

40 1533

PATENTE DE INVENCION

Case 34-0.



Int. Cl.: C 08 F

40 1533

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE 1,3-BUTADIENO

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron, Ohio, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con el control de la temperatura en la polimerización y copolimerización de 1,3-butadieno, en ausencia sustancial de diluyentes, empleando catalizadores a base de litio, a temperaturas elevadas.

En la patente británica N° 1.143.690, se ha



- descrito que la polimerización de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas, del orden de 90-235°C, se traduce en polímeros que tienen un grado de ramificación controlado que imparte a los polímeros una mejora altamente deseable en su procesabilidad, en la resistencia a la tracción y en la resistencia al desgarre en el estado no vulcanizado y también los libera de flujo en frío en el estado no vulcanizado. En tales operaciones, en cualquier escala, se ha encontrado como necesario generalmente realizar la polimerización en presencia de un diluyente hidrocarbonado con el fin de controlar la temperatura; en ausencia de tales diluyentes, la masa de polimerización llega a ser altamente viscosa y proporciona una transferencia térmica muy pobre, de forma que cualquier excursión de la temperatura se traduce rápidamente en una reacción fuera de camino, con el peligro consecuente de explosión y/o degradación del producto. La inclusión de diluyentes hidrocarbonados en la masa de polimerización permite el control de la reacción, pero esto naturalmente va en perjuicio del espacio del reactor y hace necesario la eliminación del diluyente al final de la reacción. Para esta finalidad, es necesario tres o más volúmenes de diluyente por volumen de butadieno; también debe purificarse la totalidad de este diluyente a un grado de pureza que no perturbe la polimerización; debe suministrarse calor para la evaporación del diluyente; y resulta difícil eliminar las últimas trazas de diluyente del polímero; se podrá apreciar que las desventajas en lo que respecta al empleo de diluyentes, son de todo punto considerables. Igualmente, en la patente británica N^o 1.197.227, el 1,3-butadieno se polimeriza en presencia de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

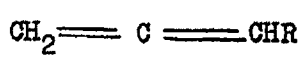


1,2-butadieno a temperaturas que se elevan deliberadamente a la gama de 100-204°C. Aunque esta patente sugiere (pagina 2, linea 49) que la reacción puede realizarse en masa, el trabajo experimental real fue realizado en sistemas disolventes y no se menciona sugerencia alguna en lo que respecta a la conducción de la reacción en masa en aparatos a gran escala sin pérdida del control de la temperatura.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Por consiguiente, constituye un objeto de esta invención proporcionar un proceso mejorado para la polimerización, catalizada con litio, de butadieno. Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento que puede realizarse a temperaturas elevadas con un flujo en frio, una resistencia a la tracción y una resistencia al desgarrre, mejoradas. Otro objeto más consiste en proporcionar un procedimiento que puede realizarse en ausencia sustancial de diluyentes hidrocarbonados sin pérdida del control de la temperatura y sin que se produzca una reacción fuera de camino.

Los anteriores objetos así como otros, se consiguen, de acuerdo con esta invención, mediante un procedimiento en el que el 1,3-butadieno, ó una mezcla del mismo con uno o más compuestos copolimerizables con el mismo, se polimeriza en ausencia sustancial de disolventes por medio de un catalizador de hidrocarburo-litio en un reactor de gran escala, por ejemplo, en un reactor con una capacidad superior a 68 litros, conteniendo la masa de polimerización 200-3.000 partes por millón de partes de 1,3-butadieno, de un 1,2-dieno de fórmula:





en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1-3 átomos de carbono. Como 1,2-dienos adecuados se mencionan: propadieno (el preferido), 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,2-hexadieno y 4-metil-1,2-pentadieno.

