

377930



MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION.

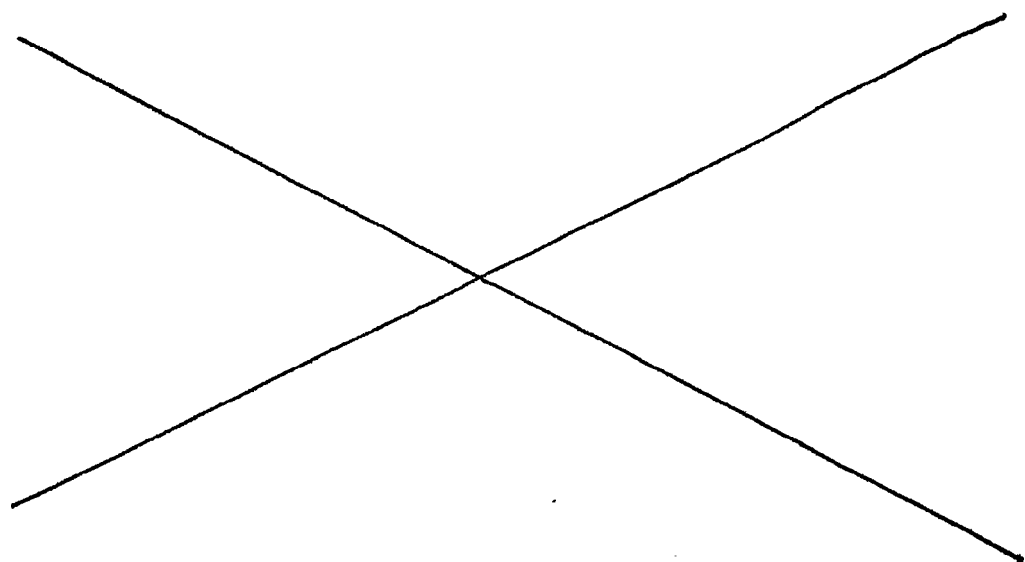
OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ISOPRENO O DE BUTADIENO"

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

PRIORIDAD: Pais: Estados unidos de america.
 Patente Núm. 816.118.
 Depositada el día 14 de abril de 1.969.

.....

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.
 Nacionalidad: norteamericana.
 Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.





La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de polimerización de isopreno o de butadieno. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliisopreno o polibutadieno mejorados, especialmente poliisopreno o polibutadieno que contienen un elevado porcentaje de producto de adición cis-1,4, provisto de buenas propiedades físicas. En otro aspecto más, la presente invención se refiere ulteriormente a un procedimiento de producción de cis-poliisopreno o cis-polibutadieno hechos de acuerdo con especificaciones del comprador, que tienen una relación controlada entre las fracciones de peso molecular alto y las de peso molecular bajo.

Se ha descubierto ahora que puede prepararse un poliisopreno o polibutadieno mejorado y susceptible de tratamiento, provisto de buenas propiedades físicas, mediante la adición de un compuesto de estaño alílico a una polimerización de isopreno o butadieno iniciada con litio haloarílico si se añade el compuesto de estaño alílico cuando ha tenido lugar una transformación en polímero del 25 al 80% del monómero total.

Según la presente invención, se emplea un compuesto de estaño alílico como modificador para mejorar las posibilidades de tratamiento de poliisopreno o polibutadieno preparados con iniciadores de litio haloarílico. El modificador de estaño alílico es añadido en una cantidad que proporciona entre el 0,005 y el 5,0 aproximadamente - y preferiblemente entre el 0,025 y 1,25 gramos milimoles - cada 100 gramos de monómero cargados en el sistema de polimerización (mhm). El modificador de estaño alílico es añadido cuando ha tenido lugar una conversión en polímero del 25 - 80% de isopreno o butadieno. La adición del compuesto de estaño alílico antes de una conversión de monómero de cuando menos el 25% - o después de una conversión de monómero del 80% - no se traduce en una mejora máxima de la posibilidad de tratamiento del polímero. La adición del compuesto inicial de estaño alílico dismi

377930



35 nuye la viscosidad inherente del polímero, pero no se obtiene
la mejora de tratamiento necesaria. La adición del compuesto de
estaño alílico después de una conversión del 80% aproximadame-
te del monómero no se traduce tampoco en las modificaciones más
deseadas. Es sólo cuando el compuesto de estaño alílico es aña-
dido según la presente invención que se obtiene un polímero pro-
visto de las mejores características de laminado y de extrusión
40 Los polímeros producidos según la presente invención conservan
todavía las buenas propiedades físicas - como la de resistencia
a la tracción, de tracción en caliente y de tracción de goma -
que van generalmente asociadas a la producción de polímeros me-
diante iniciación con litio haloarílico de isopreno o de butadie-
45 no.

Las ventajas de la presente invención pueden ser con-
seguidas en un procedimiento de polimerización de mezclas-madre.
Otro procedimiento para obtener el alto cis-poliisopreno o cis-
polibutadieno mejorado y susceptible de tratamiento según la
50 presente invención es el de emplear dos reactores continuos que
trabajan en serie. Puede así obtenerse cis-poliisopreno o cis-
polibutadieno conformes a especificaciones del cliente, con una
relación controlada entre las fracciones de peso molecular alto
y las de peso molecular bajo. El isopreno o butadieno, el disol-
55 vente y el iniciador de litio haloarílico pueden ser alimentados
al primer reactor. Regulando la relación entre el catalizador y
el monómero, puede controlarse el peso molecular medio de la
fracción de polímero producida en él. La temperatura en el pri-
mer reactor puede ser regulada para controlar la cantidad de con-
60 versión de monómero y, por lo tanto, la cantidad de polímero pro-
ducido como primera fracción. Se saca la mezcla de reacción del
primer reactor y se mezcla con el modificador constituido por el

377930

377930



65 compuesto de estaño alílico, continuándose la polimerización para obtener las características de tratamiento mejoradas. El porcentaje de la polimerización permitida en el primer reactor cae dentro del campo preparado del 25 - 80% de conversión del monómero. Luego, se pasa esta mezcla que contiene el modificador a un segundo reactor, donde se controla el peso molecular medio de la fracción de polímero producida en él mediante la cantidad de iniciador restante de litio haloarílico y la cantidad añadida del compuesto modificador de estaño alílico. La conversión de monómero en el segundo reactor es controlada a través de la temperatura en el segundo reactor y del tiempo durante el cual se deja que continúe la polimerización.

