

326260

PATENTE DE INVENCION

=====  
CASE 30-I.  
=====

326260



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA OBTENCION  
DE POLIMEROS ELASTOMEROS ESTEREOESPECIFICOS".

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad  
norteamericana, residente en: Akron 17, OHIO,  
EE.UU. de A.

Este invento se refiere a polímeros elastó-  
meros de diolefinas conjugadas, a copolímeros e in-  
terpolímeros elastómeros de diolefinas conjugadas y  
a copolímeros e interpolímeros elastómeros de diole-  
finas conjugadas, con pequeñas proporciones de com-  
5.



puestos hidrocarburoados de vinilo. Más especialmente, este invento se refiere al control del peso molecular de estos polímeros, preparados con catalizadores de polimerización a base de litio.

5. Es conocida la preparación de polímero estereoespecíficos de diolefinas conjugadas con catalizadores de polimerización a base de litio. Estos polímeros se caracterizan frecuentemente por pesos moleculares indeseablemente elevados. Dichos polímeros
10. de gran peso molecular, especialmente el cis-1,4 poliisopreno especialmente elevado, son difíciles de tratar en la maquinaria convencional para la mezcla del caucho. La técnica, por tanto, ha intentado controlar la polimerización catalizada a base de litio, de diolefinas conjugadas, a fin de obtener polímeros de
15. peso molecular inferior que, sin embargo, conserven la microestructura deseada.

- Así pues, un objeto de este invento es proporcionar cauchos de diolefinas estereoespecíficas susceptibles de tratarse fácilmente en la maquinaria convencional para la mezcla del caucho.
- 20.

- Un objeto más específico de este invento, es proporcionar un procedimiento para la obtención de cis-1,4 poliisopreno de peso molecular elevado, susceptible de tratarse fácilmente en la maquinaria convencional para mezclar caucho.
- 25.

- Un objeto adicional de este invento es proporcionar un procedimiento para el control del peso molecular del caucho de gran contenido de 1,4 polibutadieno, obtenido por polimerización de butadieno-
- 30.

326260

- 3 -



-1,3 con un catalizador organolítico.

- Más específicamente, un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la polimerización de isopreno en presencia de un catalizador organolítico a fin de obtener un caucho de poliisopreno caracterizado por un contenido de cis-1,4 de por lo menos alrededor del 85% y que tenga un peso molecular apreciablemente inferior al del poliisopreno convencional catalizado con litio.
- 5.
10. De acuerdo con este invento, los polímeros, copolímeros e interpolímeros elastómeros que contienen por lo menos 85% de estructura 1,4, se obtienen polimerizando isopreno, butadieno-1,3 o piperileno, con un catalizador organolítico en presencia de un compuesto de carbonilo que se halle presente en una cantidad precisa para proporcionar no más de alrededor de un mol de oxígeno de carbonilo por mol de catalizador empleado, realizándose dicha polimerización en ausencia de oxígeno distinto del que esté presente
- 15.
20. en el mencionado compuesto de carbonilo.
- Los compuestos de carbonilo previstos para este invento, incluyen todos los diferentes cetonas, aldehidos o ésteres alifáticos y aromáticos. Los compuestos de carbonilo que no contienen más de unos 20
25. átomos de carbono y especialmente las cetonas alifáticas, son los preferidos. Las cetonas representativas susceptibles de empleo, incluyen acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona, etil propil cetona, dipropil cetona, di-n-butyl cetona, metil butil cetona, acetofenona, etil
- 30.



- fenil cetona, isopropil fenil cetona, difenil cetona y similares. Los aldehidos representativos incluyen acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, hexaldehido, octanoicaldehido, crotonaldehido, benzaldehido, p-etilbenzaldehido, y compuestos análogos. Los ésteres representativos, incluyen acetato de metilo, propionato de metilo, butirato de propilo, butirato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de etilo, benzoato de etilo, acetato de fenilo, propionato de fenilo y compuestos afines.

- El compuesto de carbonilo utilizado, de acuerdo con este invento, se incorpora a la mezcla de la reacción de polimerización, de cualquier modo adecuado. La cantidad de compuesto de carbonilo usado, ha de controlarse cuidadosamente para evitar el efecto adverso sobre el contenido de cis-1,4 del polímero de isopreno resultante. Más específicamente, los compuestos de carbonilo se utilizan en una cantidad necesaria para proporcionar más de alrededor de un mol de oxígeno de carbonilo por mol de catalizador empleado. Constituyen límites preferidos, de 0,1 a 0,9 moles de oxígeno de carbonilo por mol de catalizador usado.

