

361678

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 207-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE CIS-1,4-POLIISOPRENO A
PARTIR DE UNA SOLUCION DEL MISMO"

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C</u>	<u>08</u>
SUBCLASE <u>D</u>	<u> </u>

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Es sabido que el isopreno se puede polimerizar mediante catalizadores mezclados organometálicos del tipo Ziegler para dar un producto con una estructura similar a la del caucho natural y que tiene predominantemente enlaces cis-1,4. Sin embargo los vulcanizados

5.



- de estos poliisoprenos se diferencian de los vulcanizados correspondientes del caucho natural en lo que se refiere a sus propiedades en terrenos de aplicación críticos. El caucho natural es superior al cis-1,4-poliisopreno comercial en su grado de reticulación y estructura celular según se refleja, tanto en la resistencia a la tracción como en la resistencia estructural de los vulcanizados, aparte de sus módulos de tracción más elevados. Esto vale, en particular, para los vulcanizados que no contienen, o solo cantidades muy pequeñas, de materiales de relleno, especialmente materiales de relleno débiles tales como negros de carbón MT y es menos pronunciado, pero sin embargo aún reconocible, en las mezclas de negro de carbón HAF e ISAF en su calidad para bandas de rodamiento de cubiertas de vehículo.
5. La polimerización de isopreno con catalizadores mezclados organometálicos, por ejemplo $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4$, se efectúa generalmente en solución en disolventes, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como pentano, hexano, ciclohexano, benceno o tolueno. Un ejemplo para este tipo de polimerización es como sigue:
10. El catalizador de polimerización se añade a una solución de isopreno al 8 - 30 % en peso bajo ausencia de oxígeno y humedad. Por ejemplo, se emplean como catalizadores mezclas de trialcilaluminios, opcionalmente en mezcla con sus éteratos y tetracloruro de titanio. La polimerización se puede efectuar a temperaturas de -20 hasta +8° C. Después de la conversión deseada del monómero, por ejemplo un 90 % o más, se inactiva el catalizador mediante adición de sustancias adecuadas, por ejemplo alcoholes, tales como metanol o etanol. Después de agregar estabilizadores
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- adecuados, por ejemplo, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 2,2'-dihidroxí-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetildifenilmetano ó fenil- $\hat{\text{C}}$ -naftilamina, se puede aislar el polímero de la solución añadiendo un precipitador, por ejemplo,
5. etanol o acetona. En escala comercial, el poliisopreno se recupera de la solución de hidrocarburo mediante destilación por arrastre con vapor (stripping). El caucho, que se aísla en forma de grumos, se seca en un armario de vacío, bien en una cinta transportadora o por medios de un
10. tornillo sinfín.
- El aislamiento del cis-1,4-poliisopreno de la solución en hidrocarburo mediante destilación por arrastre con vapor (stripping) va acompañada de una gran degradación del polímero en comparación con la precipitación con etanol. Esto se refleja en una ligera reducción de la viscosidad Mooney (ML-4'/100°) y, en un mayor grado, en una marcada reducción de la dureza Defo. No es posible evitar esta degradación mediante aumento de la concentración del estabilizador.
15. Sin embargo, no es deseable que se presente ninguna degradación en la etapa de la recuperación, debido a que el procesamiento ulterior del cis-1,4-poliisopreno, por ejemplo, en la elaboración en rodillos mezcladores o en mezcladores internos, va inevitablemente acompañado de una degradación
20. adicional.
25. Para la obtención de mezclas de cis-1,4-poliisopreno es, sin embargo, especialmente favorable si el cis-1,4-poliisopreno empleado tiene un peso molecular lo más elevado posible, es decir, unos valores Mooney y Defo lo más altos posible ya que la distribución de los materiales de relleno y
30. los auxiliares de vulcanización es mejor y considerablemente

20 DIC. 1967



más uniforme. Esto es debido a un mayor gradiente de cizallamiento en los polímeros de alto peso molecular. Una mejor distribución de los materiales de relleno dá por lo tanto por resultado unos vulcanizados mejorados.

5.

La presente invención se refiere a un proceso mejorado para el aislamiento de cis-1,4-poliisopreno de las soluciones que contienen catalizadores en disolventes orgánicos, mediante desactivación del catalizador

10.

seguido de una destilación por arrastre con vapor, opcionalmente en presencia de un estabilizador, que comprende la desactivación del catalizador mediante adición de una diamina o poliamina alifática primaria o secundaria a la solución de cis-1,4-poliisopreno, en una cantidad de

15.