75 En cualquier procedimiento - es decir sea el de mezclas-madre o el de series de reactores - hay que cargar una cantidad de compuesto de estaño alílico suficiente para tener la seguridad de que el polímero producido después de dicha carga será de un peso molecular medio suficientemente bajo, en comparación con el polímero producido antes de dicha carga, para realizar la producción de un polímero de elevado contenido cis y de características de tratamiento netamente mejoradas. La cantidad óptima de modificador cargada en cada caso dependerá del modificador particular empleado, del grado de polimerización que precedió la carga del modificador, del iniciador empleado y de otros factores análogos. El modo como el modificador puede ser cargado puede variar considerablemente dentro del alcance de la presente invención. Un sistema de polimerización que emplee los iniciadores de litio haloarílico puede ser modificado mediante la adición de una pequeña cantidad del compuesto modificador de estaño alílico de la presente invención - es decir, de una cantidad suficiente para mantener el contenido cis del polímero producido, pero no suficiente

80

85

90

377930



95 para reducir de manera importante el peso molecular del polímero -
 y la subsiguiente carga de una cantidad de compuesto modificador
 adicional de estaño alílico proporcionalmente mayor que la pre -
 sente en el sistema, y facultativamente más iniciador de litio
 haloarílico, para conseguir la producción de un polímero de un
 elevado contenido cis y de marcadas características mejoradas de
 tratamiento. Según la presente invención, pueden emplearse otras
 100 variantes del procedimiento de carga.

Los compuestos de estaño alílico que pueden ser empleados
 como modificadores según la presente invención pueden estar repre-
 sentados por la fórmula general siguiente :



donde x es un entero comprendido entre 1 y 4, donde la suma de
 y y de x es igual a 4, donde R es hidrógeno o un radical de hidro-
 carburo alquílico o cicloalquílico que contiene de 1 a 6 átomos
 110 de carbono, y donde R' es un radical de hidrocarburo alquílico,
 cicloalquílico o arílico que contiene de 1 a 25 átomos de carbono.
 Los radicales de hidrocarburo arílicos son preferidos para R'.

Son ejemplos de compuestos de estaño alílico al : estaño
 tetraalílico; estaño trialilfenílico; estaño dialildifenílico;
 115 estaño aliltrifenílico; estaño (3-hexil-2-nonenil)triciclododecíl-
 lico; estaño (3,3-diciclohexil-2-propenil)tri(2-naftílico), estaño
 di(3,3-diciclohexil-2-propenil)didodecílico; estaño tri(2-butenil)
 ciclopentílico; estaño tri(3,3-diciclopentil-2-propenil)fenílico;
 estaño di(3-metil-2-butenil)dimetílico; estaño 2-buteniltrifenílico;
 120 estaño tetra(3,3-diciclohexil-2-propenílico) y estaño tetra(2-bute-
 nílico).

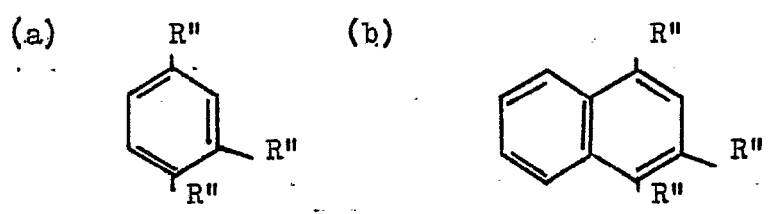
Según la presente invención, los compuestos de litio

377930



haloarílico que pueden ser empleados como iniciadores de polimerización son compuestos de litio 3-halofenílico, compuestos de litio 1-halo-3-naftílico y compuestos de litio 3-halo-1-naftílico. Los compuestos de litio 4-halofenílico y los compuestos de litio 4-halonaftílico molidos pueden también ser empleados según la presente invención.

Los compuestos de litio haloarílico pueden ser representados con cualquiera de las siguientes fórmulas :



donde cada R'' es hidrógeno, litio o un halógeno, estando elegido dicho halogeno entre el flúor, el bromo o el cloro, y donde cada R'' es distinto de cada otro R'' y sólo un R'' es un halógeno; o mezclas (c) de (a) y (b).

Como se ha dicho anteriormente pueden emplearse según la presente invención compuestos de litio 4-halonaftílico y compuestos de litio 4-halofenílico molidos por ejemplo, en molino de bolas, etc. La molturación de estos compuestos aumenta su eficacia total. Los distintos procedimientos, condiciones, técnicas y ventajas de dicha molienda están descritos por completo en la solicitud USA simultáneamente pendiente núm. 772.865 de William J. Trepka y otro, depositada el 1º de noviembre de 1.968.

Son ejemplos de compuesto de litio haloarílico el litio 3-bromofenílico; litio 3-bromo-1-naftílico; litio 3-clorofenílico; litio 3-cloro-2-naftílico; litio 3-fluorofenílico; litio 3-fluoro-1-naftílico; litio 1-cloro-3-naftílico; litio 1-fluoro-3-naftílico; litio 1-bromo-3-naftílico; litio 4-bromofenílico; litio 4-bromonaf

377930



150 tílico; litio 4-cloronaftílico; litio 4-cloronaftílico; litio 4-fluorofenílico; litio 4-fluoronaftílico; litio-4-bromonaftílico; y mezclas de los compuestos anteriores.

Los compuestos de litio haloarílico empleados según la presente invención pueden ser preparados por cualquier procedimiento deseado. La patente estadounidense 3.215.679 (1965) explica procedimientos adecuados.

155 El procedimiento de la presente invención puede ser ejecutado en equipos y en condiciones clásicos. La cantidad de iniciador de litio haloarílico empleada puede variar según el iniciador o la combinación de iniciadores elegida, las condiciones de polimerización, el peso molecular deseado del polímero que se quiere producir, y similares. Generalmente, la cantidad es expresada en términos de miliequivalentes de litio cada 100 gramos de monómero. La cantidad empleada es generalmente la que contiene de 0,05 a 50 miliequivalentes aproximadamente de litio cada 100 gramos de monómero, con una cantidad preferida de aproximadamente 0,1 a 10 miliequivalentes de litio cada 100 gramos de monómero.
160
165 (meq).