5. La reacción se efectúa inicialmente a temperaturas relativamente moderadas, tal como 27-66°C. A medida que avanza la reacción, la viscosidad de la masa de reacción incrementa y en un cierto punto llega a ser imposible mantener la temperatura en los citados niveles inferiores, debido
10. a la dificultad consecuente de eliminar el vapor y el calor. Sin embargo, en contraste con las reacciones realizadas sin la presencia del 1,2-dieno, la subida de temperatura en la práctica de esta invención es auto-limitativa y la temperatura no se eleva por encima de los 204°C y
15. normalmente no se eleva por encima de 121°C, aproximadamente. De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que la presencia del 1,2-dieno hace más lenta la reacción de polimerización independientemente de que la temperatura se eleve indebidamente, de modo que el desprendimiento de
20. calor no excede de las capacidades prácticas de la instalación convencional para disipar el calor, y la reacción es auto-limitativa y puede evitarse que se realice por un camino que no es el suyo. En ausencia de 1,2-dieno, la
25. velocidad de reacción incrementa muy rápidamente a medida que lo hace la temperatura, es decir, a temperaturas en donde se produce la degradación del polímero tal y como se evidencia por el desprendimiento de humo de la mezcla de reacción, con lo cual es imposible eliminar el calor de reacción lo suficientemente rápido, con una instalación
30. de reacción de cualquier tamaño considerable (68 li-



- tros o más) para evitar un incremento exponencial en la temperatura y en la velocidad de reacción, y como consecuencia la reacción fugitiva o fuera de camino. La inclusión del 1,2-dieno en la masa de reacción no perturba las propiedades del polímero resultante, el cual está caracterizado, en el estado no vulcanizado, por una liberación de flujo en frío, buen procesado y buena resistencia a la tracción y resistencia al desgarre.

Composición de la carga de la reacción de polimerización

10. Como antes se ha indicado, la carga de la reacción de polimerización comprende esencialmente 1,3-butadieno o una mezcla del mismo con hasta un 40 % de otros compuestos, etilénicamente insaturados, copolimerizables con el mismo, junto con 200-3.000 partes en peso de un
15. 1,2-dieno por millón de partes en peso de 1,3-butadieno. Con preferencia, la cantidad de 1,2-dieno será de 500 a 2.000 partes en peso por millón de partes en peso de 1,3-butadieno. La composición puede incluir también proporciones menores de otros materiales extraños, solubles
20. en el 1,3-butadieno, a condición de que dichos materiales sean de un carácter tal que no interfieran con la reacción de polimerización y se encuentren en cantidades suficientemente pequeñas (no superiores al 10 %, basado en el peso de 1,3-butadieno) para que la reacción sea una
25. polimerización en masa esencialmente, es decir, una polimerización en ausencia sustancial de disolventes. Ejemplos de los citados materiales extraños, que pueden estar presentes en las citadas cantidades menores, son esencialmente los hidrocarburos inertes, tales como propeno, n-butano, 1-buteno, hexano, etc. También pueden estar presentes
- 30.



otros compuestos capaces de controlar la reacción de polimerización. Por ejemplo, se ha observado por las presentes patentes, que el cloruro de sec-butilo tiene casi el mismo efecto que el 1,2-dieno cuando se emplea en idénticas cantidades que este último; y el peso de 1,2-dieno usado en la práctica de esta invención pueden reducirse en cantidades casi iguales al peso de cloruro de sec-butilo presente.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- También podrá apreciarse que pueden estar presentes en la masa de reacción cualquiera de los compuestos etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el butadieno y que no interfieren con el catalizador de litio, tales como estireno, alfa-alquilestirenos tales como alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el anillo, tales como 1-etilestireno, 2-etilestireno y 3-metilestireno, otras diolefinas conjugadas tales como isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno y similares. Estos compuestos pueden estar presentes en cantidades de hasta un 40 % del peso total de la masa polimerizable, es decir, el 1,3-butadieno más cualquier monómero copolimerizable, más cualquier material extraño como antes se ha indicado. Podrá apreciarse que los compuestos copolimerizables no han de ser considerados como disolventes, puesto que los mismos sufren una polimerización y son generadores de calor, en lugar de sustraer calor como lo haría un simple diluyente.

Los catalizadores a base de litio pueden ser cualquier compuesto en los que uno o más átomos de litio estén combinados con un componente hidrocarbonado que contiene hasta 40 átomos de carbono, con preferencia has-



