

352794

P-38.117

P 1627 Sp

Memoria descriptiva



16 ABR 1968

16 ABR 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N. V.

entidad / ~~n~~acionalidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS MEZ-
CLAS DE POLIMEROS DE ISOPRENO" (Clase Internacional CO8d)

7.4.1968

- 1 -



Esta invención se relaciona con un proceso para la preparación de nuevas mezclas de polímeros de isopreno por medio de la polimerización de una solución de isopreno en presencia de compuestos de hidrocarbilo de litio como catalizador. Más especialmente se enfrenta un proceso en el cuál dentro de un período relativamente corto un rango de polímeros se obtiene formando una mezcla con una distribución particular de peso molecular, como resultado de lo cuál dicha mezcla no solamente tiene un contenido de cis-1,3 relativamente alto y una buena procesabilidad sino que también es capaz de proporcionar productos vulcanizados con una alta resistencia tensora. Además, la invención concierne dichas novedosas mezclas de polímeros de isopreno mismas, sus composiciones vulcanizadas o no vulcanizadas con otros ingredientes, tales como llenadores estabilizadores, plasticizadores, agentes vulcanizantes, otros polímeros y similares, y los artículos configurados hechos de tales mezclas o composiciones.

En esta especificación el término "mezcla de polímeros de isopreno" se usa para indicar una mezcla de polímeros de isopreno en la cuál otros ingredientes, aún si están presentes, no se toman en cuenta, mientras las mezclas de polímeros de isopreno en las cuales otros ingredientes están incluidos se designan "composición".

Siempre que en la especificación se mencionen valores concernientes a la viscosidad intrínseca (VI), el cis-1,4 contenido y la plasticidad de Hoekstra, la VI se haya determinado en tolueno en un cis-1,4 contenido a 30°C por el método de absorción infra-rojo (IR) descrito por G.J. van Amerongen en Advances in Chemistry Series (Socie-



dad Química Americana) No. 52, páginas 137-138, y la plasticidad de Hoekstra por el método de E.W., Duck y J.A. Waterman descrito en Rubber and Plastics Age 42 (1961) 1079-83 con la ayuda del aparato descrito en
5 Proceedings Rubber Technology Conference, Londres, 1938 página 362.

Se conoce en el arte que el peso molecular de polímeros de isopreno preparados por polimerización de la solución en presencia de un catalizador basado en litio puede controlarse añadiendo al reactor un terminador de cadena de polimerización cuando la conversión del isopreno está entre 20 y 80 por ciento por peso, teniendo el terminador de cadena un átomo de hidrógeno activo y la cantidad añadida por lo menos siendo suficiente para
10 destruir la actividad del catalizador basado en litio activo presente durante la polimerización, y en adelante añadir una cantidad posterior de catalizador que es por lo menos equivalente a la cantidad añadida al terminador:
15

20 A medida que este método de terminación -reinicio evita el crecimiento de las cadenas de polímeros a su máxima longitud, que es mayor de acuerdo con la cantidad de catalizador activo menor, los polímeros con mejorada procesabilidad se obtienen. Puesto, generalmente, que la presencia de menores cantidades de catalizador activo además resulta en elastómeros con un contenido cis-1,4 mayor, dicho procedimiento de terminación-reiniciación, cuando se usan pequeñas cantidades de catalizador activo para la iniciación-reiniciación, proporciona un contenido cis-1,4 alto a cualquier viscosidad
25
30



intrínseca deseada (IV). Sin embargo, este método es bastante consumidor de tiempo y, si las composiciones vulcanizadas con una resistencia tensora relativamente alta se desean la VI de los polímeros no debería escogerse muy baja. Como una consecuencia de ésto la procesabilidad de la mezcla de polímeros obtenida, aunque sea mejorada, aún será bastante pobre.

