 65 horas no se efectuó precipitación. La solución se enturbió poco a poco y después de 10 días se había formado una precipitación gelatinosa pesada. Los resultados de la titración según Gilman-Cartledge de una suspensión de ésta precipitación y la proporción del butano y 1-butino formado por hidrólisis demuestran que el material sólido es una mezcla de 1,3-dilitio-1-butino y su complejo de butillitio. La adición de 1 Mol de butillitio a la precipitación dió un producto soluble en hexano.

15. Vinilacetileno con 1 Mol de butillitio

1 Mol de butillitio reaccionó con vinilacetileno inmediatamente bajo formación de una precipitación blanca. En la hidrólisis del producto se identificó mediante cromatografía de gas vinilacetileno. Mediante titración del hidrolizado se confirmó que solo había reaccionado un equivalente de litio con el vinilacetileno.

20. Vinilacetileno con 2 Mol de butillitio

Mediante la adición lenta de un segundo Mol de butillitio se tiñó la precipitación rápidamente de amarillo. En repetidos ensayos ésta no se disolvió como había hecho el 1-butillitio. El producto de reacción reposó durante 5 días, para garantizar una reacción total. Contrario a la reacción de 1-butillitio contenía el líquido situado encima de la reacción 1:2 de vinilacetileno/butillitio litio soluble ligado a carbono.

25. La aplicación del ensayo según
30. Gilman-Cartledge sobre una percipitación lavada con



hexano demostró que el 50,12% del litio se habían li-
gado al átomo de carbono perteneciente al radical -
acetileno que no está en la posición final. Una hi-
drólisis en presencia de nitrato de plata demostró que
5. el 83% del vinilacetileno empleado originalmente es-
taban presentes como agrupación acetilénica en el pro-
ducto de reacción.

Otro preparado de vinilacetileno
con 2 Moles de butillitio se hidrolizó en una botella
10. lacrada. Antes de abrir se enfrió la carga en frie-
lo seco para condensar el butano de gas. Se sedimen-
taron entonces pequeñas cantidades de un alto porri-
mero inestable del hexano en las paredes de la bote-
lla. Durante el retirado del hexano mediante fraccio-
15. nización se recuperaron cada vez 2 Moles de butillitio
empleado sobre 1,5 Moles de butano. El residuo conte-
nía, junto con algo de hexano, 1-octino en una canti-
dad de 9,5% referido al vinilacetileno empleado. La
20. identidad del 1-octino se determinó mediante cromato-
grafía de gas, análisis infrarrojo y NMR. Tanto el
tiempo de estancia cromatográfico como también el es-
pectro dieron los valores del 1-octino puro. El re-
siduo líquido que contenía el octino (p. e. 72°C) se
25. estudió espectroscópicamente en infrarrojo y se vol-
vieron a encontrar 81,5 % del acetileno en la posición
final empleado.

Vinilacetileno con 3 Moles de butillitio

Esta mezcla formó inmediatamente
una precipitación amarilla. El líquido situado enci-
30. ma se mantuvo naranja, en comparación con el líquido



claro que se observó en los ensayos con 1-butino. El ensayo Gilman-Cartledge dió un 68,5% lo que se aproxima mucho al valor esperado para una mezcla 3:1.

Los ensayos arriba descritos con-

5. firman que la estequiometria de la reacción de butillitio con 1-butino, vinilacetileno e indirectamente con 1,2-butadieno no consiste simplemente en que se forman litioacetiluros. Más bién son estos mismos productos de metalización primarios capaces de entrar en reacción de competencia, tanto con catalizadores como también con polímeros crecientes. Por lo tanto pueden estos productos intermedios, cuando están presentes durante una polimerización, tener un papel de competencia en una reacción con un catalizador o con las cadenas de polímero crecientes.
- 10.
- 15.

La primera conclusión de esta serie de ensayos es el consumo en catalizador. Esto puede explicar las oscilaciones de la velocidad de polimerización y del peso molecular de los polímeros.

20. Por esta razón continuamos tanto los estudios de la actividad del catalizador de productos de reacción que se separaron de los distintos acetilenos y alenos así como también de la polimerización de butadieno con varios aditivos conocidos.

25. Mezcla soluble de 1-butino y 2 Mol de butillitio

Una mezcla recién preparada de 1 Mol de 1-butino y 2 Mol de butillitio formó una solución amarilla de la que al reposar se precipitó un material sólido amarillo. En estos estudios se comprobó tanto la mezcla fresca como también la precipitación por separado. La solución amarilla en esta-

30.

321935



do recién preparado contiene una mezcla de 1,3-dilitio-1-butino, butinillitio y butillitio.

5. Con la solución preparada como catalizador se caracteriza la polimerización por la representación gráfica en la figura 4 en la que el catalizador activo se refiere al número de las moléculas de polímero formadas. El litio ligado a los átomos de carbono de la parafina de la solución recién preparada era menos eficaz en la formación de una cadena de polímero creciente por molécula de catalizador que el butillitio.

10. Una fraccionación de este polimerizado con ayuda del Gel Permeation Chromatographen mostró un creciente ensanchamiento del margen de la distribución del peso molecular (figura 5) en la curva de distribución existen dos máximos, lo que se supone como demostración de la presencia de butillitio no reaccionado. La elevada parte de fracciones con peso molecular bajo permite reconocer que ha habido tanto una transmisión como también una interrupción en cadena.

Producto de reacción sólido de 1-butino y 2 Mol de butillitio.

25. La pendiente de 0,62 que se obtuvo al registrar los datos de la polimerización a 70°C con producto de reacción sólido muestra (figura 4) que este catalizador es menos eficaz que el butillitio. La reducida eficacia del 1,3-dilitio-1-butino como catalizador se puede explicar por una o varias

30. de las razones mencionadas a continuación: 1) insoluble



- bilidad, 2) reacción de arranque muy lenta y 3) reacciones complejas durante el crecimiento. Todos estos tres procesos darían la formación de menos del número teórico de moléculas de polímero. La curva de distribución del peso molecular del polibutadieno obtenido con 1,3-dilitio-1-butino (figura 5) era muy ancha. Se diferenciaba totalmente de la curva de distribución del polibutadieno obtenido con 1-butino y 2 Mol de butilitio recién mezclados. Especialmente interesante es la falta del máximo comprobado en el polímero obtenido con butilitio y de los dos máximos que mostró la curva para el polimerizado obtenido con mezcla 1:2 reciente. Esto es otra demostración de la ausencia de butilitio libre en el producto de reacción sólido.
- 5.
- 10.
- 15.

Las explicaciones para la reacción de arranque lenta y la insolubilidad darían como condición previa que una parte del catalizador no ha reaccionado después de una reacción al 100% del monómero. La ausencia de polimerizado con reducido peso molecular (figura 5) hace esta explicación poco probable.

20.

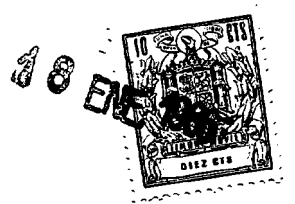
Las reacciones complejas deben incluir una reacción de adosamiento y por lo tanto se formaría un polímero polifuncionalmente creciente. El resultado debiera ser un polimerizado ramificado con posible formación de gel. Se han encontrado pruebas tanto para la ramificación como para la formación de gel.

25.

30. 1-butino con 3Mol de butilitio



- En la polimerización iniciada con el producto de reacción de 1-butino con 3 Mol de butillitio (figura 6) mostró la pendiente de aproximadamente 0,10 una eficacia catalítica que era inferior a la observada en la polimerización con el material activo de una mezcla de 1:2 de butino-(1)butillitio. Este catalizador tiene una tendencia extraordinaria hacia la producción de un producto con peso molecular muy elevado.
- 5.
10. El sistema era el primer caso en el que se obtuvo polimerizado insoluble de un empleo de monómero puro. Al progresar los trabajos se reconoció que este catalizador, al igual que el producto de reacción sólido 1,3-dilitio-1-butino y vinilacetileno con butillitio daba un sistema complejo con evidente poli-funcionalidad. La polifuncionalidad podría conducir a polimerizados con peso molecular relativamente elevado que entonces eventualmente reaccionan mediante ligera reticulación en gel.
- 15.
20. La microestructura del polímero de este sistema se puede comparar con la del polímero de referencia.
25. La distribución del peso molecular del polimerizado obtenido por polimerización de butadieno con una mezcla 1:3 de 1-butino y butillitio (figura 7) se parece aproximadamente a la distribución del polimerizado obtenido con la mezcla 1:2 recién preparada. Ambas curvas muestran dos máximos, uno a un peso molecular más reducido y otro en uno más elevado, que corresponde al máximo comprobado en el po-
- 30.



limerizado de referencia producido con butillitio.

Vinilacetileno con 2 Moles de butillitio

- La curva que se obtuvo registrando el número de moléculas de polímero formadas a 70°C
5. contra la concentración de catalizador en el caso de polimerización con este producto de reacción, tiene una pendiente de 0,18 en comparación con 1 para el polimerizado de referencia (figura 8) y 0,62 para el butadieno obtenido con el producto insoluble en la
10. mezcla 1:2 de 1-butino con butillitio (figura 4). Este catalizador tiene la tendencia de formar un polimerizado con peso molecular más elevado (figura 9) - que en el caso de 1-butino. El polimerizado con un peso molecular más elevado se le atribuye a un oligo
15. mero de vinilacetileno que contiene varios átomos de litio ligados a los átomos de carbono de la parafina y que son catalíticamente activos. Esto concuerda con los resultados antes comentados donde la reacción de vinilacetileno con butillitio dió, entre otros, o
20. ligomeros como productos de reacción. En la reacción 1:2 con 1-butino no se observaron oligomeros; esta mezcla de reacción no originó formación de gel.

Vinilacetileno con 3 Moles de butillitio

- La influencia modificadora del tercer mol de litiobutilo se puede determinar mediante
25. comparación con la curva del polímero que se ha obtenido con cantidades equivalentes de litio ligado a átomos de carbono de parafina correspondiente a 2 Mol de butillitio (figura 8). Esto se demuestra mediante
30. los datos de la fraccionación del polibutadieno que

321935



se había polimerizado con mezcla 1:3 de vinilacetile
 no/butillitio (figura 9). Aquí existe un máximo más
 ancho en la distribución del peso molecular a como
 era el caso en el catalizador 1:3 de butino-(1)/buti
 5. llitio, así como a una cierta tendencia a pesos mole
 culares más elevados.