Las temperaturas empleadas para la polimerización y la mezcla del compuesto de estaño alílico están comprendidas generalmente entre aproximadamente -100° y 150° C., y preferiblemente entre aproximadamente -30° y 120° C. La temperatura particular empleada depende del iniciador usado, del grado de polimerización deseado, así como de otras condiciones. La presión empleada durante la polimerización necesita sólo ser la suficiente para mantener esencialmente en fase líquida las mezclas de reacción.
170

175 La polimerización es conducida con preferencia en presencia de un diluyente de hidrocarburo inerte. Pueden emplearse convenientemente los hidrocarburos aromáticos, las parafinas o las

377930



180 cicloparafinas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. Son ejemplos de diluyentes el benceno, tolueno, ciclohexano, metilciclohexano, xileno, n-butano, n-hexano, n-pentano, n-heptano, isooctano, y mezcla de los mismos, y similares.

185 E El procedimiento de polimerización puede también ser conducido en presencia de aditivos conocidos, como el 1,3-dibromobenceno, generalmente en una cantidad que proporcione aproximadamente de 0,01 a 5 moles de dicho aditivo por mol de iniciador de litio haloarílico. Estos aditivos son conocidos como medios que mejoran el tratamiento para los iniciadores de litio haloarílico.

190 Pueden producirse poliisopreno o polibutadieno en presencia, durante la polimerización, de estaño tetraarílico (TAT) para mejorar la capacidad de tratamiento del poliisopreno o polibutadieno producido. Generalmente, se emplean de aproximadamente 0,005 a 5, y preferiblemente de aproximadamente 0,025 a 1,25 milimoles aproximadamente de TAT cada 100 gramos de monómero de isopreno o de butadieno para polimerizar. El TAT es añadido 195 en cualquier momento después de aproximadamente el 10% de ejecución - y antes del 90% aproximadamente - de ejecución de la reacción de polimerización, con preferencia después de un 25% y antes del 80% de ejecución.

200 Generalmente, los productos resultantes de la polimerización de isopreno o de butadieno son obtenidos en forma de soluciones que pueden ser tratadas con varios reactivos para producir grupos funcionales mediante la sustitución de los átomos terminales de litio de las moléculas de polímero resultantes de la polimerización misma. Por ejemplo, se puede poner en contacto polímero 205 en solución con anhídrido carbónico y luego con un ácido para sustituir los átomos de litio con grupos -COOH. Otros grupos fun-

377930



210 cionales que pueden ser introducidos comprenden -SH, y similares. Alternativamente, las soluciones de polímero sin interrumpir pueden ser tratadas con un alcohol u otro reactivo para inactivar el iniciador y/o precipitar polímero que es recuperado luego sin grupos funcionales.

215 Los polímeros gomosos de isopreno o butadieno producidos según la presente invención pueden ser mezclados por cualquiera de los métodos conocidos que han sido usados en el pasado para mezclar gomas. Pueden asimismo usarse en los polímeros de la presente invención agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, activadores de aceleración, agentes reforzadores, antioxidantes, ablandadores, plastificantes, rellenos y otros ingredientes de mezcla tales como los que se han empleado normalmente
220 en las gomas. Los polímeros gomosos producidos según el procedimiento de la presente invención son útiles en las aplicaciones para las que se emplean gomas tanto naturales como sintéticas. Además los polímeros gomosos producidos por el procedimiento de
225 la presente invención pueden ser mezclados, por cualquier procedimiento adecuado, con otras gomas sintéticas y/o goma natural. Por ejemplo, pueden ser usados en la fabricación de cubiertas de automóviles, juntas y otros artículos de goma.

E J E M P L O 1

230 Se preparó un iniciador de litio haloarílico haciendo reaccionar 40 milimoles de litio n-butílico y 40 milimoles de 1,3-dibromobenceno en 200 mililitros de tolueno. Estos compuestos fueron cargados en un reactor purgado con gas nitrógeno y secado en horno, y puestos luego en contacto durante 2 horas a
235 50° C. El rendimiento de iniciador usado para determinar la cantidad de iniciador cargada en las reacciones de polimerización siguientes fue determinado en términos de alcalinidad total por

377930



240 titulación ácida de alícuotas hidrolizadas usando como indicador
fenolftaleína. Se determinó así la normalidad de la dispersión
de tolueno. El método general anterior fué empleado para prepara-
rar los iniciadores de litio haloarílico usados en los Ejemplos
siguientes:

245 El iniciador de litio 3-bromofenílico fué empleado
luego para la polimerización de isopreno. Se efectuaron las tan-
das cargando 40 gramos de isopreno en el reactor de cada tanda
después de lavar el reactor mismo con ciclohexano, purgarlo du-
rante 5 minutos con 3 litros de nitrógeno por minuto y cargarlo
con diluyente de ciclohexano. Una vez que el monómero había sido
cargado mediante un distribuidor cerrado a una presión de 3,4
250 atmósferas absolutas de presión de nitrógeno, se cargó el inicia-
dor de litio haloarílico mediante una jeringa y se volteó el
reactor de cada tanda a 70° C. Después de un tiempo variable, se
cargó modificador de estaño tetraarílico mediante una jeringa y
se volteó el reactor que contenía la mezcla de reacción hasta la
255 conclusión de ésta, a 70° C. Una vez concluída cada reacción, se
coaguló el polímero con isopropanol y se estabilizó con 1% de
Cyanox SS, es decir, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciobutilfenol).
Se comprobó que todos los polímeros estaban libres de gel. Se
empleó la siguiente receta de polimerización :

~~=.=.=.=~~

260

T A B L A I

Litio 3-bromofenol (mech)	% de conversión añadido TAT (1)	Conversión Cis (2)		Adición de inherente de molienda (3)	Observaciones de tor- Par de tor- sión inicial sión final	Cafda del par de torsión (5), m-gm
		final, %	%			
1.3	38%	96	80	5.6	Excelente	1550 1070 480
1.3	50%	90	93	6.4	Excelente	1610 1200 410
1.3	68%	89	-	-	Excelente	1610 1330 280
1.3	73%	89	89	6.3	Excelente	1590 1240 350
1.5	86%	88	90	6.0	Suelto-sin banda	1460 1420 40
1.5	No se añadió TAT	88	89	6.5	Suelto - sin banda	1430 1520 -90

1 13

- (1) Conversión estimada a base de una serie de tandas sin modificador pero, por lo demás, en igualdad de condiciones.
 (2) La microestructura fué determinada como se indica en la sección "A", col. 11 de la Patente USA 3.215.679.
 (3) La viscosidad inherente fué determinada como se indica en la sección "B", col. 11 de la Patente USA 3.215.679.
 (4) Las observaciones de molienda fueron hechas con mezclas-madre de 50 gm. de material negro en un molino a 70° C. con gufas de 9,5 cm. y calibre de 0,76 mm. Los materiales negros fueron hechos de acuerdo con la receta siguiente:

Carga del mezclador
 Erabender, gm.