0,02 a 1,00 % en peso, basado en el caucho sólido, opcionalmente en mezcla con un alcohol alifático inferior en una cantidad desde 0 hasta 5 % en peso y/o una monoamina alifática o cicloalifática secundaria conteniendo como mínimo 10 átomos de carbono, en una cantidad de 0 a 0,8 %

20.

en peso, basado en el caucho sólido. Los desactivadores se pueden agregar disueltos en un hidrocarburo, preferentemente en el agente de polimerización, por separado o conjuntamente.

25.

Las diaminas primarias o secundarias y poliaminas adecuadas para su uso en el procedimiento de la presente invención comprenden en particular las di- o polialquilaminas, preferentemente aquellas en las que las porciones alquilo contienen hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo,

30.

1,2-diamino-etano, 1,2-di-(metilamino)-etano, bis-(2-aminoetil)-amina, 1,11-diamino-3,6,9-triaza-undecano, 1,3-dia-



mino-propano, bis-(3-aminopropil)-amina y metil-bis-(3-aminopropil)-amina.

5. Las di- o polialquilaminas (por ejemplo con 3 hasta 5 grupos amino) en las cuales los grupos amino están separados por dos o tres grupos metileno, pueden emplearse también ventajosamente en el procedimiento de la presente invención. Asimismo es posible, sin embargo, emplear aminas con cadenas de alquilo más largas, por ejemplo, con cadenas C_4-C_{10} , tales como hexametilendiamina o tetrametilendiamina.

10. Si bien las monoaminas secundarias, que pueden emplearse opcionalmente, no muestran por sí mismas ninguna actividad durante la elaboración por destilación por arrastre con vapor, sin embargo intensifican el efecto de las diaminas primarias o secundarias de las poliaminas y mejoran las propiedades de los vulcanizados obtenidos a partir del caucho en bruto. Se emplean en cantidades de hasta 0,8 % en peso, basado en el caucho sólido, y preferentemente en cantidades de como mínimo 0,05 % en peso.

15. Aminas adecuadas comprenden, en particular, las aminas alifáticas o cicloalifáticas que contienen una cadena más larga y un radical alquilo o cicloalquilo más corto. Particularmente preferidos son los derivados de metilamina en los cuales uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un radical alquilo recto o ramificado con 9 hasta 24 átomos de carbono. Ejemplos de aminas adecuadas son la di-2-etilhexilamina, dicitolohexilamina y N-estearilmetilamina. Las aminas se emplean preferentemente en una cantidad de 0,2 hasta 0,7 % en peso, basado en el caucho sólido.

20.

25.

30.



Las di- o poliaminas se emplean en cantidades del 0,02 hasta 1,0 % en peso y preferentemente en cantidades desde 0,05 hasta 0,5 % en peso, basado en el caucho sólido.

5. Como alcoholes alifáticos inferiores se pueden emplear, por ejemplo, el metanol, el etanol o el isopropanol, en cantidades de hasta un 5% en peso y, preferentemente, en cantidades de como mínimo 0,05 % en peso, basado en el caucho sólido.

10. Las aminas o las mezclas de las dos aminas se pueden diluir con un hidrocarburo, preferentemente el hidrocarburo empleado como medio de polimerización, de manera que se obtenga una solución homogénea. Los alcoholes se emplean especialmente si se presentan dificultades para disolver las aminas. La elaboración misma, es decir la destilación por arrastre con vapor de agua, se puede efectuar en la forma usual después de agregar la mezcla de desactivador según la presente invención.
15. Por regla general se agregan estabilizadores convencionales y antienviejecedores, por ejemplo fenoles o aminas aromáticas tales como el 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetildifenilmetano ó fenil-β-naftilamina, en cantidades desde 0,1 hasta 2 % en peso.
- 20.

Ejemplos

Polimerización

25. 2 kg de isopreno se polimerizan hasta un grado de conversión de un 93 % en una solución al 10 % en peso de n-hexano en presencia de un catalizador mezclado organometálico comprendiendo $TiCl_4$ y $Al(C_2H_5)_3$.

