

352995

C08 D 3/10



28 MAY

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, USA,

por

"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ISOPRENO". Con prioridad de la patente norteamericana núm. 634.454 de fecha 28 de abril de 1.967.

=====
=====

La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para polimerizar isopreno.

Hasta aquí, los dienos conjugados han sido polimerizados empleando compuestos de órganolitio. En algunos procesos de polimerización, se han empleado agentes modificadores.

Se ha hallado ahora que el isopreno puede ser polimerizado usando monobromofenillitio en presencia de 1,3-dibromobenceno, con el sorprendente resultado de que disminuye la viscosidad inherente del poliisopreno resultante, haciendo más fácil de tratar el poliisopreno, aun cuando aumenta al propio

352995



tiempo la transformación del monómero. Se estaba muy lejos
de pensar que la viscosidad inherente del poliisopreno su-
diera ser reducida, aumentando al propio tiempo el porcen-
taje de transformación del monómero del procedimiento, ya
15 que las personas expertas en la materia esperan normalmen-
te que a mayores transformaciones correspondan polímeros de
creciente viscosidad. Debería notarse que esta discusión se
basa en la premisa de que el nivel del iniciador siga sien-
do el mismo, mientras que varían tanto el porcentaje de la
20 transformación como la viscosidad inherente.

Otro resultado sorprendente fué que los efectos
obtenidos mediante el uso de 1,3-dibromobenceno no se obtu-
vieron con 1,4-dibromobenceno o bromobenceno.

El poliisopreno producido por el procedimiento de
25 la presente invención es útil como caucho para la fabrica-
ción de cubiertas de neumáticos y similares.

Según la presente invención, se polimeriza de ma-
nera clásica isopreno usando un compuesto de monobromofenilli-
tio, como 3- o 4-bromofenillitio, preferiblemente 3-bromofeni-
30 llitio, como iniciador, y 1,3-dibromobenceno como modificador.

La cantidad de iniciador empleada puede variar den-
tro de amplios límites, pero, generalmente, será la que es
suficiente para efectuar la polimerización del isopreno y
equivaldrá generalmente a la cantidad que proporcione de
35 aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50 miliequivalentes
de litio cada 100 gramos de isopreno para polimerizar. La
cantidad de modificador empleada puede variar también amplia-
mente, pero, generalmente, será la que baste, con niveles
constantes de iniciador, para reducir la viscosidad inheren-
40 te del poliisopreno resultante a pesar de los crecientes por-
centajes de transformación de monómero, y puede generalmente

352995



estar comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 o 10 moles de modificador cada mol de iniciador presente en la mezcla de polimerización.

28/11/11

45 Los procedimientos de polimerización de la presente invención pueden ser ejecutados de toda manera clásica conocida en la especialidad y, generalmente, emplearán temperaturas comprendidas entre aproximadamente -100° y aproximadamente 150° C., y presiones suficientes para mantener esencialmente en fase líquida la mezcla de polimerización. La polimerización puede ser ejecutada en presencia o en ausencia de diluyentes clásicos. Los diluyentes adecuados comprenden los elegidos en el grupo constituido por los aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, combinaciones de ellos como los aromáticos alquílicos y similares, conteniendo preferiblemente dichos diluyentes de 4 a 15 átomos de carbono por molécula inclusive. Los diluyentes adecuados comprenden el benceno, tolueno, ciclohexano, metilciclohexano, xileno, n-buteno, n-hexano, n-pentano, isooctano y similares.

60 Los reactivos pueden ser cargados en el reactor de polimerización de toda manera clásica conocida en la especialidad. El modificador de la presente invención puede ser cargado en el reactor de polimerización al propio tiempo que el iniciador, o bien antes de la carga del iniciador o en cualquier momento hasta que la polimerización haya llegado al 70% de su conclusión normal, siendo la conclusión normal del 100% de la polimerización, o menos del 100% de la polimerización del monómero. El modificador puede ser añadido progresivamente, cargado por completo de una vez o añadido de cualquier otra manera clásica.

70 El poliisopreno producido puede ser recuperado y tratado de toda manera clásica, y puede ser mezclados con aditivos clásicos como negro de humo, pigmentos, antioxidantes,

352995



otros estabilizadores, y similares.