También se sabe que el isopreno puede polimerizarse en mezclas de polímeros que contienen, además de polímeros de la clase justamente mencionada, también una cierta cantidad de polímeros con una VI mucho inferior. Estas mezclas, que por consiguiente tienen una procesabilidad aun más mejorada, se obtienen polimerizando el isopreno en dos etapas de concentración del catalizador. En la primera etapa, en la cual los polímeros con los más altos pesos moleculares se forman, se usa una concentración de catalizador relativamente baja hasta que se convierta por lo menos un 75% del monómero, mientras en la segunda etapa la polimerización se continúa a una concentración de catalizador mucho más alta, formándose de esta manera la fracción de bajo peso molecular de la mezcla de polímeros.

Aunque no es esencial, se prefiere llevar a cabo dicha primera etapa por la técnica consumidora de tiempo de terminación-reiniciación descrita arriba, para mantener la VI promedio de la mezcla de polímeros por debajo de un cierto nivel. Si, sin embargo, no se aplica esta técnica el polímero producido durante el período de concentración de catalizador bajo generalmente tiene del VI alto que el polímero de menor peso molecular obtenido



5 durante la etapa de alta concentración del catalizador puede difícilmente ocasionarse con una mejora suficiente de la procesabilidad de la mezcla de polímero final. Por otra parte, el uso del procedimiento de terminación-reiniciación durante la etapa de concentración baja de catalizador resulta en mezclas de polímeros que como una regla muestran una excelente procesabilidad, pero aquellos productos vulcanizados tienen una resistencia tensora bastante baja.

10 El presente invento proporciona un método de polimerización por el cuál, sin el procedimiento de terminación-reiniciación requerido, las mezclas de polímeros de isopreno se obtienen que no solamente tienen un alto contenido cis-1,4 y una buena procesabilidad, pero
15 después de la vulcanización, además resulta en productos con una resistencia tensora bastante alta. Estos objetos se logran aumentando la concentración del catalizador activo durante la polimerización de acuerdo con un programa especial.

20 La invención puede definirse como un proceso para la preparación de novedosas mezclas de polímeros de isopreno por polimerización de la solución de isopreno en presencia de un compuesto de hidrocarbilo de litio a 15° - 70°C. a una conversión de monómero de más del 50%,
25 en cuyo proceso la concentración de compuesto de litio activo en partes por peso de litio unido por partes en millón por peso (ppm) de la carga total está entre 0,00 y 0,30 cuando comienza la polimerización, y se aumenta subsecuentemente a un valor entre 0,10 y 1,20 mientras
30 tras la conversión del monómero esté por debajo de 50%,



16

y se aumenta más a un valor entre 0,20 y 6,00 cuando la conversión del monómero esté elevándose desde 50% hacia arriba.

5 Comúnmente la polimerización de acuerdo con la invención se continúa hasta que la conversión de isopreno esté por lo menos en un 70%, pero un valor de por lo menos 90% es el nivel más preferido.

10 Siempre que la conversión del isopreno esté por debajo de 25% la concentración de compuesto de litio activo debe aumentarse preferiblemente a por lo menos 0,04 y cuando mucho 0,60 ppm de litio unido en carga total.

15 Las temperaturas de polimerización preferidas son aquéllas dentro del rango de 20° - 60° C., temperaturas de 30° - 45°C, siendo las más convenientes.

Los mejores programas de concentración del catalizador para dicho rango de temperaturas de 30°C - 45°C y por algo menos que los rangos preferidos de 45° - 60°C y 20° - 30° se enlistan en la siguiente tabla.

20

Rango de temperatura, °C	Concentración de catalizador en ppm de litio enlazado en la carga total			
	Quando comienza la polimerización.	en conversiones debajo 25%	entre 25 y 50%	de 50% hacia arriba
25 45-60	0,00-0,04	0,04-0,12	0,10-0,40	0,20-6,00
30-45	0,04-0,20	0,10-0,45	0,20-0,70	0,25-6,00
20-30	0,10-0,30	0,20-0,60	0,40-1,20	0,50-6,00

30 El aumento de la concentración del compuesto de litio activo de acuerdo con la presente invención pue-



de lograrse por la adición incremental de dicho compuesto, bien continuamente o por porciones. El aumento de la concentración del catalizador activo puede comenzarse tan pronto como comience la polimerización o después de que se haya obtenido un cierto porcentaje de conversión del monómero. Si se aplica la adición incremental por porciones del compuesto de litio, las porciones pueden agregarse gradualmente o no gradualmente. Durante las adiciones continuas o adiciones por porciones graduales la velocidad de la adición puede variar, si se desea así.