DISCUSION

La actividad catalítica de distin
 10. tos productos de la reacción de butillitio con algu
 nos compuestos de C₄ ha revelado la importancia de es
 tos materiales en la polimerización de butadieno. De
 este trabajo se aprecia que los acetiluros influencian
 como productos de reacción primarios la polimerización
 de butadieno. El apreciar sus ulteriores reacciones,
 15. en competencia con las etapas de iniciación y de cre
 cimiento de la polimerización, ofrece la posibilidad
 para el control de la polimerización. Si fuese desea
 ble producir un producto con estrecha distribución
 del peso molecular esto se puede realizar mediante
 20. disminución de la concentración de acetileno y del
 1,2-butadieno a un nivel lo más reducido posible.
 Además pudiera ser deseable modificar la distribución
 del peso molecular; esto parece que se puede realizar
 mediante control de la cantidad y del tipo de los
 25. compuestos de acetileno. Si se desean obtener pesos
 moleculares más elevados esto se puede realizar me
 diante el empleo de productos de reacción polimetal
 zados como catalizadores.

EFEECTO DE LAS IMPUREZAS EN LA POLIMERIZACION DE BUTA

30. DIENO

321935

- 21 - 18



321 935

La influencia de los aditivos sobre la polimerización de butadieno

5. La investigación se ocupó entonces de la polimerización de butadieno en presencia de distintas cantidades de cada uno de los aditivos importantes. Estos estudios se pusieron de nuevo en relación con la polimerización de butadieno puro.

10. 1-Butino- A medida como subía el contenido de 1-butino de 173 a 1410 ppm en la polimerización disminuía la pendiente de las curvas en la figura 11. La forma definitiva curvada se debe referir a la proporción incrementada de 1-butino con butillitio. Con elevados contenidos de 1-butino la proporción de butillitio con 1-butino es muy inferior a 1:1.

15. Durante la polimerización en presencia de 1-butino se presentó una precipitación cuando primero se agrega butillitio. Esta precipitación se disolvía según progresaba la polimerización. Debido a las reacciones ya discutidas creemos que la sal de litio del 1-butino reacciona con butillitio así como con litio que está ligado con el polimerizado activamente creciente. Grandes concentraciones de 1-butino evitaron que la polimerización alcanzara un elevado rendimiento.

20. Un polibutadieno obtenido con butillitio en presencia de 1410 ppm de 1-butino tiene un margen de distribución ancho del peso molecular (figura 12). Esto era de esperar debido a la distribución del polimerizado catalizador por el producto de reacción sólido de 1 Mol de 1-butino con 2 Moles

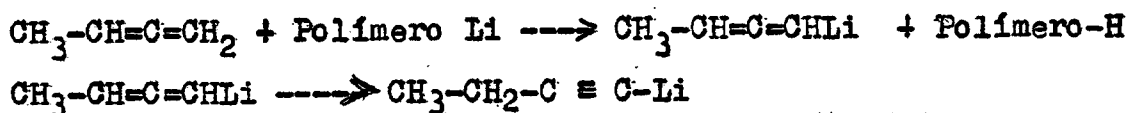
25.

30.



de butillitio (figura 5).

1,2-BUTADIENO - Estudios sobre la reacción de butillitio con 1,2-butadieno demostraron que la reacción de arranque era la isomerización de 1,2-butadieno a 1-butino. Se puede establecer como postulado que la isomerización se presenta antes que la metalización ó que la isomerización se puede lograr mediante metalización lenta inicial del átomo de carbono alénico en la posición final y ulterior isomerización a butinillitio.



El producto intermedio, 1-litio-1,2-butadieno, puede iniciar la polimerización que conduce a la transmisión en cadena, ó puede isomerizar y efectuar las reacciones propuestas para 1-butinillitio.

Aunque se pueden soportar, cantidades considerables de 1,2-butadieno en la polimerización podrían influenciar eventualmente la distribución del peso molecular. Un polimerizado preparado con 10400 ppm de 1,2-butadieno en el preparado de butadieno muestra un margen de distribución ancho del peso molecular (figura 13) y una considerable disminución del contenido cis-1,4. Una diferencia considerable en comparación con la polimerización de referencia sin 1,2-butadieno era la pendiente de la curva con un valor superior a 1 al registrarse el número de las moléculas de polímero formadas durante la polimerización con relación a la cantidad del iniciador agregado (figura 14).



La influencia de 1,2-butadieno en altas concentraciones es evidente cuando se desea un margen de distribución estrecho ó cuando se necesita una cantidad máxima de polímeros crecientes para la ulterior reacción.

5.

Influencia de los aditivos sobre las polimerizaciones mixtas de butadieno/estirolo.

Como en los estudios de polimerización anteriores, que se efectuaron en el sistema butadieno, se han determinado las influencias de compuestos especiales en la polimerización mixta con respecto a una polimerización de referencia empleando monómeros puros. El sistema butadieno/estirolo se complica por el hecho de las reactividades relativas de butadieno y estirolo son considerablemente distintas. En presencia de alquillitio reacciona el butadieno siete veces más rápido que el estirolo. Debido a la diferencia en las reactividades se deben efectuar las polimerizaciones en sistemas en los cuales el butadieno y el estirolo se encuentren desde un principio, en grandes rendimientos para introducir una cantidad de estirolo considerable en el polimerizado. Si ésto no se efectúa no se podrían determinar completamente las influencias de los aditivos sobre el sistema de la polimerización mixta.

10.

15.

20.

25.

La influencia de 1-butino, y 1,2-butadieno sobre los rendimientos que se obtuvieron en la polimerización catalizada con butillitio de una mezcla de 90/10 butadieno/estirolo está indicada por los datos resumidos en la Tabla II. Estos datos

30.



indican que se puede lograr un elevado rendimiento de monómeros cuando al sistema se le agrega suficiente iniciador.

5. Ninguno de los aditivos estudiados originaba una variación importante en el contenido cis-1,4 de la parte de butadieno en el polimerizado de ensayo. Los valores cis-1,4 están indicados en la tabla II.

T A B L A I I

INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS SOBRE EL RENDIMIENTO Y CONTENIDO cis-1,4 DE COPOLIMEROS 90/10 DE BUTADIENO/ ESTIROL: 70°C.

Impurezas	Cantidad (ppm)	Neto de Li ligado a C por 100 g de monómero (g)	Rendimiento en monómero (%)	Estirol ligado (%)	Fracción butadieno cis-1,4. (%)
Control	Nada	0,006	99	10,8	31
Control	Nada	0,008	99	11,2	30
1-butino	140	0,006	98	10,1	32
1-butino	870	0,008	97	10,6	31
1,2-butadieno	553	0,006	99	9,7	33
1,2-butadieno	2010	0,009	95	8,1	33



La distribución del peso molecular del polímero 90/10 de butadieno/estireno, preparado por iniciación de butillitio en presencia de 870 ppm de 1-butino, fué considerablemente aumentada.

5.

La pendiente de la curva, que se obtiene trazando los calores recíprocos del peso molecular con relación a los microátomos del litio, fué inferior a la unidad así como también variable. La interpretación del trazado condujo a esencialmente las mismas conclusiones a que se llegó con respecto al sistema de 1-butino/butadieno.

10.

Los resultados obtenidos en el sistema de 1,2-butadieno/1,3-butadieno/estireno fueron algo similares a los observados en el sistema del butadieno. La distribución del peso molecular del polímero aumentó significativamente con relación a un preparado de referencia. La pendiente de la curva obtenida según el procedimiento usual fué variable y poco menor que la curva observada en el sistema de butadieno lo cual es una indicación de que tiene lugar un traslado menor de cadenas en el sistema butadieno/estireno.

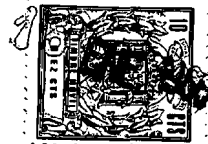
15.

20.

RESUMEN

25.

Se ha demostrado que el sistema de catalizador de alquillitio es adecuado para producir polibutadienos con distribuciones del peso molecular muy estrechas. El control de la clase y cantidad de los aditivos ofrece un método para ensanchar la dis-



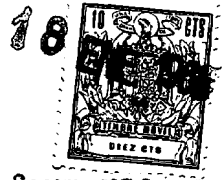
tribución del peso molecular.

- El sistema de polimerización es sensible a ciertos compuestos de acetileno y aleno que reaccionan con el catalizador y modifican el mecanismo de la polimerización, con lo que se varía la viscosidad Mooney. Estos compuestos reaccionan con polímeros crecientes bien mediante rotura de la cadena o transmisión de la misma. Pequeñas cantidades de estos compuestos pueden soportarse en la producción técnica de polibutadieno pero deben considerarse como la causa de las desigualdades y su contenido se debe controlar en forma correspondiente.
5. 10.

- Los trabajos con el sistema butadieno/estirolo demuestran que los sistemas de catalizador alquillitio pueden producir esteropolimerizados mixtos. Al emplear monómeros puros se puede producir una parte máxima de polímeros crecientes. Aquí juegan un papel ciertos compuestos extraños cuya clase y cantidad se deben controlar si se desea obtener la mayor cantidad posible de polímeros crecientes para la reacción de los finales de cadena activos con distintos productos químicos o para la formación de secuencia con ulteriores monómeros.
15. 20.

- Los polibutadienos producidos en solución en un hidrocarburo inerte disolvente usando iniciadores de litio acetiluro se caracterizan por el siguiente análisis infrarrojo:
- 25.

