

339588



ABR. 1951

PATENTE DE INTRODUCCION

Case 30-E

339588

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento catalitico de polimerización  
de butadieno"

=.=.=.=.=

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteameri-  
cana, residente en: Akron 17, Ohio, EE.UU. de A.

=.=.=.=.=

Este invento se refiere a la polimerización de butadieno. Más específicamente, este invento se refiere a la producción de polímeros de butadieno en los que por lo menos el 50% de las unidades polimeras de butadieno están presentes en la forma cis-1,4.

5.



21. ABR. 1937

339588

5. El butadieno-1,4, el más sencillo y asequible de los dienos conjugados, ha servido como base de una extensa tecnología para la preparación de polímeros destinados a realizar las funciones del caucho de Hevea. Los polímeros de butadieno obtenidos con anterioridad, aunque útiles como substitutivos prácticos del caucho de Hevea, en muchas aplicaciones, no pueden desde luego competir con el caucho natural en muchas propiedades, especialmente la fricción y la resiliencia
10. internas. Parece que estas deficiencias derivan de la forma irregular en la que las unidades de butadieno entran en los polímeros con anterioridad preparados de las mismas, y que podrían obtenerse productos muy superiores si en la cadena polímera entraran mayores proporciones de unidades butadieno en la forma cis-1,4. La
15. forma cis-1,4 es homóloga a la estructura del caucho de Hevea, y por tanto, los polímeros cis-1,4 ofrecen propiedades superiores a las de los polímeros indistintos de butadieno con anterioridad obtenidos.
20. Así pues, el objeto primario de este invento, es proporcionar un método para la producción de polímeros de butadieno caracterizados por propiedades superiores.
25. Constituye un objeto adicional de este invento, el proporcionar un método para la producción de polímeros de butadieno en el que las unidades polímeras de butadieno se hallan presentes predominantemente, en la forma cis-1,4.
30. De acuerdo con este invento, el butadieno se polimeriza en contacto con un catalizador combinado,

339588



1 ABR. 1967

- constituído esencialmente por tetraioduro de titanio y un compuesto di-litio-polimetileno en el que la relación molar del litio unido al carbono, y el tetraioduro de titanio en el catalizador citado no es superior a 3:1 aproximadamente, con objeto de conseguir un polímero de butadieno en el que por lo menos el 50% de las unidades polímeras de butadieno estén presentes en la forma cis-1,4.
- 5.
- Los compuestos preferidos di-litio polimetileno previstos como catalizadores por este invento, incluyen todos los compuestos que tienen desde alrededor de 2 a 10 átomos decarbono aproximadamente. Especialmente, se prevén: di-litio dimetileno, di-litio dietileno, di-litio tetrametileno, di-litio pentametileno, di-litio hexametileno, di-litio heptametileno, di-litio octametileno, di-litio nonametileno y di-litio decametileno.
- 10.
- 15.
- Los catalizadores di-litio polimetileno a que este invento se refiere, son únicos en la producción de polímeros de butadieno caracterizados por una elevada estructura cis-1,4. Otros catalizadores organo-líticos tales como litio-butilo y di-litio-bifenilo proporcionan polímeros de butadieno caracterizados por un bajo porcentaje en forma cis-1,4 y un porcentaje inadecuadamente elevado de formas trans-1,4 y 1,2.
- 20.
- 25.
- Los componentes del catalizador pueden mezclarse y ponerse en contacto con el butadieno, en cualquier orden deseado. Más específicamente, los dos componentes del catalizador pueden combinarse en un disol-
- 30.



339588

- venta inerte para proporcionar una solución o suspensión catalizadora, para el manejo conveniente. Los disolventes adecuados, incluyen cualesquiera de los distintos hidrocarburos que contengan hasta 40 átomos de carbono, tales como las parafinas, incluyendo propano, butano, hexano, pentano, eicosano, éter de petróleo, gasolina, aceite diesel y similares, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Son preferidos los hidrocarburos que no contengan más de 16 átomos de carbono. Como variante, cualquiera de los dos componentes del catalizador pueden colocarse primero en contacto con el butadieno a polimerizar, y el componente adicional del catalizador, puede añadirse a continuación. El segundo componente del catalizador, en tal caso, ha de realizarse sin embargo con relativa rapidez, para evitar la formación de cualquier cantidad apreciable de polímero de butadieno de microestructura indeseable.