Preferiblemente el contenido de isopreno de la carga total está entre 10 y 25% por peso. Como una regla las concentraciones de monómeros de las soluciones a polimerizarse se escogerán entre 15 y 22% en peso.

Para asegurar un progreso satisfactorio de la reacción de polimerización, es altamente deseable lograr suficiente homogeneidad de la mezcla de reacción, v.g., por medio de agitadores intensamente operantes.

Ejemplos de compuestos de hidrocarbilo de litio que pueden usarse como catalizadores son etil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, zecbutil-litio, tero-butyl-litio, isobutil-litio, amilil-litio y octil-litio. Si se desea, también pueden usarse compuestos de litio cicloalifáticos o aromáticos, v.g. fenil-litio o ciclohexil-litio. El catalizador también puede consistir de hidrocarburo de litio que contengan dos o más átomos de litio por molécula, tales como dilitiometano, 1,10-dilitio decano, 1,5-dilitio naftaleno, 1,2-dilitio-1,3-difenilpropeno, 1,3,5-trilitiopentano y 1,3,5-trilitiobenceno. Se dá preferencia a compuestos de alquil-litio ramificados



que tienen de 4-8 átomos de carbono, especialmente sec-butil-litio y terc-butil-litio.

Solventes recomendados en los cuales puede performarse la polimerización incluye, por ejemplo, n-heptano, n-pentano, isopentanos, amilenos, ciclohexano y mezclas que consisten principalmente de dos o más de dichos hidrocarburos, en particular una mezcla de hidrocarburo que consiste principalmente de amilenos o de amilenos y pentanos.

Las mezclas de polímeros de isopreno obtenidas por el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención han de considerarse novedosas composiciones que tienen las siguientes características:

un contenido cis-1,4 promedio de por lo menos 90%,

una plasticidad de Hockstra promedio de 40-85, una VI promedio de 4-10 dl/g,

Un contenido máximo de 10% por peso de polímeros con una VI por debajo de 0,9 dl/g, determinándose esta fracción como se describe de aquí en adelante, y

un contorno de distribución VI de acuerdo con la tabla de abajo, en la cual se indican las fracciones que se han obtenido y se determinan por medio de cromatografía de penetración de los poros de gel como se describe de aquí en adelante.



Fracción	VI, dl/g	% peso de mezcla total de polímeros
a	14-20	0-40
b	10-14	0-45
c	8-10	0-50
d	6-8	0-50
e	4-6	0-50
f	2-4	0-45
g	0-2	0-40

con tal que la suma de los porcentajes de todas las fracciones a g inclusive monta a 100, que por lo menos cuatro de estas fracciones están presentes en una cantidad de por lo menos 5% por peso de la mezcla total, y que la suma de los porcentajes de las fracciones b a f inclusive sea por lo menos 30.

5

La fracción con una VI por debajo de 0,9 dl/g ha de determinarse independientemente por el siguiente método: 0,2 g de la mezcla de polímeros de isopreno se disuelve en 50 cm³ de CHCl₃. A 15 cm³ de esta solución se añaden 19,1 cm³ de isopropanol (que contiene por lo menos 99% por volumen de isopropanol puro y menos de 0,1% por volumen de agua). La mezcla así obtenida se calienta en un baño al termostato a 60°C por 5 minutos y luego se enfría hasta 25°C de nuevo por medio de un baño al termostato. Subsecuentemente a esta temperatura la parte precipitada de alto peso molecular se separa de la fracción de bajo peso molecular -aún disuelta- por centrifugación, de lo cuál se someten 10 cm³ de la fase di-

10

15



suelta a evaporación, primero por medio de radiación infra-rojo por 20 minutos y luego al vacío por 10 minutos a 100°C. Del peso del residuo libre de solvente reducido por el peso del residuo libre de solvente obtenido por una determinación al blanco llevada a cabo de manera similar, pero en ausencia de polímeros de isopreno, el contenido de dicha fracción de bajo peso molecular puede calcularse.