1,2-producto de adición	5 al 15%	de los que al menos un 25% es cis-1,4-producto de adición.
1,4-producto de adición	85 al 95%	



321935

- El litio acetiluro puede formarse en la mezcla de reacción o puede añadirse a dicha mezcla antes de iniciarse la polimerización. Los polímeros de amplia distribución de peso molecular con un flujo frío bajo y otras buenas propiedades físicas regulables se obtienen variando la cantidad de litio acetiluro usado. Las reacciones de polimerización del tipo en cuestión que contienen 400, 500 o más partes de iniciadores de litio acetiluro por millón del monómero, hasta 1000 a 5000 o más partes por millón, producen polímeros con distribuciones de peso molecular más amplio que las preparadas hasta ahora mediante catalizadores de litio. Representando el número de peso molecular medio por \bar{M}_n (obtenido por la adición del número de moléculas, cada una de ellas multiplicada por su peso molecular, y dividiendo por el número total de moléculas), y representando el peso molecular medio por \bar{M}_w (obtenido por la adición del número de gramos, g_i , de material con el peso molecular M_i , multiplicado cada uno por este peso molecular y dividiéndolo por el número total de gramos) el grado de distribución del peso molecular se representa por la razón
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Aquéllos polibutadienos en los que

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$



es 3, 4, 5 ó hasta 20 ó 30 ó más son valiosos productos con distribuciones de más amplio margen de peso molecular que los hasta ahora conocidos.

- Los polímeros producidos por el -
5. procedimiento del invento son homopolímeros o copolímeros lineales con propiedades como la goma de butadieno-1,3 y tienen una utilidad particular para ocupar el lugar de la goma de los productos comerciales del caucho que comprenden, sin que ello suponga una limitación: neumáticos, artículos moldeados de goma, productos mecánicos de goma y otros. Los polímeros del invento pueden usarse como únicos componentes de goma empleados en la elaboración de productos derivados del caucho o pueden mezclarse en cualquier proporción con caucho natural, emulsión SBR (goma de estireno-butadieno) o con cualquier otro polímero ó polímeros con las características de la goma para conseguir productos de goma de utilidad. Los polímeros del invento pueden ser vulcanizados por los medios útiles para la vulcanización de gomas sintéticas o naturales conocidas que contienen una insaturación etilénica; también pueden protegerse por medio de antioxidantes o antiozonizantes útiles en la protección del caucho natural y las gomas sintéticas conocidas;
 10. pueden reforzarse mediante los conocidos negros de carbón, óxidos de cinc, sílices y colorantes similares que son útiles en la manufactura de las gomas sintéticas y naturales conocidas; se puede modificar su viscosidad al aceite mediante los compuestos conocidos líquidos y sólidos de extensión empleados con -
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



321935

las gomas sintéticas y naturales. Los nuevos polímeros tienen una utilidad especial en las composiciones de las llantas de neumáticos.

- 5. También son útiles mezclados con resinas sintéticas y plásticos, como componentes de goma del poliestireno de alto impacto, con el polipropileno, con polietileno de alto módulo y con los plásticos del tipo ABS, por ejemplo, y estos nuevos polímeros son también muy útiles mezclados con otras resinas sintéticas termoplásticas y termoestables, con el fin de darlas la resistencia al impacto, flexibilidad, mejores propiedades de baja temperatura deseadas y otras propiedades que se desea posean dichas conocidas resinas.

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 solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 22 de enero de 1.965, bajo el número Ser. No. 427415, acogiéndose por 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 por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIBUTADIENOS DE PESO molecular controlado"; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.

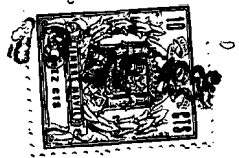


- 1ª.- Procedimiento para la obtención de polibutadienos de peso molecular, controlado mediante butadienos o una mezcla del mismo con estireno, alfa-metilestireno o un vinil tolueno en un disolvente de hidrocarburo inerte, caracterizado
5. porque la polimerización se inicia mediante un catalizador a base de litio, añadiendo a la mezcla de reacción, bien de un litio hidrocarburo alfa-acetiluro que tiene un átomo de litio enlazado al carbono terminal del acetileno y otro átomo de litio enlazado con el carbono alfa al otro carbono del citado grupo acetiluro, o bien de un compuesto de aleno isomérico capaz de existir en equilibrio con el citado litio acetiluro, o añadiendo alquillitio a la mezcla
10. de reacción y reaccionando en la misma, un hidrocarburo alfa-acetiluro o un hidrocarburo alfa-acetiluro que tiene un átomo de litio enlazado al carbono terminal del acetileno, o un aleno capaz de existir en equilibrio con el citado acetileno o el citado litio acetileno, siendo la cantidad de dicho acetileno o aleno al menos de 400 partes por millón del monómero, obteniéndose por consiguiente un polímero con un amplio margen de distribución de peso molecular.
- 15.
- 20.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador es 1,3-dilitio-1-butino.
- 25.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el 1-butino se hace reaccionar con 3 Moles de butillitio.

30. 4ª.- Procedimiento según las rei



vindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el vinilacetileno se hace reaccionar con 2 Moles de butillitio.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el vinilacetileno se hace reaccionar con 3 Moles de butillitio.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el 1,2-butadieno se hace reaccionar con 2 Moles de butillitio.

10. 7ª.- Procedimiento para la obtención de polibutadienos de peso molecular controlado; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

15. Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 DE 1936

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

A. GOMEZ BOBO Y MODESTO
p. p. Firmador A. GARCIA BRAVO

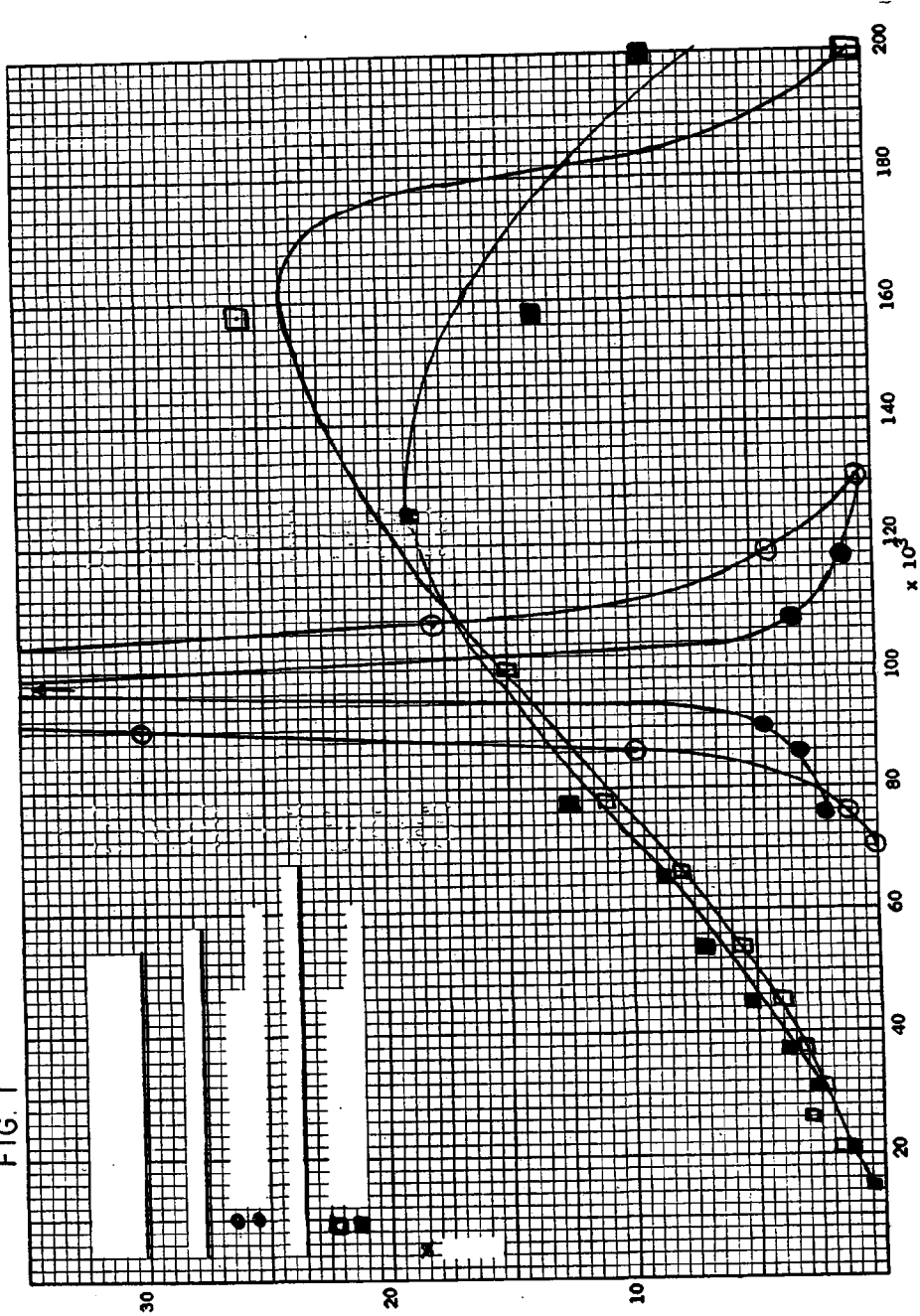


321935

326110

ESCALA
VARIABLE

FIG. 1



10 ENE 1935

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y RIDREY
P. P. Firmador: A. GARCIA BRAVO