- En la práctica preferida de este invento, el catalizador se prepara introduciendo el componente di-litio-polimetileno del catalizador mantenido en una atmósfera de gas inerte, tal como argón, en una vasija de polimerización que contenga el disolvente deseado. El tetraioduro de titanio se añade a continuación, con preferencia en forma de polvo fino. El catalizador se envejece o cura adecuadamente antes del empleo. Es adecuado el curado envejecimiento por reposo a una temperatura de por ejemplo alrededor de 20 a 50°C, durante un período de unas 24 horas como mínimo.

- Si la relación molar de litio acoplado al car-

339588

21



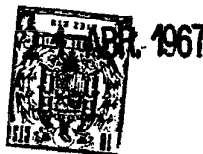
- bono con respecto al tetraioduro de titanio, excede apreciablemente de alrededor de 3 a 1, el porcentaje de estructura cis-1,4 en el polímero resultante disminuye a un nivel bajo inadecuado, mientras que el
5. porcentaje de estructuras trans-1,4 y 1,2 aumenta. La composición catalizadora preferida, se caracteriza por una relación molar de litio acoplado al carbono, a tetraioduro de titanio, desde 0,5 : 1, a 2,5:1
- La concentración de catalizador no es taxativa y puede variarse prácticamente por los peritos
10. en la materia. En general es adecuado la de alrededor de 6 a 20 milimoles aproximadamente de catalizador por cada 100 partes de butadieno. Una gama preferida es desde alrededor de 10 hasta 14 aproximadamente milimoles en total de catalizador por 100 partes de butadieno.
15. El sistema de polimerización ha de estar libre de humedad, oxígeno elemental y compuestos de oxígeno y nitrógeno que reaccionen con un compuesto
20. di-litio-polimetileno. Son ejemplos de estos compuestos a excluir, el éter ordinario, el tetrahidrofurano el amoniaco y las aminas. Puede utilizarse cualquier hidrocarburo inerte y líquido, como disolvente. Por razones económicas y por conveniencia es generalmente
25. útil el emplear disolventes saturados no-aromáticos, tales como éter de petróleo, butano, pentano, hexano, heptano, octano, gasolina ciclohexano, o mezclas de cualesquiera de estos disolventes. El procedimiento
30. de este invento proporciona polímeros elastómeros li-



339588

21 ABR. 1967

- bre de gel, tanto si se emplea cualquiera de los disolventes preferidos del grupo como si se utiliza un disolvente inerte aromáticos tal como benceno o una mezcla de disolventes. Puede emplearse cualquier proporción conveniente de disolvente. Con preferencia se utiliza disolvente abundante de tal modo que se obtenga un cemento o pasta del caucho deseado, al terminar la polimerización. Por ejemplo, una parte de disolvente para una parte de monómero total, representa una solución concentrada, y 100 partes de disolvente para 1 parte de monómero total, representa una solución diluida. Más comúnmente, se utiliza disolvente suficiente para proporcionar un cemento o pasta final que contenga de 5 a 30 partes de polímero elastómero.
- 5.
- 10.
15. Los monómeros empleados en este invento son con preferencia bastante puros y secos, y están prácticamente exentos de cualquier impureza, tal como un  $\alpha$ -acetileno, que reacciona con el di-litio polimetileno con mayor rapidez que el butadieno. El butadieno puro puede copolimerizarse con isopreno de acuerdo con este invento, en cualquier proporción, pero con preferencia en la gama de 50% a 99% de los monómeros totales. Un monómero de vinilo hidrocarburado puede copolimerizarse o interpolimerizarse con una proporción superior de butadieno o mezcla de isopreno y butadieno. Los monómeros vinílicos típicos previstos para utilizarse en este invento, son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, un vinil tolueno, propileno y etileno.
- 20.
- 25.
30. La temperatura de polimerización puede



339588

variarse entre amplios límites, por ejemplo de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . La presión de polimerización puede también variarse entre amplios límites, pero normalmente, estará comprendida entre una atmósfera y varias atmósferas, no obteniéndose ventajas a presiones elevadas.