- ta 20 átomos de carbono, tales como los hidrocarburo-litios del orden de los alquil-litios, aril-litios, aralquil-litios, aril-litios y similares. Ejemplos de tales hidrocarburo-litios son los preferidos n-alquil-litios,
5. tales como metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, propil-litio, n-hexil-litio, n-dodecil-litio y n-octadecil-litio. Ejemplos de otros hidrocarburo-litios son isopropil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, naftil-litio, 4-butilfenil-litio, p-tolil-litio, 4-fenil-
10. -litio, ciclohexil-litio, 4-butilciclohexil-litio, 4-ciclohexilbutil-litio, dilitio-metano, 1,4-dilitio-butano, 1,10-dilitio-decano, 1,20-dilitio-eicosano, 1,4-dilitio-ciclohexano, 1,4-dilitio-2-buteno, 1,8-dilitio-3-decano, 1,4-dilitio-benceno, 1,4-dilitio-naftaleno, 1,2-dilitio-
15. -1,2-difeniletano, 9,10-dilitio-9,10-dihidroantraceno, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,3,5-trilitio-pentano, 1,4,15-trilitio-eicosano, 1,3,5-trilitio-ciclohexano, 1,2,5-trilitio-naftaleno, 1,3,5-trilitio-antraceno, 1,3,5,8-tetralitio-decano, 1,5,10,20-tetralitio-eicosano, 1,2,3,
20. 5-tetralitio-ciclohexano, 1,2,3,5-tetralitio-4-hexilantraceno y similares. También pueden emplearse los aductos complejos formados por la reacción de litio metálico con compuestos aromáticos polinucleares, tales como naftaleno, antraceno, criseno, bifenilo, varios naftalenos
25. alquilados y similares. Dichos catalizadores se emplearan normalmente en cantidades suficientes para proporcionar de 0,1 a 3 milimoles de litio por 100 gramos de butadieno de la carga. (Un milimol de litio se toma como 0,001 átomos-gramo de litio activo, es decir, litio en un estado
30. suficientemente reducido para desplazar al hidrógeno del



agua, excluyendo los haluros de litio y otras sales que pueden estar presentes en la preparación del catalizador). Podrá entenderse que las cantidades citadas de catalizador son del orden y superiores a las cantidades de catalizador que son consumidas por la reacción con humedad u otras impurezas en la carga de polimerización.

5. El procedimiento de esta invención se efectuará normalmente en una instalación de un tamaño sustancial, por ejemplo 68 litros o más, ya que la dificultad de controlar la reacción llega a ser aguda y la utilidad de la presente invención está relacionada en especial con tales reactores, en donde la relación de superficie disipadora de calor y/o espacio de evacuación del vapor, a la masa de los contenidos, es inadecuada para controlar la temperatura. Normalmente, se empleará un reactor cerrado dotado de una camisa de calefacción y de enfriamiento y con un agitador rotativo. También se proporcionará normalmente un condensador de reflujo en cabeza con un amplio espacio de evacuación de líquido para facilitar la disipación del calor. El 1,3-butadieno, los monómeros copolimerizables, si es que los hay, y el 1,2-dieno, se cargan, con preferencia a temperatura ambiente, tal como temperaturas inferiores en la escala de 25°C, se comienza la agitación y se añade el catalizador de litio. La mezcla se calienta entonces lentamente hasta las temperaturas de la gama de polimerización deseada, es decir, 32 a 65,5°C, a la vez que se observa cuidadosamente el desprendimiento de calor. Después de conseguir la temperatura deseada, se iniciará ya la polimerización, o se iniciará en un espacio de tiempo corto, y la temperatura del fluido de transferencia-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- cia térmica de la camisa del reactor, y la velocidad de reflujo, se ajustarán para eliminar el calor a una velocidad tal que se mantenga la temperatura de reacción dentro de los límites deseados. Hacia la última parte de la reacción, es decir, hacia un punto de conversión del 50 % aproximadamente, la temperatura se elevará a pesar de los grandes esfuerzos para enfriar el reactor, pero debido a la presencia del 1,2-butadieno, esta elevación de la temperatura es auto-limitativa, y la temperatura puede mantenerse por debajo de un punto máximo moderado, es decir, no superior a 121°C. Una vez que el punto máximo ha amainado, y la polimerización ha sido realizada en la forma deseada, se ventila cualquier exceso de monómeros y se recupera el polímero. Esto puede realizarse por medios puramente mecánicos o disolviendo el producto en un disolvente para separarlo del reactor. Podrá apreciarse que el disolvente a emplear en esta etapa no tiene porque ser de una pureza especialmente elevada, puesto que ya se ha completado la reacción de polimerización, con la cual podría interferir introduciendo impurezas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Teniendo en cuenta la anterior descripción general, se suministran a continuación ejemplos detallados de la práctica de esta invención. Todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se especifique otra cosa.
- 25.

El 1,3-butadieno empleado en los ejemplos, tiene las siguientes especificaciones.