La distribución de VI, expresada en los contenidos de las fracciones a - g inclusive, ha de determinarse con la ayuda de la cromatografía de penetración de los poros de gel (PCG) como se describe en "Polymer Fractionation" (Prensa Académica, Nueva York y Londres, 1967, editor, M.J.R. Cantow), capítulo B 4 (páginas 123 - 179) por K. H. Altgelt y J. C Moore, usando un apartado PCG comercial, v.g., el hecho por Waters, Framingham, Mass., E.U.A. El solvente a emplearse es tetrahidrofurano estabilizado con 0,2% por peso de un antioxidante, tal como Polygard (tris(nonil-fenil) fosfito), la temperatura es 30°C. la velocidad del flujo aproximadamente 1 mililitro/minuto y los límites de permeabilidad superiores de las columnas 10^6 , 10^5 , 10^4 y 10^3 Ånström. La calibración ha de llevarse a cabo por medio de polímeros de isopreno lineal que tienen una distribución del peso molecular angosta.

Las mezclas de polímeros obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención pueden procesarse en presencia o ausencia de llenadores negros o blancos reforzadores o no reforzadores, tales como v.g. negro de HAF o silicio hidratado. De esta manera, por medio de



artículos de configuración y vulcanización pueden manufacturarse, v.g. fajas, láminas, suelas de zapatos y llantas de automóviles o partes de éstos.

La invención puede delucidarse por referencia a los siguientes ejemplos.

Tres experimentos de polimerización de isopreno (experimento Nos. 1-3) se llevaron a cabo por 5 horas a una temperatura de 40-45°C bajo nitrógeno en un reactor con una capacidad de dos litros y se diseñaron para trabajar a presiones de hasta aproximadamente 3 atm. calibre. El reactor estaba provisto con una camisa de enfriamiento, un agitador de cinta y líneas equipadas con válvulas de agujas para la introducción de catalizador, nitrógeno y reagentes especiales. Otros tres experimentos (Nos. 4-6) se hicieron a 33°C y presión atmosférica. El tiempo de polimerización de los experimentos No. 4 y No. 5 fué de 5 horas, el tiempo de reacción del experimento No. 6 siendo de 6 horas. Ahora el reactor se equipó con un agitador de paletas y un condensador de reflujo, siendo su capacidad nuevamente dos litros. Finalmente, se llevó a cabo un experimento en una escala mayor a 45°C por 5 1/4 horas en un autoclave que tenía una capacidad de 45 m³.

En todos los experimentos la alimentación contenía 20,4% en peso de isopreno, 32,5% en peso de isopentano, 21,9% en peso de 2-metilbuteno-2, 13,5% en peso de 2-metilbuteno-1, 7,6% en peso de n-penteno y 2,7% en peso de 3-metilbuteno-1, siendo el resto pequeñas cantidades de otros hidrocarburos. El catalizador era invariabilmente butil-litio secundario, que se agregaba



como una solución en la mezcla principalmente consistien-
do de amilenos y pentenos. La concentración del catali-
zador de esta solución era 100 milimoles por litro. La
concentración inicial de compuesto de litio activo en la
mezcla de reacción y el programa de acuerdo con el cual
5 se aumentaba la concentración de catalizador durante la
polimerización por medio de adiciones de catalizador se
muestran en la Tabla I (ver páginas 16 y 17). En esta
tabla la temperatura de la reacción, el tiempo de reac-
10 ción, las conversiones justamente antes de cada adición
de catalizador y la conversión final se enlistan también.