5. Al trabajar a temperaturas de polimerización más elevadas, es adecuado mantener la presión suficientemente elevada para asegurar que prácticamente todo el monómero y el disolvente se encuentra en la fase líquida.
- 10.

El polímero puede recuperarse de modo convencional. Más específicamente, si la reacción de polimerización se ha realizado en un hidrocarburo disolvente, la solución resultante puede mezclarse adecuadamente con metiletil cetona, metanol, isopropanol u otros no-disolventes para el polímero, a fin de llevar a cabo la coagulación y precipitación del polímero. El producto precipitado puede molerse, calandrarse, extraírse o tratarse de otro modo en maquinaria convencional en la industria del caucho. Pueden añadirse antioxidantes, pigmentos estabilizadores y análogos, convencionales.

- 15.
- 20.
25. El polímero puede recuperarse también evaporando el disolvente, por ejemplo, mediante inyección en agua caliente o por paso a través de un extruidor calentado, un secador de tambor, o aparato análogo.

El polímero de butadieno, obtenido de acuerdo con este invento, contiene unidades polímeras de butadieno, por lo menos el 50% de las cuales se hallan presentes en la forma cis-1,4. En el método prefe-

- 30.

339588



- ruido de este invento se utilizan composiciones adecuadas de catalizador y concentraciones del mismo en condiciones tales que los butadienos polímeros de este invento se caracterizan por un 70% o más de forma cis-1,4. La microestructura de los butadienos polímeros de este invento, se refleja por las propiedades elásticas de los polímeros que proporcionan vulcanizados de fricción interna relativamente baja, y resistencia tensil mejorada, en comparación con los polibutadienos de un contenido apreciablemente inferior de cis-1,4.

La microestructura de los polímeros de butadieno, se determina de acuerdo con la técnica descrita en la Química Analítica de J.L. Binder, Vd 26, pág. 1,877 (1.954).

15. EJEMPLO 1

- Se polimerizó butadieno en una serie de experimentos, en contacto con un catalizador formado por di-litio tetrametileno y tetraioduro de titanio, en el que la relación molar de litio acoplado al carbono a tetraioduro de titanio, era de 2:1. Los resultados se indican en la Tabla 1.

- El catalizador se preparó moliendo en molino de bolas, durante unas 16 horas, 72,6 ml de una suspensión de di-litio tetrametileno en un disolvente inerte, y 22, 2 g de tetraioduro de titanio en 127,4 g de hexano. Se utilizó un volumen adecuado de la mezcla catalizadora, para que cada polimerización proporcionara las 12 milimoles indicadas en la Tabla 1.

- El butadieno se purificó con jabón de aceite de sebo, y cloruro cuproso, y se destiló. El buta-



24 ABR 1951

339588

dieno purificado se mezcló con el disolvente indicado en la Tabla 1, para proporcionar una solución que contenía el 15% en peso de butadieno.

5. Todas las polimerizaciones se realizaron a una temperatura de unos 50°C.

T A B L A I

<u>Experimento</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Benzeno(gramos)	566	-	284	56,6
Hexano (gramos	-	566	284	509,4
10. Butadieno (gramos)	100	100	100	100
Conversión en 20 horas	100	72	90.6	74.8
Milimoles en total de catalizador	12	12	12	12
<u>Cis</u> -1,4%	89,7	84,7	86,3	85,4
15. <u>Trans</u> -1,4 %	5,3	6,3	6,5	7,0
1,2 %	5,0	9,0	7,2	7,6
Encontrado total	78,0	76,5	75,8	76,4
Gel %	1,5	5,56	1,0	2,25
Viscosidad inherente <sup>x</sup>	10,9	3,93	4,61	3,16

20. <sup>x</sup>Determinada por el procedimiento de B.L. Johnson, "Industrial and Engineering Chemistry", Vol. 40, pag. 351-356 (Febrero 1948)".