- Este invento es generalmente aplicable a la obtención de polímeros elastómeros estereoespecíficos de peso molecular controlado, por la polimerización de isopreno, butadieno o piperileno, mediante catalizadores organolíticos. Estos catalizadores y las técnicas de polimerización se comprenden perfectamente y se describen, entre otros lugares, en la Memoria de la Patente británica Nº 813,198 y en el artículo ti-

326260

- 5 -



- tulado "La Polimerización Estereoregular del Isopreno con Litio y Compuestos Organolíticos" (The Stereoregular Polymerization of Isoprene with Lithium and Organolithium Compounds), por Stearns y Forman, Journal of Polymer Science, Vol. 51 pp. 381-397 (1959). En general, los catalizadores organolíticos son compuestos de litio en los que este metal ejerce una acción reductora suficientemente enérgica para desplazar hidrógeno del agua. "Compuestos organolíticos", tal como
5. en esta Memoria se emplea, incluye los distintos hidrocarburos de litio, o sea, hidrocarburos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han substituído por este metal, y productos de adición de litio con compuestos policíclicos aromáticos. La humedad en la zona de polimerización, dado que tiende a gastar catalizador, ha de mantenerse en un mínimo. El oxígeno y otros componentes de la atmósfera, se ha comprobado que inhiben la polimerización y, por tanto, han de mantenerse alejados de la zona de reacción. Estos materiales gaseosos se eliminan convenientemente dando un hervor a la carga de polimerización y dejando salir una parte (por ejemplo alrededor de un 10%) de la misma de la vasija de polimerización, antes de cerrarla y de llevar a cabo la operación. Debe evitarse especialmente la presencia de compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados, tales como éteres y aminas, que anteriormente se consideraban componentes esenciales de sistemas catalizadores a base de metal alcalino.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Los hidrocarburos de litio adecuados son, por ejemplo, compuestos alquil-líticos, tales como,



- litio-metilo, litio-etilo, litio-butilo, litio-amilo, litio-hexilo, litio-2-etil-hexilo y litio-n-hexadecilo. Además de los compuestos líticos alifáticos saturados, son también apropiados los compuestos insaturados, tales como litio-alilo, litio-metalilo y análogos. Los compuestos litio-arilo, litio-alcarilo y litio-aralquilo, tales como litio-fenilo, los varios litios tolilo y xililo, los litios alfa- y beta-naftilo y similares, son también apropiados, así como
5. las mezclas de los varios compuestos de hidrocarburos de este metal. Por ejemplo, puede prepararse un catalizador haciendo reaccionar un compuesto inicial de hidrocarburo lítico, sucesivamente, con un alcohol y con una olefina tal como propileno (o sea, una técnica análoga a la técnica "Alfin"), por cuyo medio una
10. parte mayor o menor del litio del hidrocarburo inicial pasa a formar un alcóxido lítico y un nuevo compuesto organolítico con la olefina. Los compuestos líticos adicionales, son los compuestos hidrocarbureados poli-
15. líticos, tales como, por ejemplo, cualquier hidrocarburo que contenga de 1 a unos 40 átomos de carbono, en el que el litio ha substituído a una serie de átomos de hidrógeno. Los ejemplos de compuestos hidrocarbureados polilíticos adecuados, son compuestos di-
20. litioalquilenos, tales como dilitiometileno, dilitioetileno, dilitiotrimetileno, dilitiopentametileno, dilitiohexametileno, dilitiodecametileno, dilitiooctadecametileno y 1,2-dilitiopropano. Otros hidrocarburos polilíticos adecuados, son compuestos polilitio-
25. -arilo, -aralquilo y -alcarilo, tales como 1,4-dilitiobenceno,
- 30.

326260 - 7 -



- 1,5-dilitio-naftaleno, 1,2-dilitio-1,3-difenilpropano, y similares. Son también apropiados los hidrocarburos tri-líticos y superiores, tales como 1,3,5-trilitiopentano, o 1,3,5-trilitiobenceno. Otros compuestos incluyen las distintas amidas de hidrocarburos líticos.
5. Análogamente, pueden emplearse los productos de adición de hidrocarburos líticos-polimucleares aromáticos obtenidos por simple reacción del litio metálico con naftaleno, antraceno, bifenilo e hidrocarburos polimucleares aromáticos similares. El hidrocarburo adquiere una carga negativa sin perder ninguno de sus hidrógenos y sirve como anión de la sal (el litio pierde un electrón y sirve como catión). Debe tenerse presente que los distintos compuestos líticos pueden utilizarse solos, o en cualquier combinación como mezclas con otro cualquiera, como catalizador de este invento.
10. En general, cuanto mayor sea la cantidad de catalizador empleada, tanto más rápidamente progresará la polimerización y tanto menor resultará el peso molecular del producto. Corrientemente, se utilizará una cantidad de catalizador tal que contenga de:
15. 0,00002 a 0,1 gramo, aproximadamente, de litio elemental activo, por cada 100 gramos de monómero en la mezcla de polimerización. Con preferencia, se empleará la menor cantidad posible de catalizador, que corrientemente no contendrá más que alrededor de 0,05 g de litio elemental activo por 100 g de monómero.
20. Los monómeros empleados en este invento son, con preferencia, completamente puros y secos, y se hallan prácticamente exentos de cualquier impureza, tal
- 25.
- 30.