Elaboración

30. Una mezcla de 10 % en peso de n-hexano, 2,5 % de etanol y 1% en peso de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (basado en



poliisopreno) se agrega a esta mezcla de polimerización (conversión 93 % = 9,3 % de contenido en sólidos) a 20°C para desactivar el catalizador y con objeto de estabilizar.

5. Una mezcla de una amina di- o polifuncional y 2,5 % en peso de etanol en solución al 10 % en peso de hexano (basado en el caucho sólido) se agrega a otras mezclas de polimerización completamente idénticas que se estabilizan entonces con 1% en peso de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol. Las aminas se emplean en cantidades que den cantidades equivalentes de nitrógeno amino.
- 10.

Las soluciones de poliisopreno se dividen, el caucho sólido se aísla de la solución resultante mediante precipitación con alcohol y destilación con vapor. El caucho se seca en vacío a 50°C. La tabla 1 muestra la viscosidad de la solución, los valores Mooney y Defo de los poliisoprenos aislados por precipitación con alcohol y destilación con vapor, en dependencia del tipo de amina empleado y de la cantidad en la cual se usa.

15.

- A = elaboración mediante precipitación con etanol
20. B = elaboración mediante destilación por arrastre con vapor



20 DIC 1966

T A B L A I

Ejemplo	Amina	Cantidad % en peso	ML-4° 100°	Defo H/E 80	Viscosidad de la solución en to- lueno a 25°C (η)
1	ensayo comparati- vo	-	A 93 B 88	2050/25 1000/22	5,13 4,56
2	1,2-diamino- etano	0,085	A 98 B 96	1700/30 1800/26	5,14 5,37
3	bis-(2-aminoetil)- amina	0,05	A 100 B 98	1550/30 1600/33	4,60 4,42
4	"	0,1	A 104 B 104	1900/36 2000/31	5,57 5,48
5	1,11-diamino-3,6, 9-triazaundecano	0,1	A 90 B 90	2200/33 2150/32	6,14 6,15
6	1,6-diaminohexano	0,23	A 91 B 98	1750/25 1850/34	4,60 5,30
7	1,4-diaminobutano	0,13	A 94 B 93	1900/25 1700/34	5,60 5,70

Para mejorar la estabilidad de los vulcanizados se agrega a la solución del desactivador de 0,05 hasta 0,8 % en peso de una amina secundaria cuyos radicales orgánicos contienen como mínimo 10 átomos de carbono. Esto no afecta en forma alguna la estabilización según la invención del cis-1,4-poliisopreno contra la degradación durante la elaboración mediante destilación por arrastre con vapor. La amina secundaria, por sí sola, es incapaz de evitar la degradación durante la elaboración según se muestra en la tabla 2 con referencia al ejemplo de metilestearilamina.



T A B L A II

Ejemplo	Amina	Cantidad % en peso	ML-4 100°	Defo H/e 80°	Viscosidad de la solución en to- lueno a 25°C (η)
8	Metilestearil- amina	0,5	A 95	2050/25	5,13
			B 86	1000/22	4,56
9	bis-(2-aminoetil)- amina	0,1	A 104	1900/36	5,57
			B 104	2000/31	5,48
10	bis-(2-aminoetil)- amina-metilestearil- amina	0,1)	A 94	1950/37	5,58
		0,5)	B 94	1950/37	5,88

El proceso descrito en esta especificación no sólo-
mente evita la degradación del cis-1,4-poliisopreno du-
rante su aislamiento de la solución de hidrocarburo por
destilación con vapor sino que mejora también la estabi-
lidad de los polímeros durante su almacenamiento.

5.

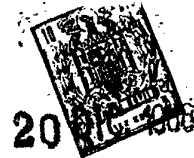
Los datos resumidos en la tabla 3 muestran que,
aún después de un almacenamiento durante 90 días a tempe-
ratura ambiente (25°C), los polímeros elaborados de acuer-
do con la presente invención no muestran ninguna reducción
en sus valores Mooney y Defo (números 2,3 y 7).

10.