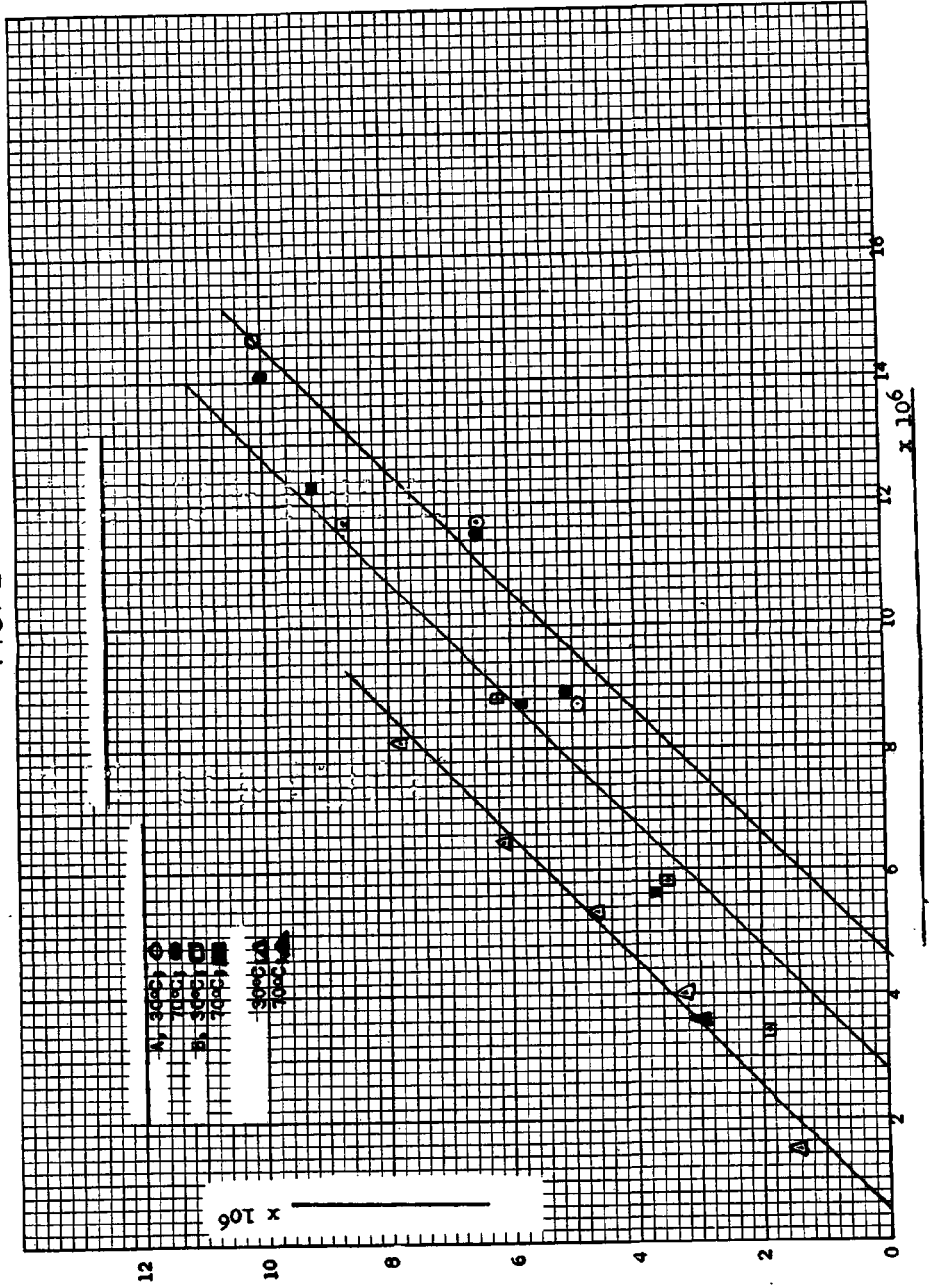


321935

350100

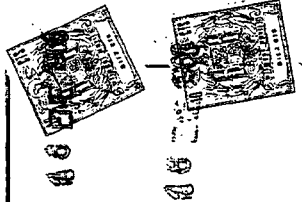
EN LA VARIABLE

FIG. 2



18 FEB 1935
Madrid

J. GOMEZ ACEDO MODEY
Dr. Financ. A. GARCIA JIMENEZ



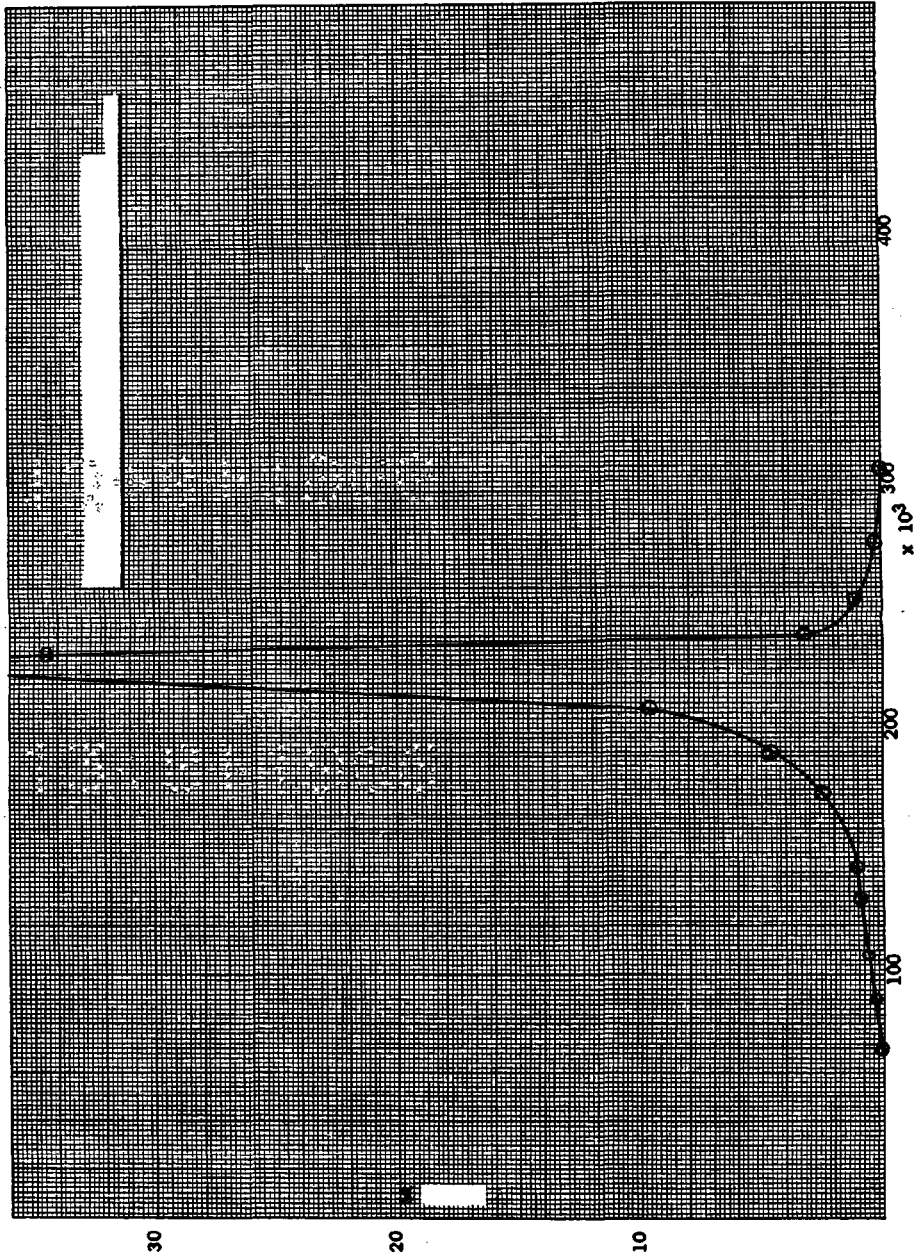
321935

ESCALA VARIABLE

30

30

FIG. 3



08 ENE 1936

Madrid
J. GOMEZ
Dr. de Física

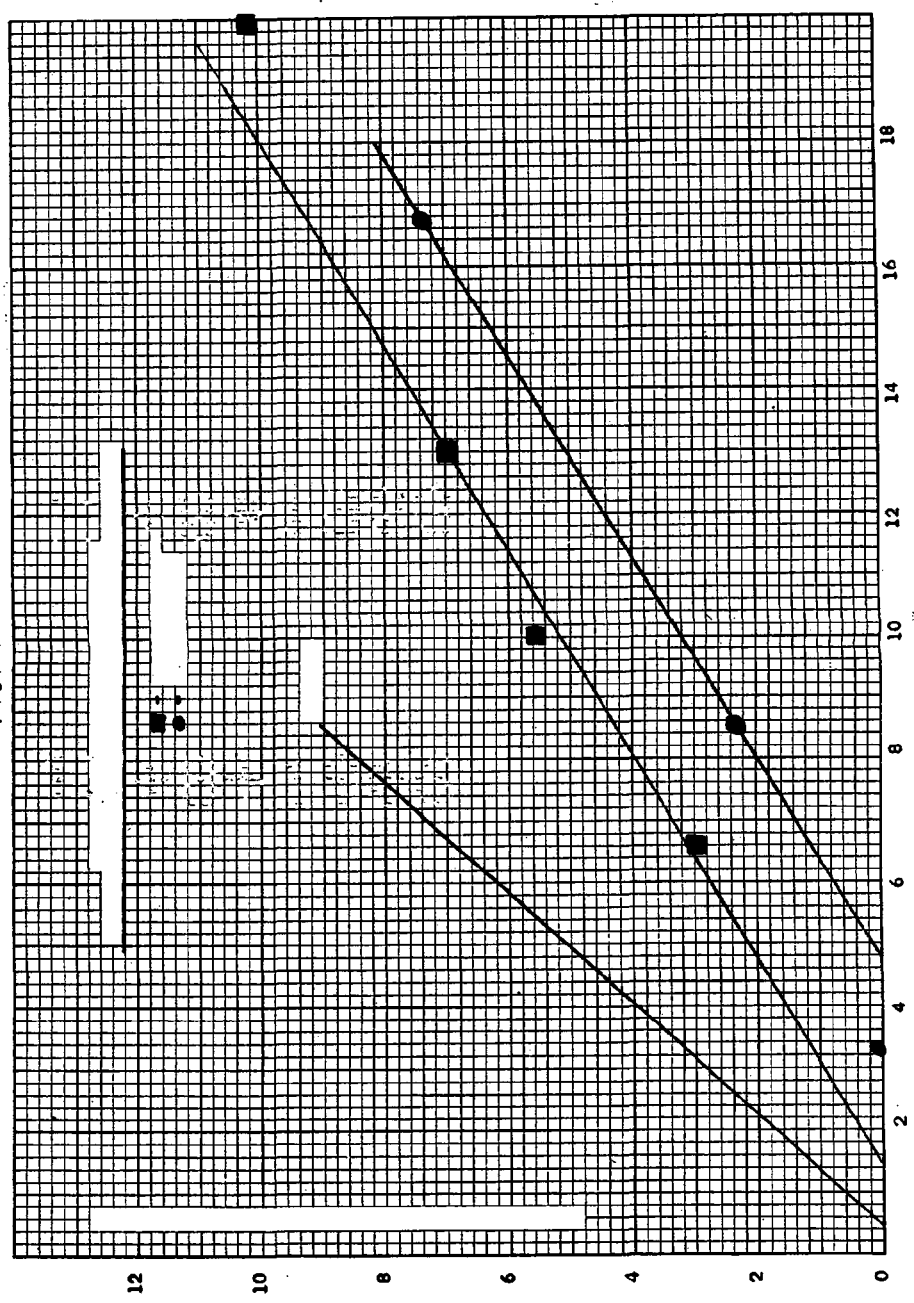


321935

ESCALA
VARIABLE