	<u>1,3-butadieno</u>	<u>%</u>
	Metano	0,006
	Etano	0,0001
	Propileno	0,077
5.	Propadieno	0,0039
	n-Butano	0,0058
	Buteno-1	0,7618
	<u>trans-Buteno-2</u>	0,1241
	<u>cis-Buteno-2</u>	0,0213
10.	Metil-acetileno	<0,0020
	1,3-Butadieno	99,0000

EJEMPLO I

	1,3-Butadieno	22,6 kg.
	1,2-Butadieno técnico [⊗]	114 gramos
15.	Solución de n-butil-litio (en hexano; contiene 0,01 g de litio enlazado a carbono por ml)	161 ml.

⊗ Calidad técnica conteniendo
 1,2-butadieno 26,7 %
 alfa-acetilenos 0,8 %
 butenos resto

20. La receta anterior proporciona 1.350 partes en peso de 1,2-butadieno por millón de partes en peso de 1,3-butadieno y 0,00514 g de litio activo por 100 g de 1,3-butadieno.

25. Para este experimento se proporciona un autoclave de 90 litros equipado con un agitador rotativo, una camisa de transferencia térmica y un condensador de reflujo de cabeza. Se proporciona una válvula en la línea entre el condensador y el reactor con el fin de restringir la velocidad de eliminación del vapor según se desee.

30.

401533

- 11 -



- También se proporciona una ventana de observación en la parte superior del reactor y se conecta un bombo presurizado para inyectar isopropanol en el autoclave en el caso de que no se desee el control de la reacción, o para terminar la reacción una vez completada esta última. El reactor se ajusta a 24°C, se evacua y se purga una vez con vapor de 1,3-butadieno, después de lo cual se cargan el 1,3-butadieno y el 1,2-butadieno de la receta anterior y se inicia la agitación continuándose durante todo el experimento. Se extrae una pequeña muestra del contenido del reactor y se valora con butil-litio para determinar el consumo de butil-litio por las impurezas de la carga y se añade al reactor una cantidad correspondiente de solución de butil-litio (no incluida en la receta anterior) para neutralizar las impurezas de la carga. Se pone en marcha la circulación en la camisa y en el condensador y la temperatura se eleva a 27°C, en cuyo momento se inyecta el butil-litio de la receta. La reacción se inicia en un espacio de tiempo corto y la circulación en la camisa y condensador se regula para mantener la temperatura en o por debajo de 38°C hasta que un análisis periódico demuestra una conversión del 48 %. El contenido del reactor se observa de vez en cuando a través de la ventana para comprobar las anomalías peligrosas.
5. También se proporciona una ventana de observación en la parte superior del reactor y se conecta un bombo presurizado para inyectar isopropanol en el autoclave en el caso de que no se desee el control de la reacción, o para terminar la reacción una vez completada esta última. El reactor se ajusta a 24°C, se evacua y se purga una vez con vapor de 1,3-butadieno, después de lo cual se cargan el 1,3-butadieno y el 1,2-butadieno de la receta anterior y se inicia la agitación continuándose durante todo el experimento. Se extrae una pequeña muestra del contenido del reactor y se valora con butil-litio para determinar el consumo de butil-litio por las impurezas de la carga y se añade al reactor una cantidad correspondiente de solución de butil-litio (no incluida en la receta anterior) para neutralizar las impurezas de la carga. Se pone en marcha la circulación en la camisa y en el condensador y la temperatura se eleva a 27°C, en cuyo momento se inyecta el butil-litio de la receta. La reacción se inicia en un espacio de tiempo corto y la circulación en la camisa y condensador se regula para mantener la temperatura en o por debajo de 38°C hasta que un análisis periódico demuestra una conversión del 48 %. El contenido del reactor se observa de vez en cuando a través de la ventana para comprobar las anomalías peligrosas.
10. También se proporciona una ventana de observación en la parte superior del reactor y se conecta un bombo presurizado para inyectar isopropanol en el autoclave en el caso de que no se desee el control de la reacción, o para terminar la reacción una vez completada esta última. El reactor se ajusta a 24°C, se evacua y se purga una vez con vapor de 1,3-butadieno, después de lo cual se cargan el 1,3-butadieno y el 1,2-butadieno de la receta anterior y se inicia la agitación continuándose durante todo el experimento. Se extrae una pequeña muestra del contenido del reactor y se valora con butil-litio para determinar el consumo de butil-litio por las impurezas de la carga y se añade al reactor una cantidad correspondiente de solución de butil-litio (no incluida en la receta anterior) para neutralizar las impurezas de la carga. Se pone en marcha la circulación en la camisa y en el condensador y la temperatura se eleva a 27°C, en cuyo momento se inyecta el butil-litio de la receta. La reacción se inicia en un espacio de tiempo corto y la circulación en la camisa y condensador se regula para mantener la temperatura en o por debajo de 38°C hasta que un análisis periódico demuestra una conversión del 48 %. El contenido del reactor se observa de vez en cuando a través de la ventana para comprobar las anomalías peligrosas.
15. Aproximadamente en este momento, la válvula de la línea que se dirige al condensador se cierra parcialmente, con lo cual se restringe la eliminación del calor, con el fin de demostrar, de un modo enfático, la eficacia del 1,2-butadieno como agente controlador de la reacción. Tiene lugar una elevación de temperatura, pero alcanzando
20. Aproximadamente en este momento, la válvula de la línea que se dirige al condensador se cierra parcialmente, con lo cual se restringe la eliminación del calor, con el fin de demostrar, de un modo enfático, la eficacia del 1,2-butadieno como agente controlador de la reacción. Tiene lugar una elevación de temperatura, pero alcanzando
25. Aproximadamente en este momento, la válvula de la línea que se dirige al condensador se cierra parcialmente, con lo cual se restringe la eliminación del calor, con el fin de demostrar, de un modo enfático, la eficacia del 1,2-butadieno como agente controlador de la reacción. Tiene lugar una elevación de temperatura, pero alcanzando
30. Aproximadamente en este momento, la válvula de la línea que se dirige al condensador se cierra parcialmente, con lo cual se restringe la eliminación del calor, con el fin de demostrar, de un modo enfático, la eficacia del 1,2-butadieno como agente controlador de la reacción. Tiene lugar una elevación de temperatura, pero alcanzando