T A B L A III

Ejem- plo Nr.	Desactivador	% en peso	Estabilizador	% en peso	ML-4' 100°	Defo H/E 80°C	Elabo ración	Almacena miento a temperatu ra ambien te
11	etanol	25	2,6-di-terc.- butil-4-metil- fenol	1,0	93 86 77	2050/25 1000/22 800/14	precipi- tación con etanol- destila ción con vapor	5 días 5 días 90 días
12	bis-(2-amino etil)-amina etanol	0,1 2,5	"	1,0	100 100 102	2150/35 2150/38 2100/35	precipi tación con eta nol-des- tilación con va- por	5 días 5 " 90 "
13	bis-(2-amino etil)-amina metilestea- rilamina etanol	1,0 0,5 2,5	"	1,0	103 100 100	2100/30 2150/30 2000/32	precipi tación con eta nol-des- tilación con vapor	5 días 5 días 90 días
14	metilestea- rilamina etanol	0,5 2,5	"	1,0	100 91 88	1900/30 1450/23 1175/27	precipi tación con eta nol-des- tilación con vapor	5 días 5 días 90 días
15	etanol	2,5	2,2'-dihidro- xi-3,3'-di-terc- butil-5,5'-di- metil difenil- metano	0,5	101 92 78	1900/32 1500/25 850/15	precipi- tación con eta nol-des- tilación con vapor	5 días 5 días 90 días
16	etanol metilestearil amina	2,5 0,2	2,2'-dihidroxi 3,3'-di-terc.- 5,5'-dimetil- difenilmetano	0,5	104 82 72	1900/30 1450/20 700/14	precipi- tación con eta nol des- tilación con vapor	5 días 5 días 90 días
17	etanol bis(2-amino- etil)-amina	2,5 0,2	" " "	0,5	98 101 100	2100/36 2200/40 2100/35	precipita ción con etanol-des- tilación con vapor	5 días 5 días 90 días



El proceso de elaboración según la invención mejora asimismo el envejecimiento bajo aire caliente. La tabla 4 muestra la viscosidad Mooney después de un almacenamiento durante 7 días en una estufa Geer a 70°C. El agente contra el envejecimiento convencional 2,2-dihidroxi-3,3-di-terc.-butil-5,5-dimetil-difenilmetano se empleó en una pequeña cantidad (0,2 % en peso) en este ensayo para demostrar el efecto de la bis-(2-aminoetil)-amina.

T A B L A IV

Ejem- plo Nr.	Desactivador	% en peso	Estabilizador	% en peso	Viscosidad Mooney ML-4'/100°	
					a	b
18	etanol	2,5	2,2'-dihidroxi- 3,3'-di-terc.-bu- til-5,5'-dimetil- difenil-metano	0,2	93	63
19	etanol	2,5		0,2	98	77
	bis-(2-amino- etil)-amina	0,1				
20	etanol	2,5		0,2	94	80
	bis-(2-amino- etil)-amina	0,2				
	metilestea- rilamina	0,4				

a = medido después de la elaboración

10. b = después de 7 días en una estufa Geer a 70°C

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

15.



- su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 21 de diciembre de 1967, nº P 17 20 763.5; acogiéndose por lo 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 el aislamiento de cis-1,4-poliisopreno a partir de una solución del mismo; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para el aislamiento de cis-1,4-poliisopreno a partir de una solución del mismo, que contiene un catalizador, en un disolvente orgánico, mediante desactivación del catalizador seguido de una destilación por arrastre con vapor, caracterizado porque comprende la desactivación del catalizador mediante la adición de una diamina alifática primaria o secundaria o poliamina a la solución de cis-1,4-poliisopreno, en una cantidad de 0,02 a 1,00 % en peso, basado en el caucho sólido.
 10. 15. 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de desactivación adicional se emplea un alcohol alifático inferior, en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, basado en el cis-1,4-poliisopreno sólido.
 25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de desactivación adicional se emplea una monoamina alifática o cicloalifática secundaria conteniendo como mínimo 10 átomos de carbono, en una cantidad de 0,05 a 0,8 % en peso, basado en el cis-1,4-poliisopreno sólido.
 30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-

20 DIC



res, caracterizado porque se emplean ambos agentes de desactivación adicionales a la vez.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de desactivación se emplea como una solución en un disolvente hidrocarburo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho disolvente hidrocarburo es el disolvente de la solución de cis-1,4-poliisopreno.

10. 7.- Procedimiento para el aislamiento de cis-1,4-poliisopreno a partir de una solución del mismo; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 DIC. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOLINA
Por el Firmante F. Hernández Kutz