Al final del tiempo de reacción se añadió me-
tanol a la mezcla de reacción para detener la polimeriza-
ción y para precipitar la mezcla de polímeros, que así se
15 habían preparado in situ. Subsecuentemente se añadió una
pequeña cantidad de 2,4,6-tri(3,5-di-butil-4-terciario
hidroxibencilo)benceno) a la mezcla de reacción como un
antioxidante, de lo cuál se separó el precipitado por des-
pojo de vapor y secada. El contenido de cis-1,4 promedio,
20 la plasticidad de Hoekstra promedia, la VI promedio, el
contenido de polímeros teniendo una VI por debajo de 0,9
dl/g y la distribución VI de la mezcla de polímeros se-
cos se determinaron por los métodos descritos hasta aquí.
Los resultados se muestran en la Tabla II.

TABLA I

Condiciones de Polimerización

Exp. No.	Temp. de Reacción °C	Tiempo de reacción H	Conc. de litio inicial ppm #	Punto de tiempo después de comenzar la polimerización					
				60 min	120 min	180 min	240 min	300 min	360 min
1	40	5	0,055	Conversion justamt. antes de la adición de cat. en lista abajo, %					
				5,0	12,0	23,3	39	69	-
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	2,2 (z)	-
				Litio añadido, ppm #					
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	-	-
				Concn. de litio total justamt en adición cat. en lista arriba, ppm #					
				0,055	0,11	0,22	0,33	2,53	-
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,22 (x)	0,33 (x)	2,53 (z)	-
2	40	5	0,055	Conv. justamt. antes de adición cat en lista debajo, %					
				5,0	9,4	19,6	35	67	-
				-	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	-	-
				Litio añadido, ppm #					
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	-	-
				Concn. litio total justamt. antes de adición cat. en lista arriba, ppm #					
				0,055	0,055	0,065	0,275	2,475	-
				0,055 (x)	0,055 (x)	0,065 (x)	0,275 (z)	2,475 (z)	-
3	45	5	0,055	Conv. justamt. antes de adición cat. en lista debajo, %					
				7,8	17,0	32,0	51	-	-
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	-	-
				Litio añadido, ppm #					
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,2 (y)	-	-
				Concn. litio total justamt. antes de adic. cat. en lista arriba, ppm #					
				0,055	0,11	0,22	0,33	2,53	-
				0,055 (x)	0,11 (x)	0,22 (x)	0,33 (x)	2,53 (x)	-
4	33	5	0,11	Conv. justamt. antes de adición cat. en lista debajo, %					
				5,2	12,8	23,3	38,5	62	-
				0,11 (y)	0,11 (y)	0,22 (y)	2,2 (y)	-	-
				Litio añadido, ppm #					
				0,11 (y)	0,11 (y)	0,22 (y)	2,2 (y)	-	-
				Concn. litio total justamt. antes de adición cat. en lista arriba, ppm #					
				0,11	0,22	0,33	0,55	2,75	-
				0,11 (y)	0,22 (y)	0,33 (y)	0,55 (y)	2,75 (z)	-



TABLA I (Continuación)
Condiciones de Polimerización

Exp. Temp. de Tiempo de Conoc. de li-
1^a Reacción reacción tio inicial
h ppm #

Punto de tiempo después de comenzar la po-
limerización
60 120 180 240 300 315 360
min min min min min min min

5	33	5	0,11	Conv. justamt. antes de la adición de cat. en lista abajo, %	5,2	12,0	25,1	41,5	61	-	-
				litio añadido, ppm #)	0,11 (y)	0,22 (y)	0,44 (y)	0,22	-	-	-
				Concn. de litio total justamt. antes de adición cat. en lista arriba, ppm #)	0,11	0,22	0,44	0,88	1,10	-	-
				Conv. justamt. antes de adición de cat. en lista debajo, %	5,2	12,0	23,3	38,5	55,0	-	75 (z)
				litio añadido, ppm #)	0,11 (y)	0,11 (y)	0,22 (y)	0,55 (y)	0,99 (y)	-	-
				Concn. litio total justamt. antes de adición de cat. en lista arriba, ppm #)	0,11	0,22	0,33	0,55	1,10	-	2,09 (z)
				Conversión justamt. antes de adición de cat. en lista debajo, %	7,8	20,1	39,3	58,5	-	87 (z)	-
				litio añadido, ppm #)	0,055 (x)	0,11 (x)	0,11 (x)	2,75 (y)	-	-	-
				Concn. de litio total justamt. antes de adición de cat. en lista arriba, ppm. #)	0,055	0,11	0,22	0,33	-	3,08 (z)	-