37793

phr

Polimero
 Philblack-O (a)
 Philrich-5 (b)
 Acido esteárico

34
 17
 1,7
 1,0

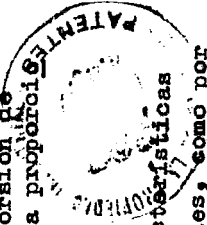
280

- (5) La receta del negro de humo de la nota (4) se hizo como sigue: el aceite y el ácido esteárico fueron mezclados con el negro de humo y esta mezcla fué añadida lentamente (2-3 min) al polimero mezclando en el mezclador Brebender a 25 r.p.m. La masticación 100 fué empezada inmediatamente después y realizada durante 6 min para determinar los valores de par de torsión de esta nota. La masticación se realizó en aire a 140° C. (este valor y las observaciones más subjetivas de molienda proporcionan un buen valor de la posibilidad de tratamiento si es satisfactoria la viscosidad inherente).
 (a) Es un negro de humo.
 (b) Es un aceite altamente aromático.

285

290

- Este ejemplo demuestra que, por el procedimiento de la presente invención, pueden conseguirse excelentes características de tratamiento y una amplia distribución de peso molecular, conservándose al propio tiempo las propiedades deseables, como por ejemplo las de elevadas conversiones y de elevado contenido.



377930



	Isopreno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	1000
295	Litio 3-bromofenilico, meqh (1)	Variables
	Estaño tetraalilico (TAT), mhm (2)	0,3
	Tiempo, horas (3)	1,5

- (1) Gramo miliequivalentes de litio cada 100 gramos de monómero.
- (2) Gramo milimoles cada 100 gramos de monómero.
- (3) Tiempo de la tanda total de polimerización.

300 Los resultados de la polimerización de isopreno están indicados en la Tabla I.

E J E M P L O 2

La tanda de polimerización fué hecha de acuerdo con la receta del Ejemplo 1, usando 1,2 meqh de litio 3-bromofenilico. Se añadió modificador de estaño tetraalilico después de una conversión de monómero de aproximadamente el 55% y la reacción fué interrumpida luego, después de otros 65 minutos, con isopropanol, y estabilizada con 1% de Cyanox SS.

310 La conversión final fué del 93,5%, la adición de 3,4- fué del 5,2%, el contenido cis fué del 93% y la viscosidad inherente fué del 3,93. El índice de heterogeneidad fué del 6,4 y no se formó gel.

315 El polímero recuperado de esta tanda fué mezclado, ensayado y comparado con un polímero preparado, como control, de manera similar, excepto que no se empleó modificador alguno. Se usó la receta de mezcla siguiente:

Receta de mezcla

	<u>Partes en peso</u>
	100
320 Polímero	50
IR B 2 (1)	3
Óxido de cinc	3
Ácido esteárico	1
Flexamine (2)	2
Flexzone 3C (3)	5
Philrich 5 (4)	1
325 Vultrol (5)	2,25
Azufre	0,65
NOBS Especial (6)	

(1) Referencia Industrial Negro nº 2 (negro de humo de horno de alta abrasión).

377930



- 330 (2) Mezcla física de un producto complejo de reacción de diarilamina-cetona (65%) y de N,N'-difetil-p-fenilendiamina (35%).
- (3) N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (Marca Nagugatuck de antiozonizante y antioxidante).
- (4) Aceite altamente aromático.
- 335 (5) N-nitrosodifenilamina (retardador de prevulcanización).
- (6) N-oxidietilen-2-benzotiacilsulfenamida.

El tratamiento y las propiedades físicas del polímero mezclado están indicados en la Tabla II.

T A B L A II

	Datos de tratamiento (7,5 x - Banbury "B")	Polímero con modificador de estaño tetra alílico	Control
340	Tiempo de mezcla, min.	5	5,25
345	Características de banda (0-10) (1)	10	6
	ML-4 mezclado a 100° C.	50	66
350	Extrusiones a 121° C., matriz Garvey (1)		
	m/min.	1,37	1,83
	g/min.	110	119
	características (3-12) (1)	9	7-

(1) Las características son unas características de matriz Garvey modificadas en 3 factores como en la Tabla IV.

El ejemplo anterior muestra claramente que los polímeros producidos por el procedimiento de la invención poseen propiedades de tratamiento altamente mejoradas.

E J E M P L O 3

Se polimerizó en tanda isopreno usando el iniciador litio 3-bromofenilico. El isopreno, seguido del iniciador, fue añadido al reactor único después de la adición del diluyente y de una purga con nitrógeno. Cuando se empleó modificador de estaño tetraalílico, se añadió a las conversiones indicadas en la Tabla III. En las tandas siguientes, se usaron cien partes en peso de isopreno y 1400 partes en peso de diluyente. Los datos que representan estas tandas están indicados en la Tabla III.

377930



T A B L A III

Tanda	BPL (a) (mhm)	TAT (b) (mhm)	% de conv. cuando se añadió TAT	Microestructura, % (c)		
				cis	3,4	IV(d)
370 A(x)	.3	-	-	93	5	11.81
B(x)	.3	.2	0	91	5	4.57
C(xx)	.49	.3	30	80	6	3.28
D(xx)	6.13	.3	100	84	7	5.78