- como un alfa-acetileno, que reacciona más rápidamente, con el catalizador, que una diolefina conjugada. El butadieno puro, puede copolimerizarse con isopreno, de acuerdo con este invento, en cualquier proporción, pero, con preferencia, entre los límites de 1 a 50% de los monómeros totales. Un hidrocarburo vinílico monómero puede copolimerizarse o interpolimerizarse con una proporción elevada de isopreno, butadieno, piperileno, o mezclas de los mismos. Los monómeros vinílicos corrientes previstos para usarse en este invento, son: estireno, alfa-metilestireno y vinil tolueno.
- 5.
- 10.

- La temperatura de polimerización puede variarse entre amplios límites, por ejemplo, de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . La presión de polimerización, puede también variar en alto grado, pero, normalmente, estará comprendida entre una y varias atmósferas, no consiguiéndose ventaja alguna especial a presiones elevadas, Cuando se trabaja a la temperatura de polimerización más elevadas, es adecuado mantener la presión suficientemente alta para conseguir que prácticamente todo el monómero y el disolvente completo estén en la fase líquida.
- 15.
- 20.

- Los cauchos sintéticos de poliisopreno obtenidos de acuerdo con este invento, son polímeros lineales exentos de geles, de peso molecular elevado, y contienen corrientemente alrededor de 90% de estructura cis-1,4. En los copolímeros e interpolímeros preparados según este invento, las porciones isopreno, se encuentran, clásicamente en un 90%, en la estructura cis. El butadieno se copolimeriza para propor-
- 25.
- 30.



- cionar alrededor del 90% de sus unidades en estructura cis- y trans-1,4 mezcladas, del 20 al 60% de las cuales es cis. Las microestructuras de los poliisoprenos y copolímeros de isopreno, que se obtienen por
5. el procedimiento de este invento, se determinan por la técnica infra-roja descrita en un artículo de J.L. Binder y H.C. Ransaw, publicado en "Analytical Chemistry", vol. 29, páginas 503-508 (1957). Las microestructuras de los polibutadienos y de porciones de
10. butadieno de copolímeros e interpolímeros que los contienen, se determinan de acuerdo con la técnica descrita por J.L. Binder en el vol. 26 de la misma Revista, pág. 1877 (1954).

- La reacción de polimerización, con preferencia, se realiza en presencia de un disolvente inerte. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como el éter de petróleo, butano, pentano, heptano, octano, gasolina, ciclohexano o mezclas de los mismos, y cualesquiera otros disolventes
15. hidrocarbureados, inertes para el catalizador organolítico. Pueden emplearse cualesquiera proporciones convenientes de los disolventes. Con preferencia, el disolvente se utiliza en una cantidad tal que, al final de la polimerización se obtenga una pasta del polímero elastómero deseado. Por ejemplo, una parte de
20. disolvente, para una parte de monómero total, representa una solución concentrada, mientras que 100 partes de disolvente por una parte de monómero total, representa una solución diluída. Es adecuado el empleo
25. del disolvente en una cantidad suficiente para propor-
- 30.



cionar una pasta que contenga aproximadamente, de 5 a 30 partes en peso de polímero.

EJEMPLO 1 -

- Una botella de vidrio transparente para bebidas, se cargó con 100 g de isopreno puro y 400 g de pentano mezclados, como disolvente. A la carga se le añadió 0,079 g de acetona que se había secado sobre sulfato cálcico anhidro y destilado en atmósfera de nitrógeno. En la botella y con una jeringa hipodérmica, se introdujo catalizador de litiobutilo (que contenía 0,0098 g de litio activo). La botella se obturó con un tapón corona, revestido con pan de aluminio, y se conservó, durante 16 horas, a la temperatura de polimerización de 25°C. Se abrió la botella, rompiéndola, y se retiró el contenido. El polímero resultante, que tenía una viscosidad inherente de 1,9, se sometió al análisis infra-rojo, que reveló que la microestructura de aquél era:

	<u>cis</u> -1,4	90,5%
20.	<u>trans</u> -1,4	2,0%
	1,2	0
	3,4	7,5%

- Se obtienen resultados comparables cuando los distintos catalizadores organolíticos sucesivos se substituyen por litiobutilo, y cuando los compuestos de carbonilo sucesivos, tales como propionaldehído, benzaldehído, acetato de etilo, acetofenona y similares, se substituyen por acetona. Los poliisoprenos obtenidos por medio de estos catalizadores organolíticos, en ausencia de los compuestos de carbonilo, son de peso



molecular (viscosidad inherente) apreciablemente superior, cuando el contenido de cis-1,4 se mantiene a niveles, por lo menos tan elevados como el 90,5%, que caracteriza el poliisopreno del Ejemplo 1.