628138

FIG. 4



08 ENE 1938

México

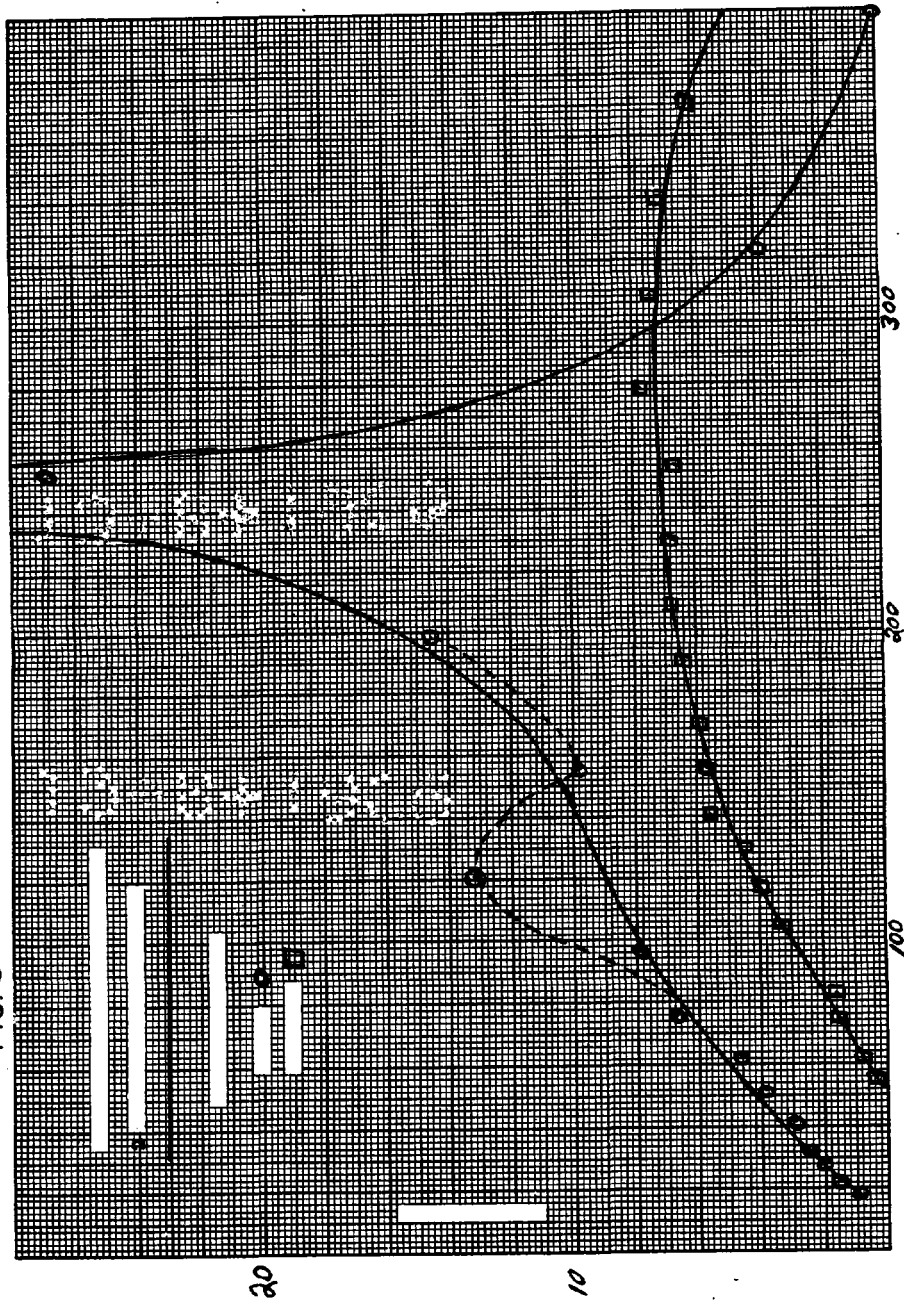
J. GOMEZ MORA Y MORA
P. P. FERRER
F. GARCIA SANCHEZ



321935

ESCALA
VARIABLE

FIG. 5



80 DE 600

Madrid

J. GOMEZ ACEY Y MEDRY

En Comandancia

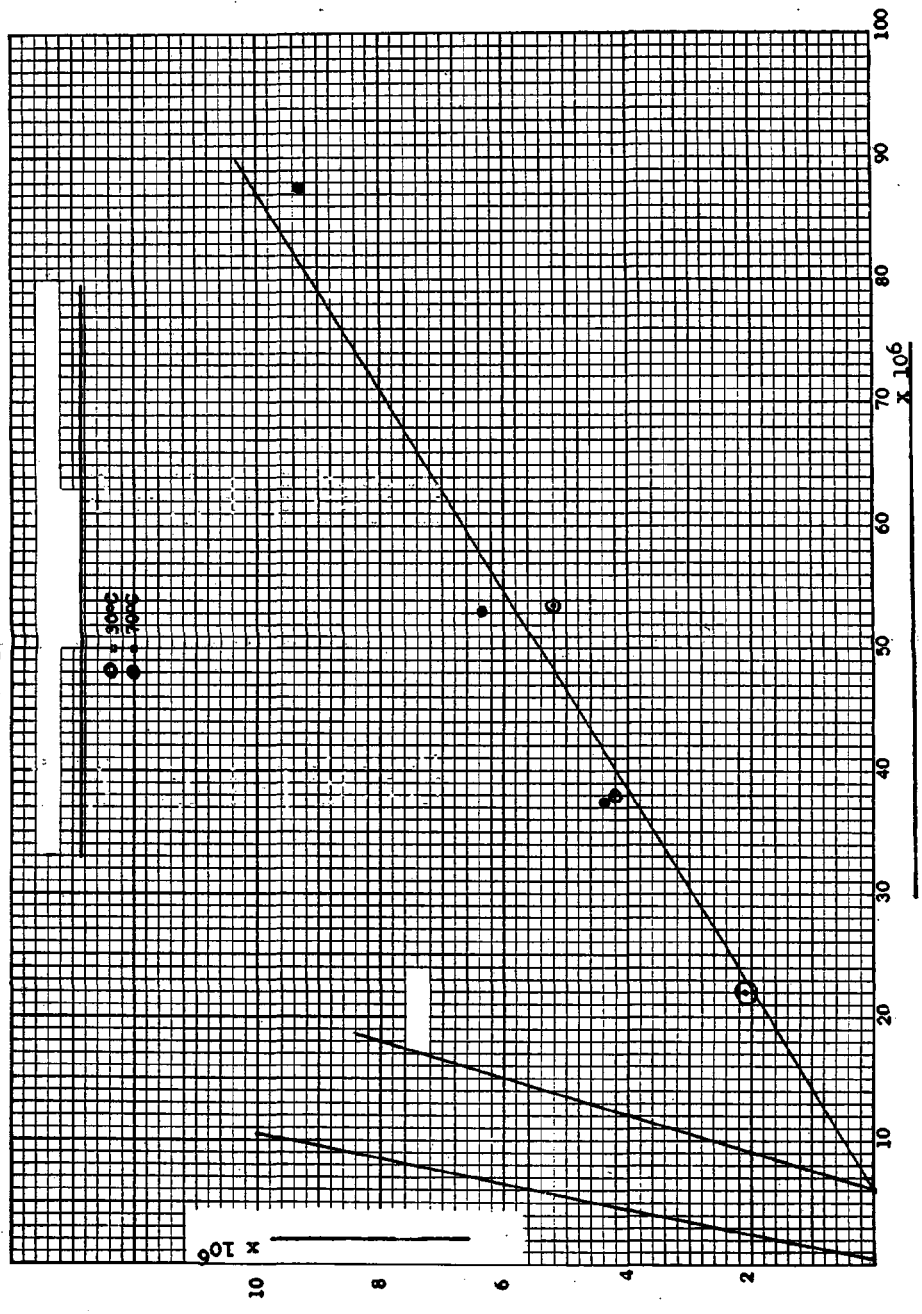


321935

ESCALA
VARIABLE

280 x 100

FIG. 6



8 DE 1938

Inventor
A. GOMEZ ACOSTA
P. Firestone & Rubber Co. S.A. DE C.V.