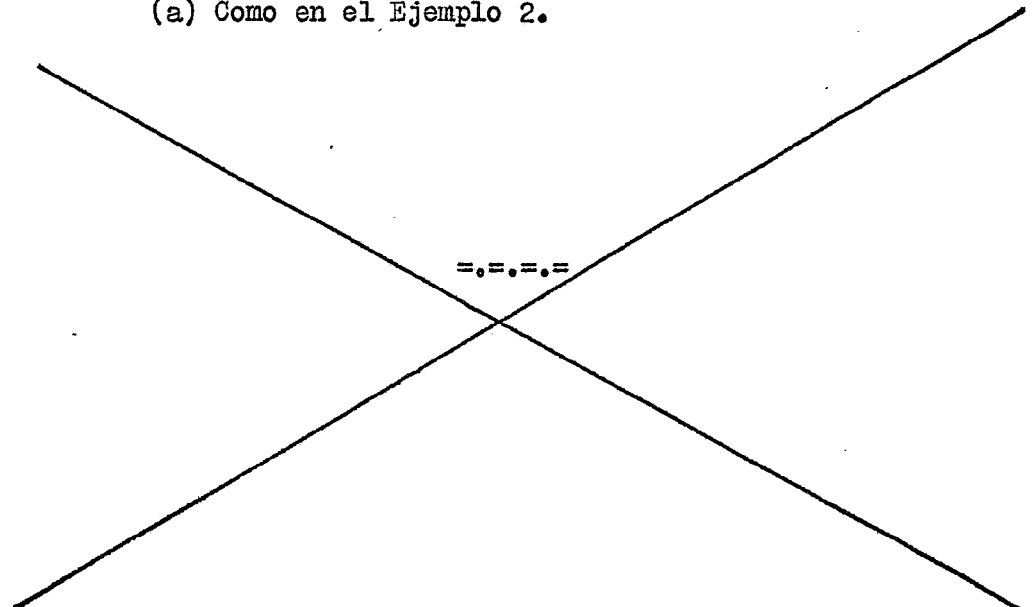
- 375 (a) Litio 3-bromofenilico (gramos milimoles por 100 gramos de monómero).
 (b) estaño tetraalílico.
 (c) Determinado según la Patente USA 3.215.679, col. 11, Nota (A).
 (d) Viscosidad inherente - Determinada según la Patente USA 3.215.679, col. 11, Nota (B).
- 380 (x) Diluyente de ciclohexano.
 (xx) Diluyente de N-pentano.

385 Los polímeros anteriores fueron mezclados luego, indicándose en la Tabla IV los datos de tratamiento y las propiedades físicas de la mezcla.

Receta de mezcla (a)

	<u>Partes en peso</u>
390 Polímero	100
IRB 2	50
Oxido de cinc	3
Ácido esteárico	3
Flexamine	1
Flexzone 3C	2
Philrich 5	5
395 Vultrol	1
Azufre	2,25
NOBS Especial	0,65

(a) Como en el Ejemplo 2.



==.==.==

377930



T A B L A IV

400 Datos de tratamiento (1)

Tanda	A	B	C	D
Tiempo de mezcla, minutos	10	10	10	10
Características de banda (1)	3	6	10	2
405 Características de extrusión, Garvey (2)	7	8	11	5

410 (1) Los materiales son ligados en un molino de 15 x 30 cm. a 66° C y clasificados de 0 a 4 según cómo y en qué dosis ligan. En la primera nueva molienda se emplean características similares excepto que la temperatura del molino es de 52° C. Luego, en la molienda final tibia, se efectúa una clasificación de 0 a 2. La característica total va entonces de 0 (insuficiente) a 10 (la mejor).

415 (2) Determinada según la Patente USA 3.215.679, col, 12, Nota (J), clasificada en cuanto al borde, a la superficie y al ángulo. La cifra 12 indica un producto extruido considerado perfectamente conformado, mientras que las cifras inferiores indican productos menos perfectos.

Propiedades físicas (curadas 30 min. a 145° C.)

Tanda	A	B	C	D
420 Módulo 300%, kg/cm ²	94	106	93	84
Tracción de negro, kg/cm ²	257	255	254	249
Tracción en caliente, kg/cm ²	158	139	138	115

(a) ASTM D 412-62T Máquina de Tracción Scott I-6.

425 El ejemplo anterior demuestra eficazmente las mejoras obtenidas cuando el poliisopreno es preparado según la presente invención. La Tanda C constituye la única tanda conducida según la presente invención y la superior posibilidad de tratamiento de este polímero está claramente demostrada por los superiores valores de clasificación de banda y de extrusión, siendo aceptables las otras propiedades. La adición del modificador de mezcla estaño alílico como parte del sistema iniciador inicial dejó de producir el poliisopreno de tratamiento mejorado en comparación con el polímero producido según la presente invención. Asimismo queda demostrada la conservación de las buenas propiedades físicas de los polímeros producidos según la presente invención.