401533

- 12 -



un punto máximo de 115°C en lugar de continuar hasta temperaturas mucho más elevadas en las cuales el polímero se degradaría. Después de amainar el golpe de subida de temperatura, se inyecta el isopropanol para detener la reacción, se cargan 22,5 kg de hexano y se continúa la agitación para formar un cemento fluible. A continuación, se ventila el butadieno sin reaccionar y se evacua el cemento del reactor. A partir del cemento, se obtiene un rendimiento de 18 kg de polibutadieno (VSD = 1,90, ningún gel). Los resultados observados en este experimento, son los siguientes:

Tiempo horas:min.	Temp. °C	Presión (kg/cm ² relativos)	Conversión (%)	Observaciones
0:05	26,7		0,0	Catalizador inyectado
0:35	32,2	2,8	7,9	-
1:05	40,0	3,5	27,9	-
1:25	42,0	3,3	48,4	-
1:45	51,5	4,9	-	Reacción en el punto crítico: comienza la subida de temperatura
1:50	85,0	4,5	-	-
1:55	115	-	-	-
2:30	49,0	-	-	Butadieno sin reaccionar inyectado: carga dos 26,5 kg de hexano para formar el cemento de polímero para su separación

401533 - 13 -



EJEMPLO II

1,3-Butadieno 23,6 kg.

Solución de n-butil-litio
(en hexano, contiene 0,01 g
de litio enlazado a carbono
por ml) 193 ml.

5. La receta anterior proporciona 0,0082 g de litio activo por 100 g de 1,3-butadieno. No se emplea 1,2-butadieno, siendo la finalidad demostrar el caracter incontrolable de la reacción.

10. Se utiliza la misma instalación del ejemplo I, el reactor se ajusta a 10°C, se evacua y se purga con vapor de 1,3-butadieno, después de lo cual se carga el 1,3-butadieno de la receta y se inicia la agitación, continuándose durante todo el experimento. El contenido se valora y las impurezas se neutralizan como en el ejemplo I.

15. La temperatura se eleva a 35°C y se inyecta la solución de butil-litio. La masa de reacción se observa cuidadosamente a través de la ventana del reactor. Al término de dos horas aproximadamente, se observa la formación en la masa de manchas rojas, una indicación de un severo sobrecalentamiento local, y se activa la bomba de isopropanol para detener la reacción. Se inyectan 36 kg de ciclohexano y la temperatura se eleva a 66°C para fluidificar la masa, la cual se hace caer entonces del reactor, para su recuperación. El producto contiene fuertes cantidades de gel y polímero degradado.