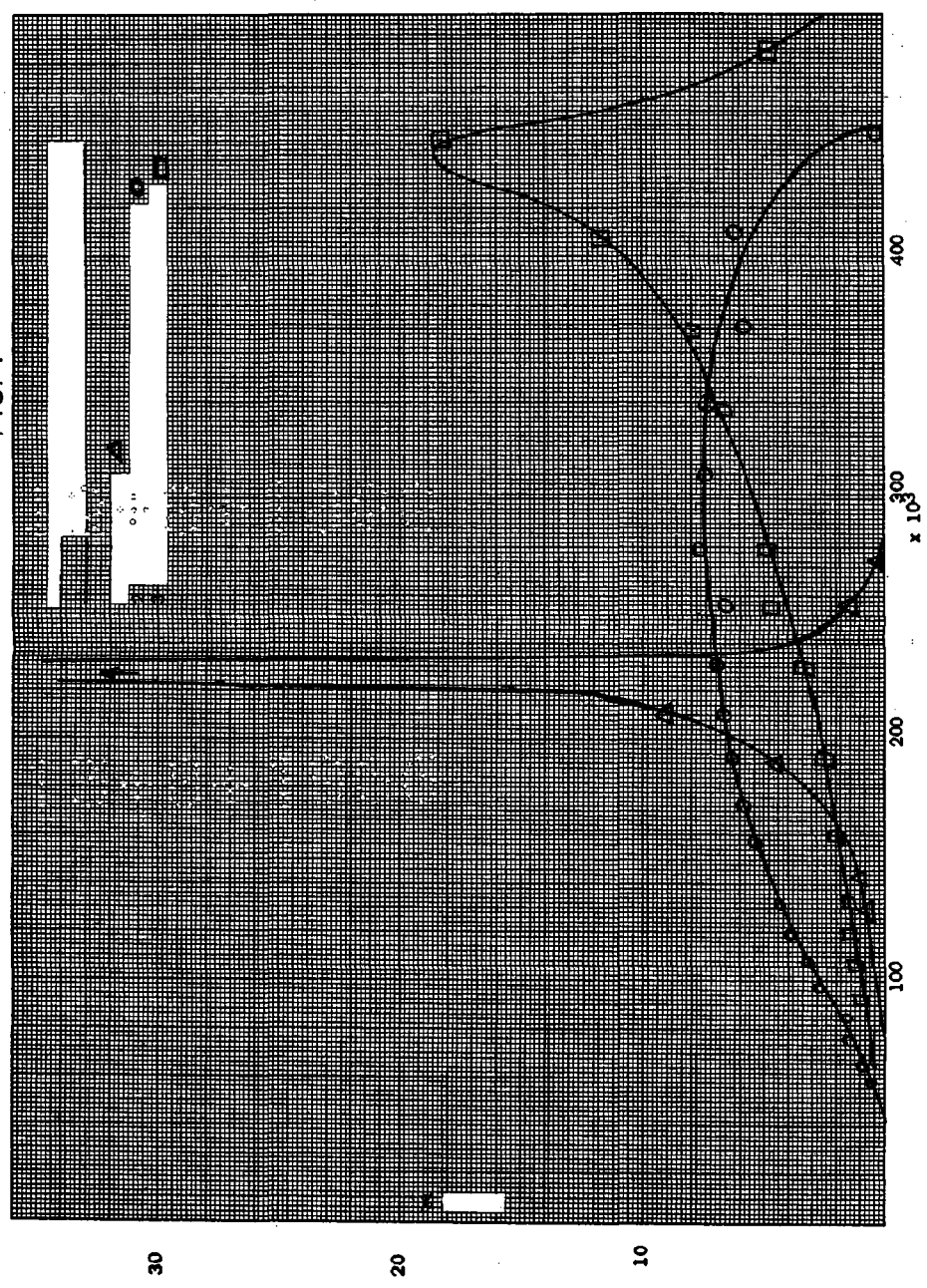


321935

ESCALA VARIABLE

370-3

FIG. 7



Madrid.

 J. GOMEZ AGUIRRE Y CIA

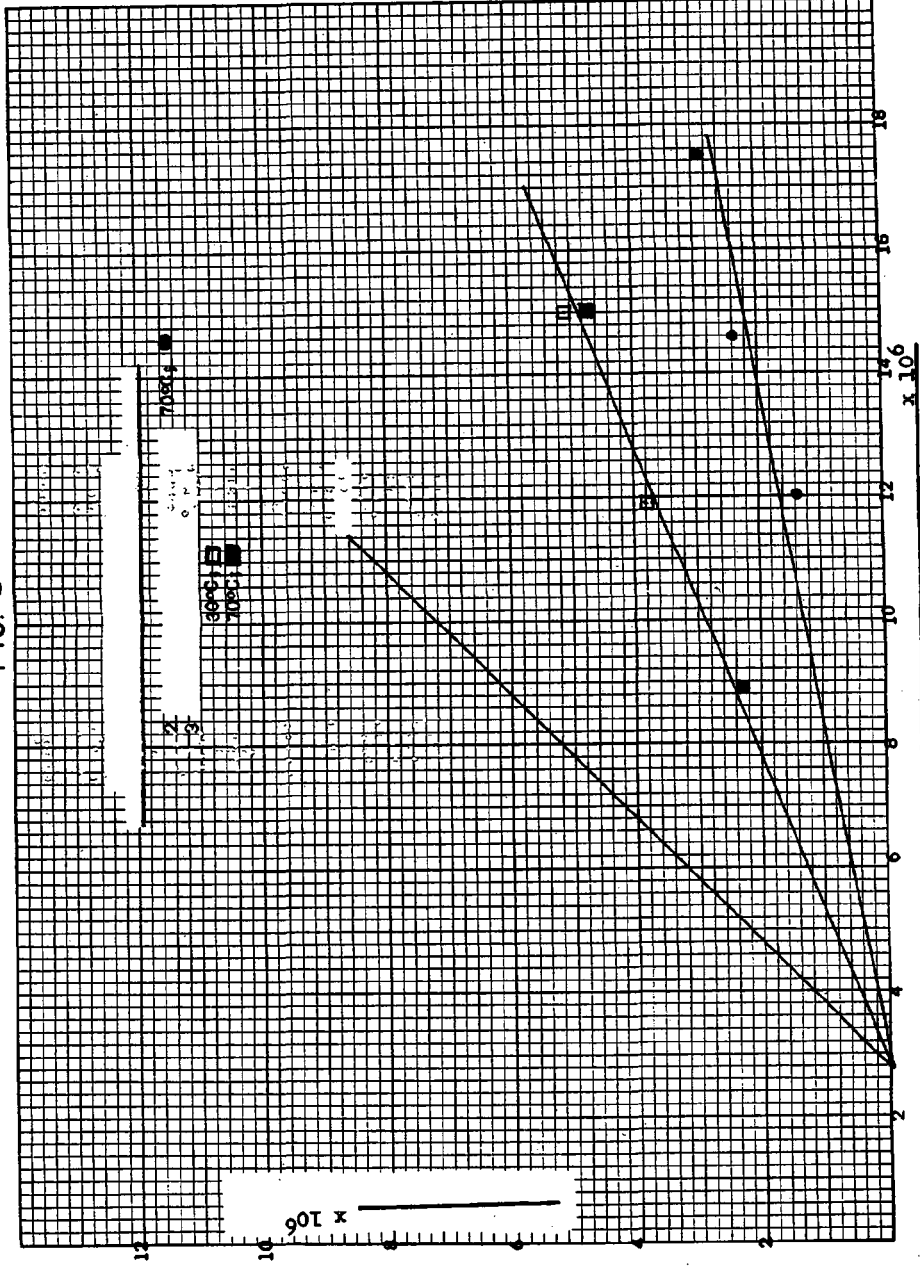
 P.º de Financ. de S.º de Ind. de Madrid