430

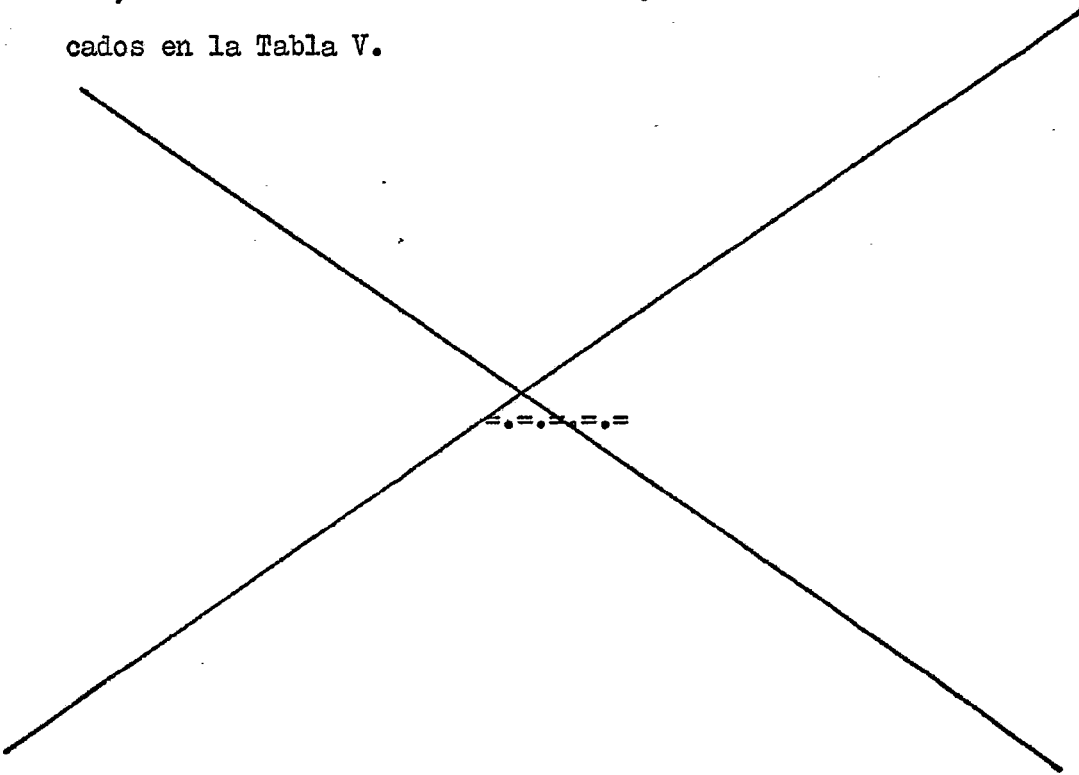
435

377930



E J E M P L O 4

440 Dos reactores de 38 litros de capacidad, inindicados con el nombre de reactor A y reactor B, que trabajan en serie, fueron usados para la ejecución de dos tandas en la polimerización de isopreno. Los reactores fueron hechos funcionar de manera conti-
nua, agitados y llenos de líquido. En ambas tandas, el isopreno
445 fué cargado en forma de líquido con n-pentano como disolvente. La alimentación fué sometida a enfriamiento preliminar antes de la adición al reactor A para favorecer el control de temperatura dentro del reactor. El litio 3-bromofenílico y el dibromobenceno, así como la carga, fueron añadidos al reactor A para proporcionar de manera continua las cantidades deseadas del materiales. El efluente del reactor A fue mezclado, usando un mezclador en lí-
450 nea, con estaño tetraalílico (Tanda E) y estaño tetravinílico (Tanda F) como control, antes de cargar efluente de polimerización del reactor A en el reactor B, donde se continuó la polimerización. Las cantidades de ingredientes empleados en estas tandas, las condiciones de la reacción y los resultados están indicados en la Tabla V.



==..==

377930



455

T A B L A V

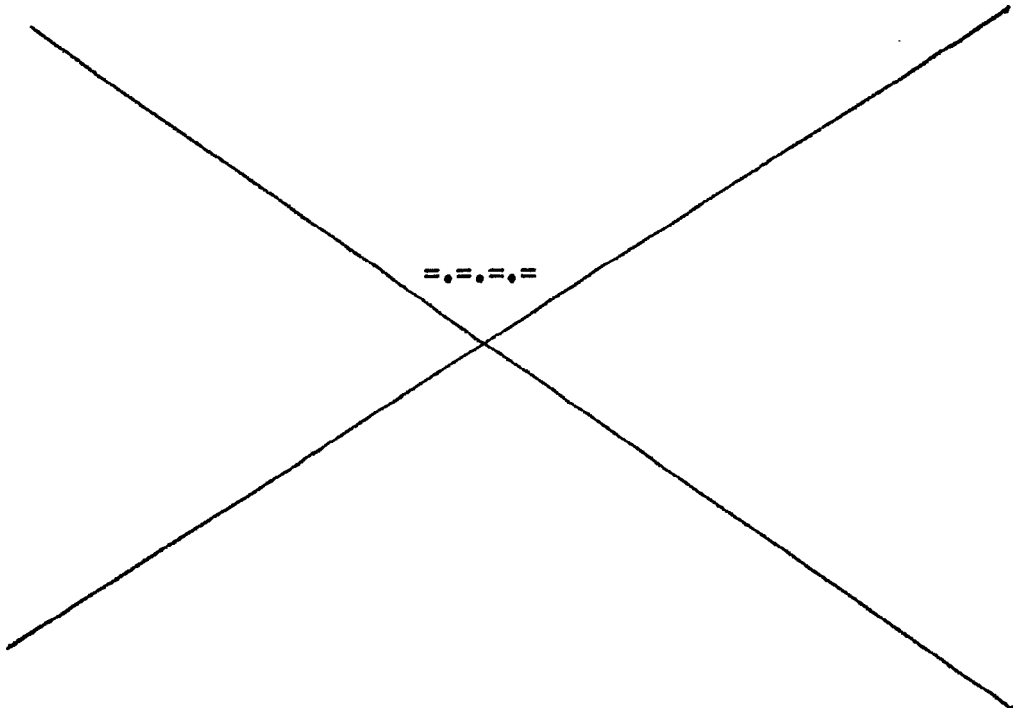
Resultados y condiciones de polimerización

		<u>Partes en peso</u>	
<u>Reactor A</u>		<u>Tanda E</u>	<u>Tanda F</u>
	N-pentano	700	700
460	Isopreno	100	100
	Litio 3-bromofenilico	.05(.3mm)	.05(.3mm)
	Dibromobenceno	.0117	.0117
	Temperatura, ° C.	72	68
	% de conversión en el Reactor A	55.5	47.3
465	IV de polímero del Reactor A	7.22	6.70
<u>Reactor B</u>			
	Temperatura, ° C.	88	87
	Estaño tetraalilico	.085(.3mm)	-
	Estaño tetravinilico	-	.0685(.3mm)
470	Conversión total, %	86.5	75.2
	Relación de % de conversión del reactor A/B	64/36	63/37
	IV (e) de polímero producido en el reactor B (calculado)	1.6	4.3
475	IV (e) de polímero mezclado final recuperado del reactor B	5.19	5.80

(e) Viscosidad inherente determinada como en la Tabla III.

Los polímeros recuperados de las tandas E y F fueron mezclados según la receta del Ejemplo 3. Luego se evaluó la goma mezclada en cuanto a sus propiedades de tratamiento, estando registrados en la Tabla VI los datos obtenidos.

480



37793



T A B L A VI

Datos de tratamiento (1)

	<u>Tanda E</u>	<u>Tanda F</u>
485 <u>Velocidad de extrusión (1)</u>	10	8
(Matriz Garvey, a 121° C.)		
m/min.	1.22	1.37
g/min.	102	108

Datos de tratamiento

	<u>Tanda E</u>	<u>Tanda F</u>
490 Clasificación de banda	10	4
Mooney ML-48 en bruto, 100° C.(2)	57	79
Comp. ML-4 a 100° C. (3)	53	56

- 495 (1) Como en la Tabla IV, Ejemplo 3.
 (2) Determinado según ASTM D 1646-63.
 (3) Determinado según ASTM D 1646-63.

El Ejemplo anterior demuestra eficazmente que un cis-poliisopreno de propiedades deseadas con una relación controlada de fracciones de peso molecular alto y bajo puede ser producido usando dos reactores continuos que trabajan en serie mediante la alimentación al primer reactor de isopreno, disolvente, e iniciadores de litio 3-bromofenilico, regulando en él la relación entre el catalizador y el monómero para controlar el peso molecular de la fracción de polímero producida en el reactor regulando la temperatura de la primera reacción para controlar la conversión de monómero, y por tanto la cantidad de la primera fracción de polímero, mezclando después con el efluente del primer reactor modificador de estaño tetraalilico de la presente invención y pasando luego la mezcla al segundo reactor, donde se continúa la polimerización y donde el peso molecular de la fracción de polímero es controlada análogamente para producir un poliisopreno de tratamiento mejorado.