25. Se obtienen resultados comparables cuando se utilizan como catalizadores en experimentos ulteriores, di-litio dimetileno, di-litio trimetileno, di-litio pentametileno, di-litio hexametileno, di-litio heptametileno, di-litio octametileno, di-litio nonametileno y di-litio decametileno.



339588

EJEMPLO 2

5. Se polimerizaron 75 g de butadieno, a 50°C en 175 ml de n-hexano en presencia de un catalizador formado por tetraioduro de titanio y di-litio pentametileno, en el que la relación molar de litio acoplado al carbono a tetraioduro de titanio, era de 2,5:1.

10. El catalizador se preparó introduciendo di-litio pentametileno en una corriente de argón al interior de una botella de polimerización que contenían una parte del hexano disolvente. La botella que contenía la solución litio-alquilo, se cerró, se colocó en una "caja seca" se destapó para permitir la adición del tetraioduro de titanio en forma de polvo fino y se cerró de nuevo. La solución catalizadora resultante se curó por lo menos 24 horas a 25°C. El contenido se retiró con una jeringa hipodermica para usarse como catalizador que se utilizó en una proporción necesaria para proporcionar 10 milimoles de litio y 4 milimoles de tetraioduro de titanio. El butadieno se empleo en forma de una solución ponderal al 15% en hexano.

15. El analisis infra-rojo del polímero, acusó 72,8% de cis-1,4; 14,5% de trans-1,4; y 12,8% de 1,2.

20. En un experimento idéntico en el que se omitió el componente tetraioduro de titanio del catalizador, el análisis infra-rojo del polímero resultante acusó 27,9% de forma cis-1,4; 61,4% de forma trans-1,4 y 10,7% de forma 1,2.

25. Se obtienen también resultados comparables a los descritos con referencia a los ejemplos 1 y 2, cuando se copolimeriza butadieno con isopreno o un mo

30.



339588

número vinílico hidrocarburado. Se obtienen asimismo resultados comparables cuando la relación molar de litio acoplado al carbono de tetraioduro de titanio en el catalizador empleado, se varia dentro del orden de alrededor de 0,5 : 1, hasta 3 : 1 aproximadamente.

5.

El procedimiento de este invento, proporciona polímeros de butadieno de excelentes propiedades, útiles entre otras aplicaciones, en la fabricación de cubiertas para coches, artículos de caucho conformado, adhesivos y análogos de acuerdo con técnicas conocidas por los peritos en estas materias.

10.

N O T A

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España; sobre: " Procedimiento catalítico de polimerización de butadieno"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

1ª.- Procedimiento catalítico de polimerización de butadieno para obtener un polímero de butadieno elastómero en el que por lo menos el 50% de las unidades polímeras de butadieno están presentes en la forma cis-1,4, caracterizado por ponerse en contacto el butadieno con un catalizador formado esencialmente por tetraioduro de titanio y un compuesto di-litio polimetileno en el que la relación molar de litio aco-

25.

30.



330588

- plado al carbono a tetraioduro de titanio en dicho catalizador, no es superior a 3:1 aproximadamente.
- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, en el que el compuesto di-litio polimetileno contiene de 2 a 10 átomos de carbono aproximadamente.
5. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª o 2ª, en el que dicho compuesto polimetilénico es di-litio tetrametileno.
- 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª o 2ª, en el que dicho compuesto polimetilénico es di-litio pentametileno.
10. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar litio acoplado a carbono, a tetraioduro de titanio, en dicho catalizador, es de alrededor de 0,5 : 1 hasta 2,5 : 1 aproximadamente.
15. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza de 6 a 20 milimoles totales de catalizador, aproximadamente, por 100 partes en peso de butadieno.
20. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se utilizan de 10 a 14 milimoles de catalizador, en total, por 100 partes en peso de butadieno.
25. 8ª.-Procedimiento catalítico de polimerización de butadieno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

21



339588

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

ABR 1967

Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,

GÓMEZ ACEBO Y MODET

pp. Firmado: F. Hernández Ruiz