321935

ESCALA VARIABLE

FIG. 8



W. G. G. E. S. S.

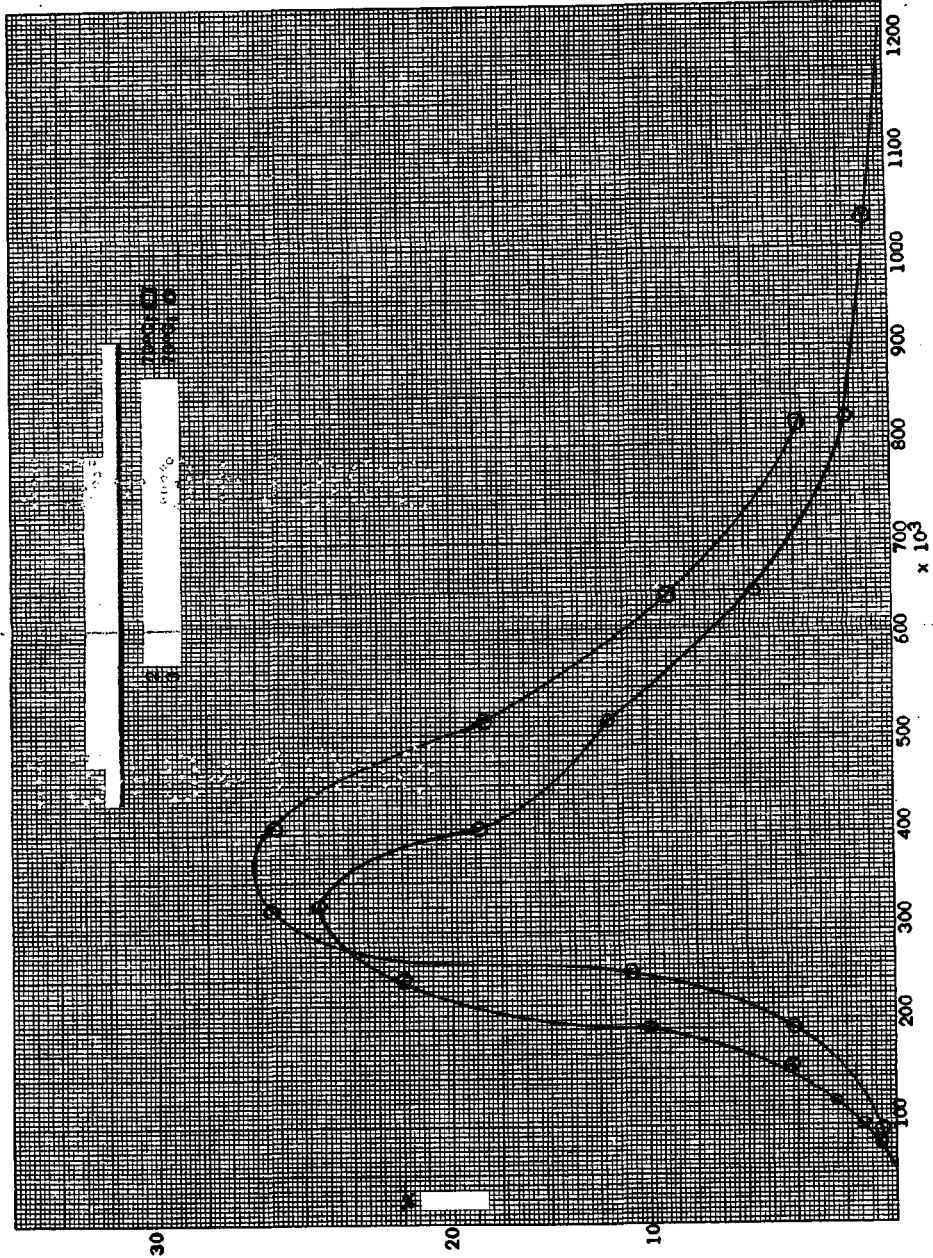
J. GOMEZ ACEVEDO INGENIERO



321935

ESCALA VARIABLE

FIG 9

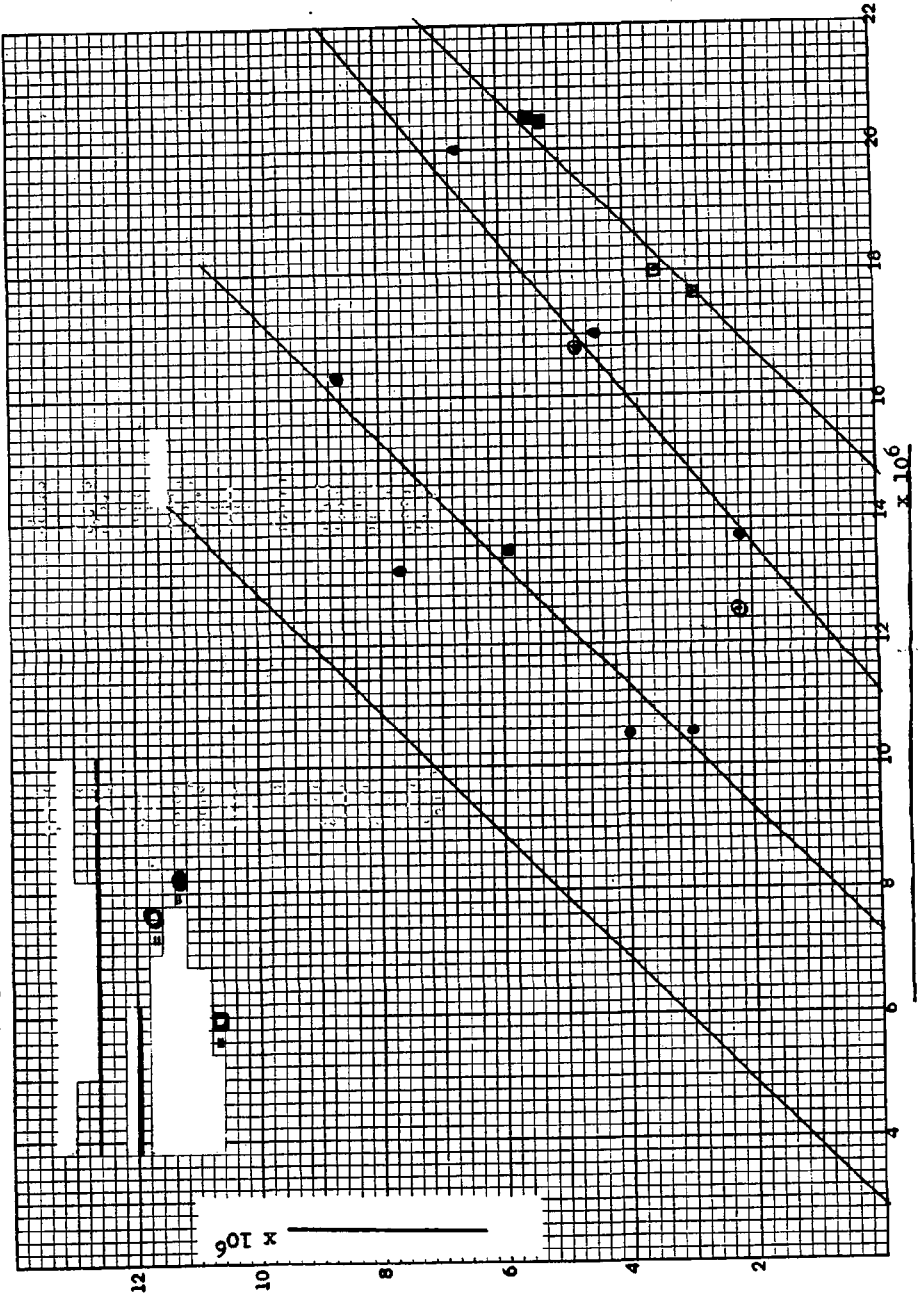


Madrid 18 Feb 1935
 J. GOMEZ Y MORA
 P. R. FERRER
 LABORATORIO DE INVESTIGACIONES

32163453

ESCALA VARIABLE

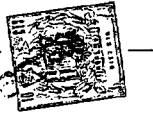
FIG. 10



Attested

GOMEZ ACOSTA Y CIA

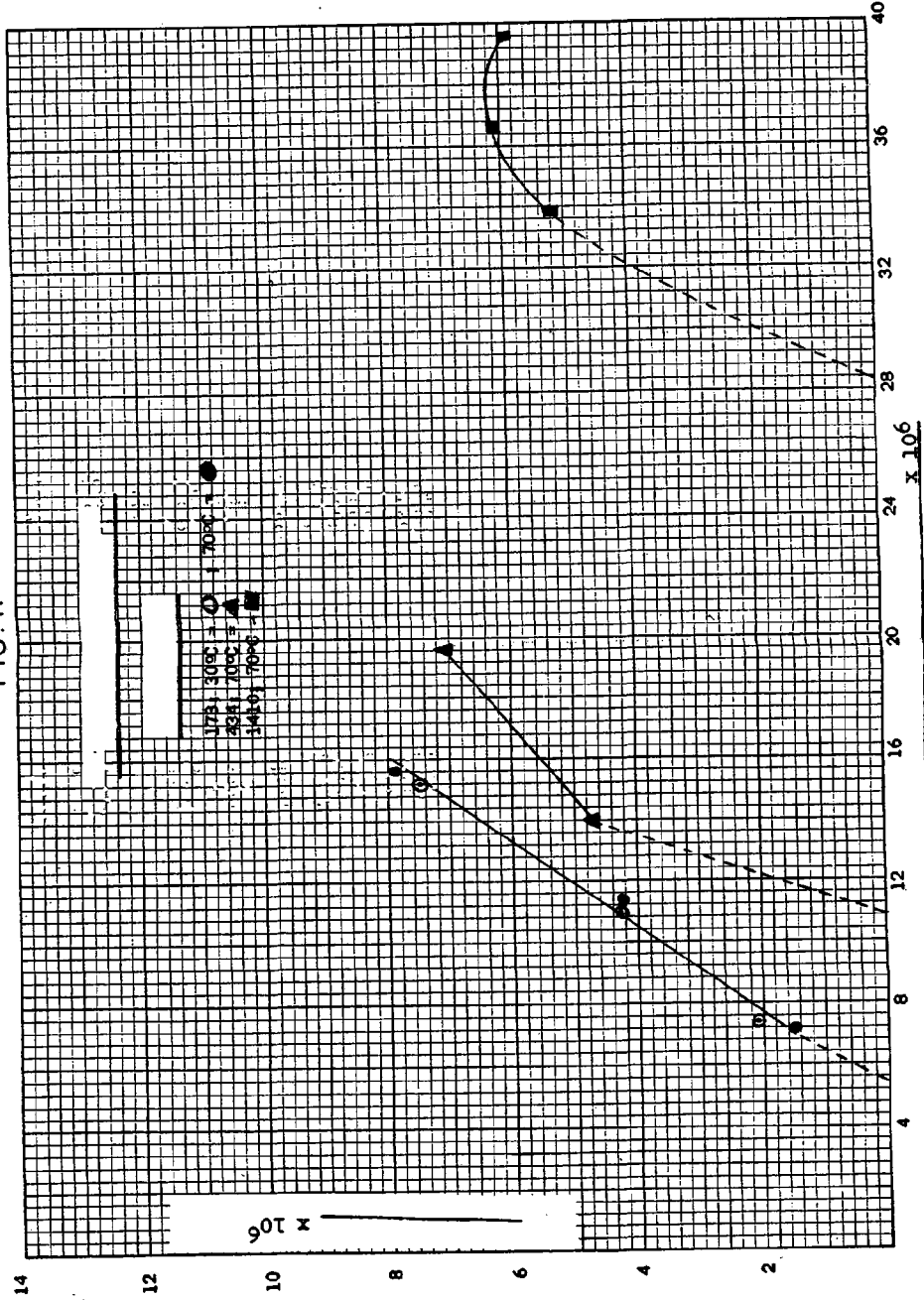
For the Firestone Tire & Rubber Company



321935

ESCALA VARIABLE

FIG. II