==.==.==

377930



T A B L A 5

Se preparó poliisopréno como en el Ejemplo 4 usando dos reactores de 38 litros que trabajaban en serie, con un tiempo de permanencia de 1 hora por reactor. Las cantidades de todos los ingredientes empleados eran idénticas a la tanda A de ese ejemplo excepto que el nivel de litio 3-bromofenílico era de 0,27 mhm. La temperatura en el primer reactor fué mantenida entre 72º y 77º C. y la temperatura en el segundo reactor fué mantenida entre 84º y 86º C. Se añadió modificador de estaño tetraalílico al efluente de polimerización del primer reactor después de un 55% aproximadamente de conversión, como en el Ejemplo 4. La mezcla final de polímero estaba compuesta en un 91% aproximadamente del compuesto cis de adición. El polímero fué mezclado en las formulaciones siguientes de goma y ensayado con Natsyn 400 como control.

Tanda	Receta de mezcla (partes en peso)			
	W	X	Y	Z (Control -Natsyn(400)) ¹
Polímero	100	100	100	100
530 IRB 2 (2)	50	50	-	-
Philblack N 347 (x) (3)	-	-	50	50
Oxido de cinc	3	3	3	3
Acido esteárico	3	3	3	3
Flexamine (2)	1	1	1	1
535 Flexzone 3C (2)	2	2	2	2
Philrich 5 (x) (2)	5	5	5	5
Vultrol (2)	1	1	1	1
Azufre	2.25	2.5	2.25	2.25
NOBS Especial (2)	0.65	0.75	0.65	0.65

- 540 (x) Marca de fábrica.
 (1) Cis-poliisopreno alto del comercio (Goodyear Tire and Rubber).
 (2) Como en el Ejemplo 2.
 (3) Negro de horno de alta abrasión.

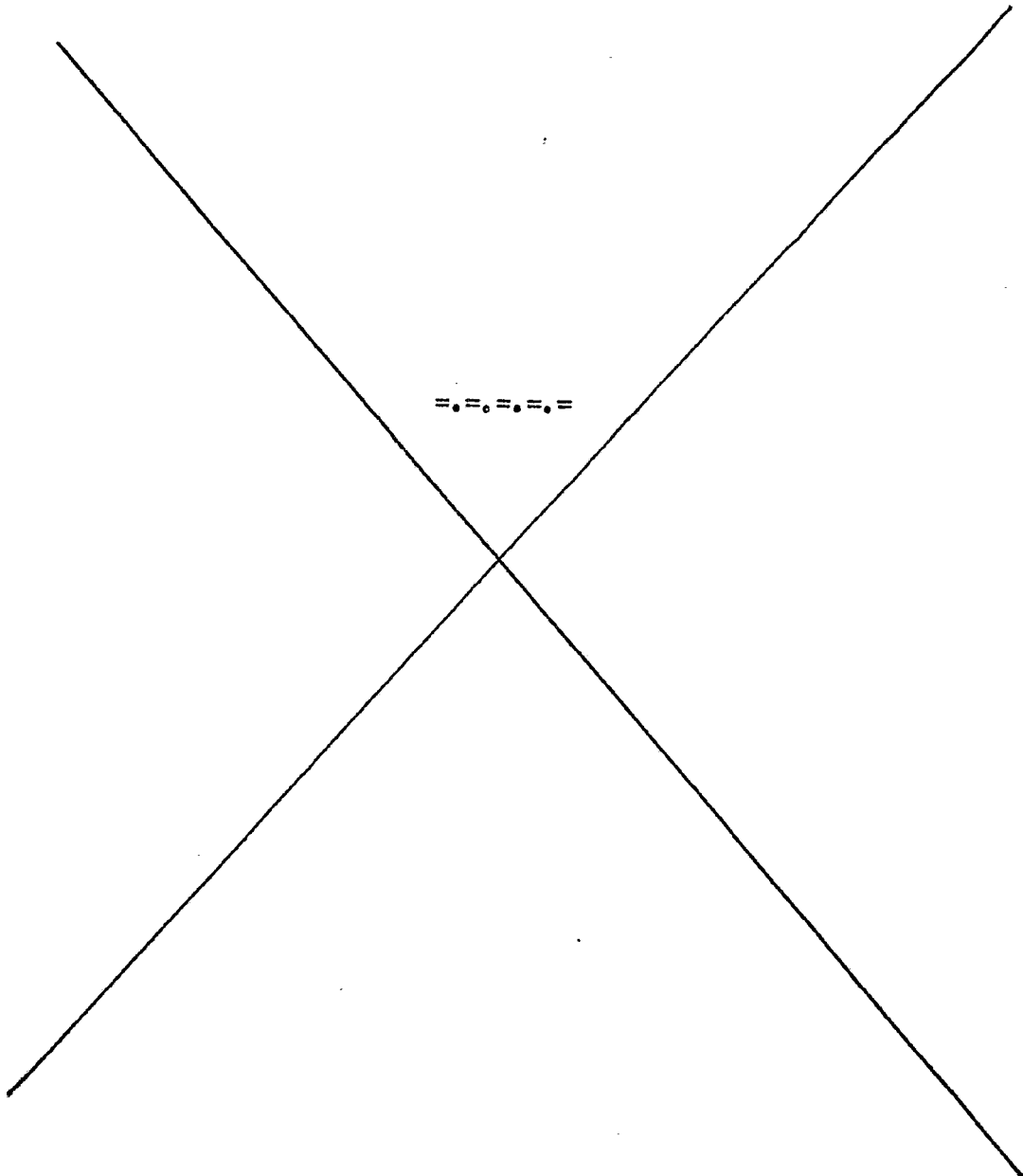
545 La Tabla VII presenta los datos de tratamiento y las propiedades físicas de las distintas formulaciones de polímero. Cada una de estas fomas fué sometida luego a ensayo para determi-

377930



nar sus características relativas de desgaste cuando estaba incor-
 porada a una cubierta. Se prepararon cubiertas seccionales mez-
 550 clando los materiales en un mezclador Banbury 1-A y la banda de
 rodamiento fué extruída por una máquina de extrusión de 11,4 cm.
 NRM. Las cubiertas recauchutadas fueron sometidas a ensayo en un
 coche Ford "stationwagon" que hacía el recorrido entre Bartlesvi-
 lle, Oklahoma, y Borger, Tejas, durante aproximadamente 16.100 km
 555 Se emplearon las condiciones de ensayo siguientes:

Velocidad	80 - 112 km/h.
Carga	544 kgs/cubierta aproximadamente.
Llanta	15 cm.
Rotación, vertical a la derecha	8



=.=.=.=.=

377930



560

T A B L A VII

Datos de tratamiento
(76 X/Banbury 1A)

Tanda	W	X	Y	Z
Tiempo de mezcla, minutos	4'55"	5'05"	4'05"	4'40"
565 Temperatura final, ° C.	146	146	149	154
Clasificación de banda (0-10)	10	10	8	6
MI-4 mezclado a 100° C.	52	53	64	69
Prevulcanización a 138° C., Δ 5, min.	12.2	11.3	10.9	10.8
565 <u>Extrusiones a 121° C., matriz Garvey</u>				
m/min.	1.12	1.09	1.22	1.42
g/min.	101	106	107	114
Clasificación (3-12)	11	12	11+	10+

Propiedades físicas
(curado 30 min a 145°C)

Tanda	W	X	Y	Z
570 √ X 10, moles/cm ³ (2)	1.49	1.76	1.74	1.77
Módulo 300%, kg/cm ² (1)	84	106	116	139
Tracción, kg/cm ² (1)	270	263	263	297
Alargamiento, % (1)	665	580	585	550
575 Tracción máxima a 93° C., kg/cm ² (1)	152	127	175	195
Δ T, ° C.	23,2	21,4	23,7	23,0
Resiliencia, % (1)	72.4	73.8	72.3	73.1
Dureza Shore A (1)	54	56	58	59
	<u>A las 24 horas a 100° C.</u>			
580 Módulo 300%, kg/cm ² (1)	134	159	166	174
Tracción, kg/cm ² (1)	195	182	206	245
Alargamiento, % (1)	400	340	370	410
Δ T, ° C.	22,7	22,2	23,5	24,0
Resiliencia, % (1)	75,0	74,7	76,6	74,1

585

- (1) Como en el Ejemplo 3.
- (2) Como se determina en la Patente USA 3.215.679, col. 11, nota D.

590

Los resultados de los ensayos de las cubiertas indicaron que los polímeros de la presente invención se clasificaron en promedio satisfactoriamente en cuanto a las grancillas y al desgaste de la banda de rodamiento. Los polímeros de la presente invención dieron, en promedio, resultados superiores a los del control en cuanto a la resistencia al agrietamiento.

595

El ejemplo anterior demuestra que los polímeros producidos según la presente invención exhiben valores medios de banda de laminado y de extrusión más altos que los de la fórmula de con

377930



600 trol. Los polímeros de la presente invención revelaron no sólo
excelentes características de tratamiento, sino que también po-
dían ser comparados satisfactoriamente con el polímero de con-
trol en cuanto a sus propiedades físicas.


605 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 se-
cundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en
tanto no alteren fundamentalmente las particularidades caracte-
rísticas.

610 La solicitante se reserva el derecho de obtención de
los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las
mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconse-
jar la práctica.

N O T A :

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

620 1). Procedimiento de polimerización de isopreno o de
butadieno en presencia de un iniciador de polimerización de li-
tio haloarílico y con adición al sistema de polimerización de

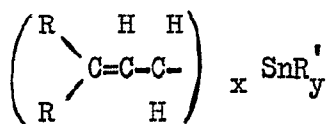
377930,25 

una pequeña cantidad de un compuesto de estaño alílico, caracterizado por el hecho de añadirse dicho compuesto de estaño alílico sólo después de haberse producido cuando menos un 25 por ciento y no más de un 80 por ciento de conversión en polímero del monómero.

625

2). Procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado por el hecho de tener dicho compuesto de estaño alílico la fórmula

630



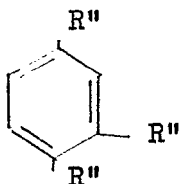
653

donde x es un entero comprendido entre 1 y 4, la suma de y y x es igual a 4, R es hidrógeno, un radical de hidrocarburo alquilo o cicloalquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R' es un radical de alquilo, de cicloalquilo o de arilo que contiene de 1 a 25 átomos de carbono.

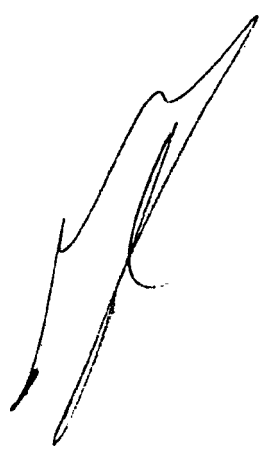
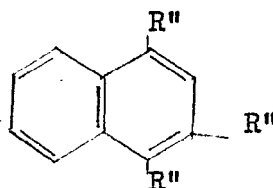
640

3). Procedimiento según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho iniciador de polimerización de litio haloarílico puede ser representado por una o más de las fórmulas siguientes :

(a)



(b)



377930 25



645 donde cada R" es hidrógeno, litio, flúor, bromo o cloro, y donde cada R2 es distinto de todo otro R" y sólo un R" es un halógeno.

650 4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de iniciador de polimerización de litio haloarílico empleada es suficiente para proporcionar de 0,05 a 50 gramos miliequivalentes de litio por 100 gramos de monómero.

655 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la temperatura empleada en dicho sistema de polimerización está comprendida entre -100° y +150° C.

660 6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de iniciador de polimerización de litio haloarílico es tal que proporciona de 0,1 a 10 gramos miliequivalentes de litio cada 100 gramos de monómero.

665 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto de estaño alílico está previsto en una cantidad comprendida entre 0,025 y 1,25 gramos milimoles cada 100 gramos de monómero cargado en el sistema de polimerización.

8). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho iniciador de litio haloarílico es litio 3-bromofenílico.

670 9). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de ser estaño tetraalílico dicho compuesto de estaño alílico.

10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de conducirse dicha polimerización en una serie de reactores, de estar comprendido

377930



675 el porcentaje de reactivo polimerizado en el primer reactor
entre el 25 y el 80% y de añadirse el compuesto de estaño
tetraalílico exclusivamente en uno o más reactores sucesivos
al primero.

680 11). Procedimiento según cualquiera de las anteriores
reivindicaciones, caracterizado por el hecho de añadirse el com
puesto de estaño tetraalílico sólo después de cuando menos un
25% y antes de aproximadamente el 80% de conversión en polímero
del monómero.

685 12). "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ISOPRENO O
DE BUTADIENO"=

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

MADRID, 25 de Marzo de 1.970.

P. A.
Modesto Isla
P. P.