5. EJEMPLO 2 -

10. Dos botellas -a continuación denominadas "A" y "B"- de vidrio transparente, para bebidas, se cargaron con 410 g de una solución de 12% en peso de butadieno en n-hexano. A la botella "A" se le añadió un catalizador de litio butilo en la cantidad precisa para proporcionar alrededor de 0,017 g de litio por 100 g de butadieno. A la botella "B" se le agregaron 0,02 cc de crotonaldehído además del mismo catalizador de litio butilo que se introdujo en la botella "A".

15. El catalizador se añadió a la botella "B" en la cantidad precisa para reaccionar equimolecularmente con el crotonaldehído y para proporcionar una adición de, aproximadamente, 0,017 g de litio por 100 g de butadieno. Las botellas se conservaron a 50°C durante la noche,

20. un período total de unas 15 horas, después de las cuales las polimerizaciones eran completas.

Los análisis infra-rojos de los productos polímeros, acusaron las microestructuras siguientes:

25.		Polímero de la botella "A"	Polímero de la botella "B"
	<u>Cis</u> -1,4	31,4%	30,5%
	<u>Trans</u> -1,4	60,1%	60,9%
	1,2	8,4%	8,6%

30. La viscosidad inherente del polímero de la botella "A" era de 1,21, mientras que la del polímero



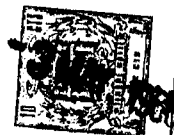
de la botella "B" era de 0,83. Ambos polímeros estaban libres de geles.

5. Los ejemplos anteriores demostraron la obtención, por el procedimiento de este invento, de poliisopreno y polibutadieno de excelente microestructura y de peso molecular apreciablemente inferior al de los dienos conjugados polimerizados con catalizador organolítico convencional.

10. Los polímeros elastómeros obtenidos por el método de este invento, son útiles para las bandas de rodadura y otras secciones de las cubiertas de automóvil y para otros artículos convencionales de caucho, como único polímero de azufre vulcanizable de cada compuesto, mezclado para dicho uso, o ligado con cada uno de los demás polímeros compatibles conocidos (elastómeros o no), incluyendo caucho natural con o sin aceite de extensión, negro de carbón, u otra carga o pigmento de refuerzo. Los nuevos cauchos pueden vulcanizarse mediante agentes vulcanizadores conocidos, aceleradores y opcionalmente activadores, ya que estos medios son bien conocidos en la técnica, para el empleo de cauchos naturales y sintéticos; y los polímeros pueden protegerse mediante estabilizadores de polímeros, antioxidantes, agentes anti-rotura por flexión y antiozonantes conocidos por su eficacia con respecto a los polímeros elastómeros anteriormente obtenidos por polimerizaciones con litio.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-



tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del

5. referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS ELASTÓMEROS ESTEREOESPECIFICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento catalítico para la obtención de polímeros elastómeros estereoespecíficos, que contengan, por lo menos, 85% de estructura 1,4, caracterizado por comprender el copolimerizar isopreno, butadieno o piperileno, por medio de un catalizador constituído esencialmente por un compuesto organolítico
15. que reacciona con agua para desprender hidrógeno y en presencia de un compuesto de carbonilo, elegido del grupo formado por cetonas, aldehidos y esterés alifáticos y aromáticos, y que se halla presente en la cantidad precisa para proporcionar, aproximadamente,
20. 0,1 a 0,9 moles de oxígeno de carbonilo por mol de catalizador empleado; realizándose dicha polimerización sin otro oxígeno que el que se halla presente en el mencionado compuesto de carbonilo, y siendo la proporción de catalizador suficiente para proporcionar
25. de 0,00002 a 0,05 g de litio elemental activo por 100 g de dicho monómero, obteniéndose un polímero de peso molecular intermedio.

30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador utilizado es un compuesto de hidrocarburo lítico.

3 MAY 1968

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el catalizador utilizado es un compuesto de litioalquilo.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el catalizador utilizado es un compuesto de litioarilo.

10. 5ª.- "Procedimiento catalítico para la obtención de polímeros elastómeros estereoespecíficos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

- 3 MAY. 1968

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
E. Hernández Ruiz