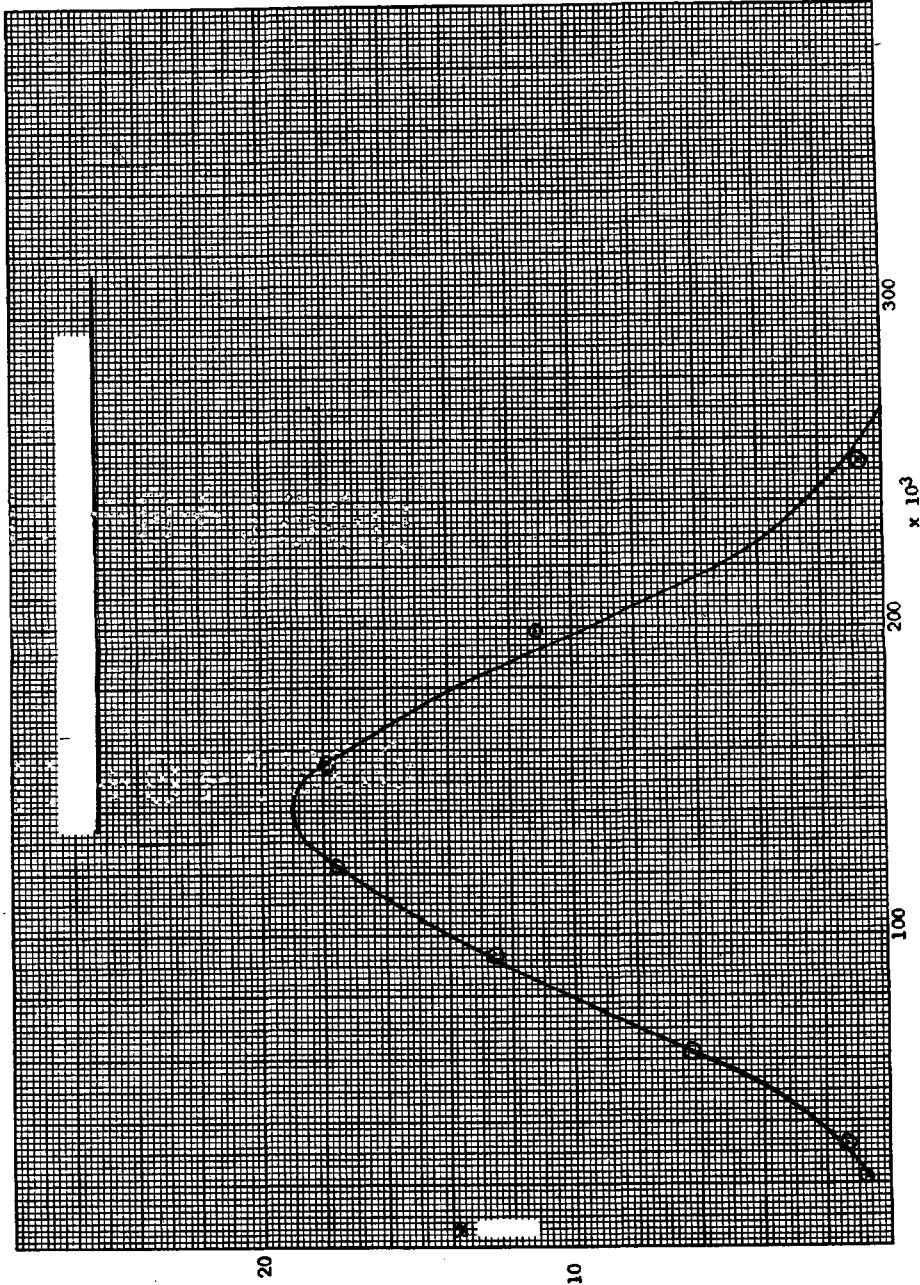
Madrid
 J. GOMEZ
 P. P. FERRER
 S. GOMEZ
 S. GOMEZ



321935

ESCALA
VARIABLE

FIG. 12



00 DE 1935

México

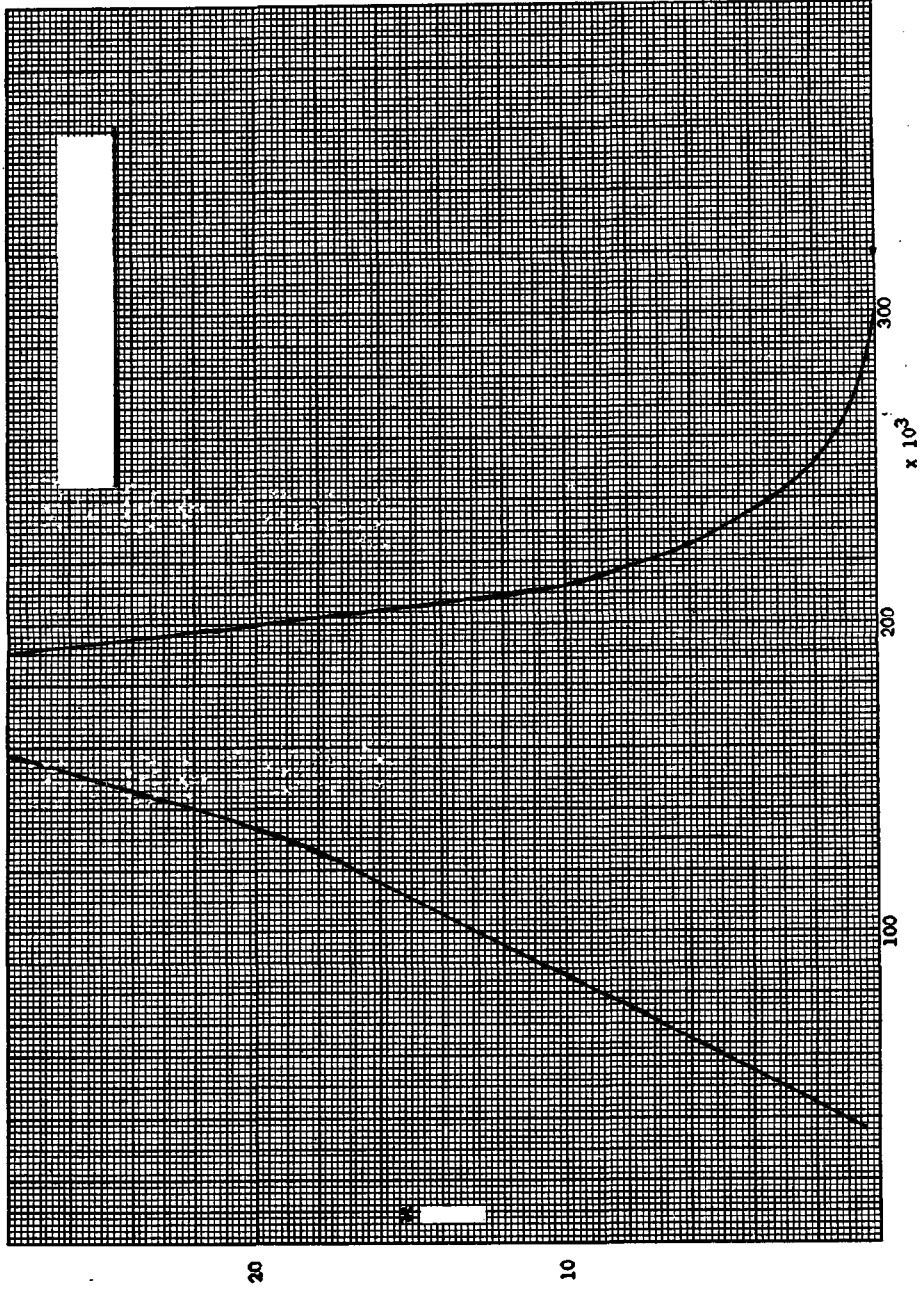
J. GOMEZ
D. P. FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY



321935

ESCALA
VARIABLE

FIG. 13



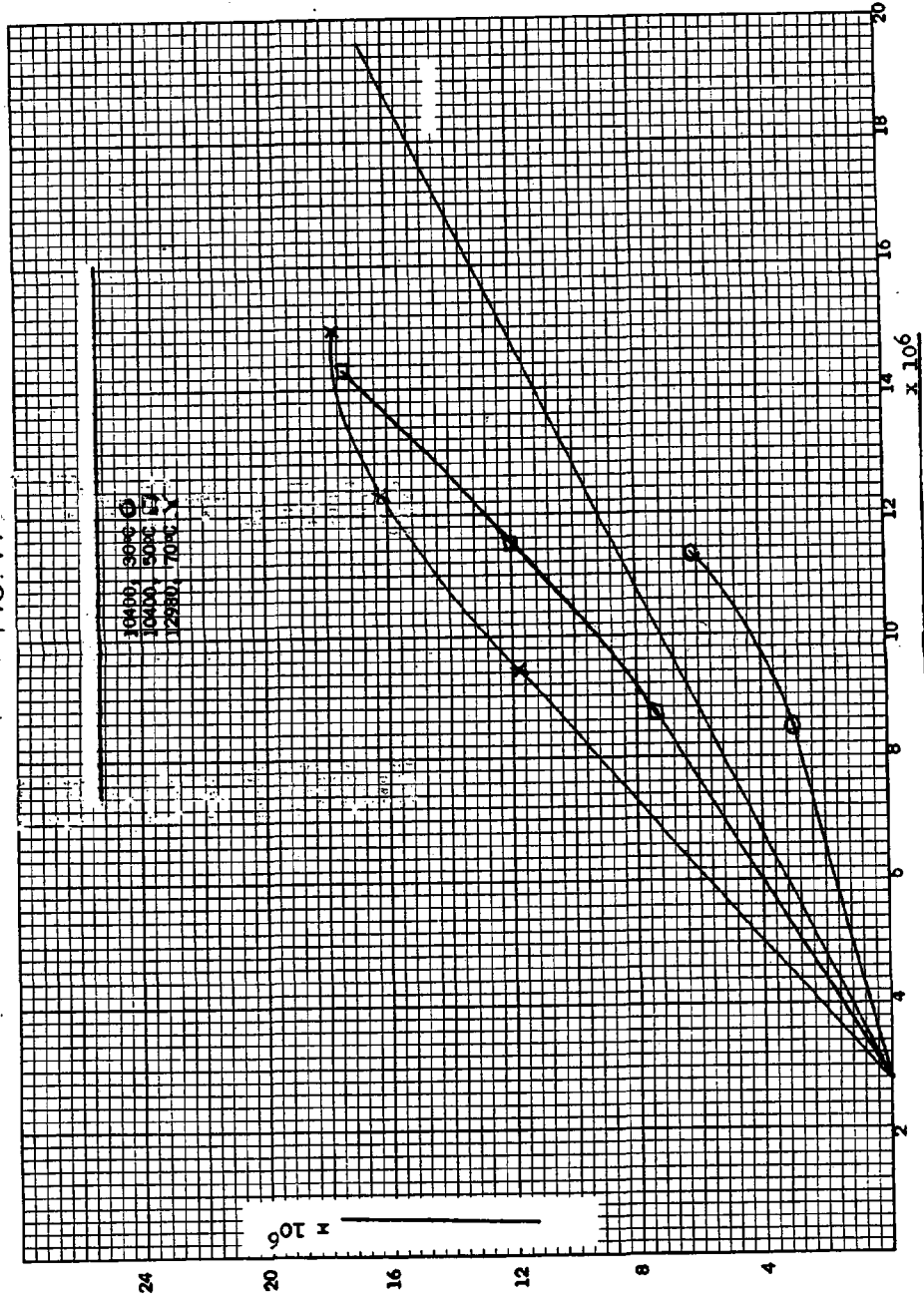
BOEING
J. GOMEZ
P. P. FERRANDEZ
Madrid



321935

ESCALA VARIABLE

FIG. 14



Handwritten signature and stamp: A. GOMEZ, Director, Firestone Tire & Rubber Company, Akron, Ohio