75

Si así se desea, el poliisopreno puede ser producido de acuerdo con la presente invención con la presencia adicional, durante la polimerización de un estaño tetraalílico (ETA) y estaño tetravinílico (ETV) para mejorar la capacidad de tratamiento del poliisopreno producido. Generalmente, se emplean, cada 100 g. de monómero de isopreno para polimerizar de aproximadamente 0,025 a aproximadamente 1,25 milimoles del ETA o ETV. El ETA o ETV puede ser añadido esencialmente en cualquier momento por métodos clásicos durante la polimerización, como por ejemplo agitando simplemente o por adiciones espaciadas y separadas del ETA o ETV en la mezcla de reacción de polimerización. El ETA o ETV es añadido preferiblemente a la mezcla de reacción de polimerización en cualquier momento hasta alcanzar el 90% de la conclusión de la reacción de polimerización (significando conclusión el tiempo después del cual la reacción de polimerización ha concluido, independientemente del porcentaje de transformación del monómero de isopreno). De manera preferible todavía más, el ETA o ETV es añadido en cualquier momento después de un 10% aproximadamente de la conclusión y antes del 90% aproximadamente de la conclusión de la reacción de polimerización.

80

85

90

95

E J E M P L O

100

Se purgó con nitrógeno un reactor clásico de polimerización, se cargó con ciclohexano, se volvió a purgar con nitrógeno, se cargó con monómero, se cargó con iniciador, y por fin se cargó con modificador de la receta siguiente :



28 MAY

T A B L A I

	Ciclohexano, pcm (1)	1000
	Isopreno, partes	100
105	3-bromofenillitio, mcm (2)	1,0
	1,3-dibromobenceno, mcm (2)	variable
	Temperatura, °C	70
	Tiempo, horas	1,5

(1) Partes de ciclohexano cada 100 gramos de monómero.

110 (2) Milimoles cada 100 gramos de monómero.

Después de cada tanda, se determinó la viscosidad del contenido del reactor, se recuperaron del reactor los polímeros, se estabilizaron con 1 pcm (1) de 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-tercio-butilfenol) y se sometieron a ensayo para

115 comprobar su viscosidad inherente, siendo los siguientes los resultados obtenidos :

T A B L A II

120	Tanda nº	3-bromo-fenil-litio, mcm	1,3-di-bromo-benceno, mcm	Trans-formación % (3)	Microestructura (4)		Visc. inh. (5)	Tiempo de caída de la bola de acero, min. (6)
					% cis	% adición 3,4-		
	1	1,0	0	85	92	6,7	5,15	3,5
	2	1,0	0,025	87	77	6,5	4,85	2,6
125	3	1,0	0,10	90	83	6,2	4,07	1,4

Los datos de la Tabla II indican que, con el uso de 1,3-dibromobenceno, la viscosidad inherente del poliisopreno producido bajó de 5,15 a 4,07, mientras que al propio tiempo la transformación subía del 85 al 90%. Este fué un resultado muy sorprendente.

130

El procedimiento descrito anteriormente fué repetido en 4 tandas adicionales, cuya diferencia principal fué

352995



28 MAR 1969

135 que se empleó 1,4-dibromobenceno en lugar de 1,3-dibromobenceno. Los resultados de estas tandas adicionales fueron los siguientes :

T A B L A III

140	Tanda nº	3-bromo-fenil-litio, mcm	1,4-dibromobenceno mcm	Trans-formación % (3)	Microestructura (4)		Visco. inh. (5)	Tiempo de caída de la bola de acero, min. (6)
					% cis	% adición 3,4-		
	4	1,0	0	92	81	6,5	4,69	3,6
	5	1,0	0,05	85	86	6,3	5,01	3,8
	6	1,0	0,10	95	83	6,8	4,55	3,3
145	7	1,0	0,15	85	-	-	5,03	3,3

150 Los datos de la Tabla III muestran que el 1,4-dibromobenceno no produjo los sorprendentes resultados indicados en la Tabla II, y por tanto que el 1,4-dibromobenceno no es un equivalente funcional del 1,3-dibromobenceno según la presente invención.