#) ppm litio en enlace en carga total / (yy) añadido continuamente durante los próximos
(x) añadido de una vez en una carga // (y últimos) 75 minutos
(y) añadido continuamente durante los // (z) valor final
próximos 60 minutos



TABLA II
Propiedades de las mezclas de polímeros

Exp. No.	Contenido de cis-1,4 %	Plasticidad Hoek-stra promedio	VI promedio dl/g	Contenido de polímeros de VI < 0,9 dl/g	Distribución VI letra de fracción	Contenido de fracción, % en peso												
						a	b	c	d	e	f	g						
1	91,8	67	6,9	7,2	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	62,5	-	15,5	18,2	-	7,8	32,0
2	91,7	68	7,1	6,1	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	30,9	-	-	23,0	-	9,5	36,6
3	91,5	69	8,3	6,1	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	29,6	16,2	18,6	-	-	7,0	28,6
4	91,6	64	5,3	6,2	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	-	-	34,4	20,4	12,0	10,5	22,7
5	91,7	66	5,9	0,9	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	-	-	32,1	19,0	22,2	10,5	-
6	91,3	56	5,9	5,9	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	-	36,1	-	21,0	13,0	21,7	8,2
7	91,5	59	8,5	5,4	14-20	10-14	8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	25,9	16,9	19,5	-	8,5	-	29,2



TA. LA II (continuación)

Comportamiento en el molino

Exp. N°	Tiempo de Bando	Apariencia de la banda
1	20	suave y transparente, sin huecos
2	30	suave, unos pocos huecos
3	25	suave y transparente, unos pocos huecos
4	25	suave y transparente, unos pocos huecos
5	45	bastante suave con huecos
6	15	suave y transparente, sin huecos
7	50	suave, sin huecos.





La procesabilidad de la mezcla de polímeros resultante se juzgó por su comportamiento en un molino de dos rollos abierto Schwabenthan. Para este ensayo, que se llevó a cabo a 70°C. se usó una muestra de 30 g de mezcla de polímeros, siendo la distancia entre los rollos de 0,5 mm., el número de revoluciones por minuto, 28 para el rollo más rápido y 20 para el otro. El tiempo en segundos requerido para la formación de una banda suave (tiempo de bandedo) se midió y la apariencia de la banda también se notó. Estos datos se incluyen en la Tabla II.

Las mezclas de polímeros obtenidas en los experimentos Nos. 1, 2, 3, 6 y 7 se vulcanizaron en ausencia de llenador por medio del siguiente recípe:

	mezcla de polímeros	100 partes por peso		
15	ácido esteárico	3	"	"
	azufre	1,5	"	"
	Santocure MOR (N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida)	0,4	"	"
20	Vulcafor EFA (producto de reacción de cloruro, etílico, formaldehído y amoníaco)	0,3	"	"
	Oxido de cinc Aktiv (ex Bayer)	5	"	"
	2,2-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol)	1	"	"

Temperatura de vulcanización 138°C

Las propiedades tensoras de la vulcanización así obtenida se determinaron de acuerdo con ASTM-D 412-62T (Matriz D) usando placas de especímenes de 2 mm de espesor. Los resultados se muestran en la Tabla III.



TABLA III

Propiedades tensoras de las composiciones de polímeros libres de llenador vulcanizadas obtenidas en el Experimento No.

	1	2	3	6	7
Resistencia tensora, kg/cm ²	301	305	307	293	270
Elongación en rompimiento %	910	921	910	922	1000
Módulo 300%, kg/cm ²	14	14	12	13	--
" 500%, " "	27	28	25	28	25
" 700%, " "	171	173	174	164	45
Deforme, en rompimiento, %	16	16	18	13	--

5 Con propósitos de comparación se llevaron a cabo tres experimentos más (Nos. 8 - 10). El experimento 8 se condujo por medio del procedimiento de terminación-reiniciación, usando una concentración inicial de iniciador activo de 0,11 de litio en enlace en la carga total. La polimerización se terminó y re-inició cinco veces. Cada concentración de reiniciación de litio de enlace activo era aproximadamente 0,11 ppm en carga total. La conversión final montó a 85%. Las otras condiciones eran total-
10 mente comparables con aquéllas del experimento No. 7.

15 Por lo menos ocho horas se necesitaron para obtener una mezcla de polímeros con una VI promedio de aproximadamente 8 dl/g, cuya mezcla, bajo la vulcanización de acuerdo con el antes mencionado recipe, resultó en un producto que tenía aproximadamente las mismas propiedades tensoras que el vulcanizado del experimento NO. 7. Sin embargo, el tiempo de bandaje de la mezcla de polímeros originales fué de 120 segundos en vez de 50, siendo la banda



1968

suave pero con huecos.

5 El experimento No. 9 se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que el No. 8 hasta que se obtuvo una conversión del 80%. En ese momento la concentración de sec-butil-litio activo se aumentó a 3,3 ppm de litio en enlace en la carga total y luego se le permitió a la reacción proseguir hasta aproximadamente una conversión de 98%. De nuevo se obtuvo una mezcla de polímeros con una VI promedio de aproximadamente 8 dl/g. Esta mezcla mostró una excelente procesabilidad, pero la resistencia tensora de la goma era solamente 220 kg/cm².

10

El experimento No. 10 se llevó a cabo de la misma manera que el No. 9, con la excepción, sin embargo, de que no se aplicó ninguna técnica de terminación-reiniciación. El producto de polímero obtenido era casi improcesable, teniendo una VI promedio de más de 20 dl/g. Después de un tiempo de bandaje de 600 segundos solamente se obtuvo una lámina pobre e irregular con muchos huecos.

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 17 de Abril de 1967, bajo el nº 17-428/67, se acoge a los beneficios del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

8.4.1968

- 19 -



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para la preparación de nuevas mezclas de polímeros de isopreno por polimerización de la solución del isopreno en presencia de un compuesto de hidrocarbilo de litio a 15° - 70°C a una conversión de monómero de más del 50%, en cuyo procedimiento la concentración de compuesto de litio activo en partes por peso de litio de enlace por millón de partes por peso de la carga total está entre 0,00 y 0,30 cuando comienza la polimerización, y se aumenta subsecuentemente a un valor entre 0,10 y 1,20 siempre que la conversión de monómero esté por debajo de 50%, y se aumenta más a un valor entre 0,20 y 6,00 cuando se eleva la conversión de monómero desde 50% hacia arriba.

10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cuál la concentración del compuesto de litio activo en partes por peso de litio en enlace por millón de partes por peso de la carga total se aumenta hasta por lo menos 0,04 y cuando mucho 0,60 siempre que la conversión de monómero esté por debajo de 25%.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cuál la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de $30-45^{\circ}\text{C}$.



4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual la concentración del compuesto de litio activo en partes por peso de litio en enlace por millón de partes por peso de la carga total está entre 0,04 y 0,20 cuando comienza la polimerización, y se aumenta subsecuentemente hasta por lo menos 0,10 y cuando mucho 0,45 siempre que la conversión de monómero esté por debajo de 25%, y se aumenta más hasta por lo menos 0,20 y cuando mucho 0,70 siempre que la conversión de monómero esté entre 25% y 50%, y se aumenta aún más hasta por lo menos 0,25 cuando se eleva la conversión de monómero desde 50% hacia arriba.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cuál al comienzo de la polimerización el contenido de isopreno de la carga total está entre 10 y 25% por peso.

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cuál el monómero se disuelve en una mezcla de hidrocarburos, principalmente consistente en pentenos o pentenos y pentanos.

7.- Un procedimiento para la preparación de nuevas mezclas de polímeros de isopreno.

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

La presente Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAY. 1969

P.A.

Atherto de Elizaburu
Por Poder