Se ejecutaron tres tandas adicionales de la misma manera explicada anteriormente, con la excepción de que se empleó bromobenceno en lugar de 1,3-dibromobenceno. Los resultados de estas tandas fueron los siguientes :

155

T A B L A IV

160	Tanda nº	3-bromo-fenil-litio, mcm	bromobenceno mcm	Trans-formación % (3)	Microestructura (4)		Visco. inh. (5)	Tiempo de caída de la bola de acero, min. (6)
					% cis	% adición 3,4-		
	8	1,0	0	82	84	6,5	4,95	3,4
	9	1,0	0,05	83	-	-	5,09	4,0
	10	1,0	0,10	91	92	6,7	5,11	4,4

165 Los datos de la Tabla IV muestran que el bromobenceno no produjo los sorprendentes resultados indicados en la



Tabla II y, por tanto, que el bromobenceno no es un equivalente funcional del 1,3-dibromobenceno según la invención.

En todas las Tablas II a IV, los valores de transformación, los valores de microestructura, las viscosidad inherente y los tiempos de caída de las bolas de acero fueron determinados de la siguiente manera :

(3) La transformación fué determinada multiplicando el peso del poliisopreno obtenido por 100 y dividiendo el número resultante por el peso del isopreno cargado.

(4) La microestructura fué determinada por el procedimiento expuesto en la Patente estadounidense 3.215.679, columna 11, líneas 4-25.

(5) Las viscosidades inherentes fueron determinadas por el procedimiento expuesto en la Patente estadounidense 3.215.679, columna 11, líneas 26-39, excepto que la línea 39 debería rezar : "por el peso de la parte soluble de la muestra original".

(6) El tiempo de caída de la bola de acero es el tiempo transcurrido desde el contacto inicial de la bola esférica de acero, que pesa 3,52 gramos, con la superficie de la mezcla de polimerización en el reactor, hasta que la bola de acero alcanza el fondo del reactor, sin haber terminado la mezcla de polimerización y dejándose caer la bola desde una altura standard de 15 cms. En cada una de las tandas, la polimerización fué ejecutada en un reactor del mismo tamaño, usando las mismas cantidades de reactivos, de modo que el volumen de los materiales en el reactor estaba normalizado y que también estaba normalizada la distancia entre la superficie de la mezcla de polimerización y el fondo del reactor. Por tanto la bola de acero recorría esencialmente la misma distancia a través de esencialmente la misma cantidad de mezcla de polimerización en cada tanda, de modo que, cuanto más corto era

352995



28 MAY

el tiempo de la caída de la bola, tanto menos viscosa era la mezcla de polimerización.

200

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

205

N O T A :

210

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

215

1). Procedimiento para polimerizar isopreno en poliisopreno gomoso en presencia de monobromofenillitio como iniciador, caracterizado por el hecho de efectuarse la polimerización en presencia de una pequeña cantidad de 1,3-dibromobenceno, lo cual se traduce en un producto poliisopreno de más baja viscosidad inherente.

220

2). Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho iniciador es 3-bromofenillitio o 4-bromofenillitio.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho 1,3-dibromobenceno

352995



28 MAY.

es añadido a la mezcla de reacción antes de transcurrir el
225 70% de la conclusión normal de la reacción.

4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de 1,3-dibromobenceno añadida está comprendida entre 0,01 y 10 moles por mol de iniciador.

230 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por efectuarse la polimerización a una temperatura comprendida entre -100° y +150° C.

235 6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de efectuarse la polimerización en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido aromático, alifático o cicloalifático.

240 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de iniciador usada es de 0,05 a 50 gramo-molequivalentes cada 100 gramos de isopreno cargado.

245 8). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la capacidad de tratamiento del producto poliisopreno es mejorada añadiéndole a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de estaño tetravinílico o de estaño tetraalílico.

9). Procedimiento según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de que la cantidad de compuesto de estaño añadida está comprendida entre 0,025 y 1,25 gramo-milimoles cada 100 gramos de isopreno cargado.

250 10). Procedimiento según las reivindicaciones 8) o 9), caracterizado por el hecho de que el compuesto de estaño es añadido después de transcurrir un 10%, pero antes de que transcurra un 90% de la conclusión de la reacción.

11). "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ISOPRENO". Con



255 prioridad de la Patente norteamericana núm. 634.454 de fecha
28 de abril de 1.967.

28 MA

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,
que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una
sola cara.

MADRID, 22 de abril de 1.968.

P. A.
Modesto Polo
P. P.