20.

25.

EJEMPLO III

1,3-butadieno 23,6 kg.

1,2-butadieno técnico
(26,7 %, como en el
ejemplo I) 227 gramos

30. Solución de n-butil-litio (en hexano, contiene 0,01 g de litio enlazado a carbono por ml) 89 ml.



La receta anterior proporciona 2.560 partes en peso de 1,2-butadieno por millón de partes en peso de 1,3-butadieno y 0,0038 g de litio activo por 100 g de 1,3-butadieno.

5. Se emplea la instalación del ejemplo I y el reactor se purga, se carga con el 1,3-butadieno y 1,2-butadieno de la receta, se valora y se neutraliza en la forma indicada en dicho ejemplo. La temperatura se establece en 38°C. Al final de 4 horas aproximadamente, el análisis indica una conversión del 47 % y la temperatura se eleva a 49°C. La reacción alcanza el punto máximo en 60°C, después de lo cual se ventilan los monómeros. A continuación se cargan 36,3 kg de ciclohexanona y se continúa la agitación para formar un cemento fluible. El cual se hace caer del reactor para su recuperación. El polímero recuperado tiene un valor ML_4 Mooney de 50. Los resultados obtenidos en este ejemplo son los siguientes:

Tiempo horas:min.	Temperatura °C	Presión (kg/cm ² relativos)	Conver- sión (%)	Observa- ciones
0:00	38	3,5	0	Cataliza dor in- yectado
1:00			8,6	
2:35	46	4,9	15,0	
3:45			47,53	
4:15	60	7,0		
4:35				Monómeros ventilados

- El polímero tiene una VSD de 2,19 un valor Mooney ML_4 de 50 y un análisis por infra-rojos de 33,9 % de cis-1,4, 53,4 % de trans-1,4 y 12 % de estructura 1,2.

401533 - 15 -



El polibutadieno preparado en la forma anteriormente descrita es evaluado contra un polibutadieno comercial polimerizado en un sistema disolvente, en presencia de un catalizador de litio. Ambos polibutadienos se combinan de acuerdo con una receta para neumático, y se ensaya como se indica en la tabla I. Los curados se realizan a 149°C durante los periodos de tiempo indicados en la tabla I. A continuación se indican los resultados de estos ensayos. Podrá observarse que el polímero de este ejemplo es practicamente igual al polímero convencional, a pesar del sistema no disolvente en el cual se prepara.

T A B L A I

Ensayo	Control	Producto de este ejemplo
<u>Mooney ML-4 100°C</u>	57,5	58,5
<u>Chamuscado Mooney 130°C, aprox.</u>		
T ₁	22	17
T ₁₀	404	40
V _n	22,5	23,0
<u>Extrusión rápida Cepar, 99°C aprox.</u>		
Relación W/L, %	64,5	53,2
<u>Extrusión con boquilla Garvey</u>		
Temp. de extrusión, °C	115,6°C	245
Indice de hinchamiento (g/cm)	0,867	0,692
Velocidad de extrusión (g/min)	93	86
Apariencia (escala subjetiva, 1-16)	16	16
<u>Propiedades Deformación-Carga sin envejecer</u>		
<u>Módulo al 300 %, kg/cm²</u>		
Curado 15'	N/C	N/C
Curado 23'	57,7	63,0
Curado 30'	64,7	66,5

201533



Ensayo	Control	Producto de este ejemplo
<u>Resistencia a la tracción, kg/cm²</u>		
Curado 15'	N/C	N/C
Curado 23'	162,9	140,0
Curado 30'	155,7	148,7
<u>Alargamiento final, %</u>		
Curado 15'	N/C	N/C
Curado 23'	570	500
Curado 30'	520	505
<u>Propiedades Deformación-Carga envejecidas, 4 Días a 100°C aprox.</u>		
<u>Módulo al 200 %, kg/cm²</u>		
Curado 15'	N/C	925
Curado 23'	78,7	82,2
Curado 30'	71,7	73,5
<u>Resistencia a la tracción, kg/cm²</u>		
Curado 15'	N/C	1550
Curado 23'	133,0	131,2
Curado 30'	119,0	133,0
<u>Alargamiento, %</u>		
Curado 15'	N/C	320
Curado 23'	260	260
Curado 30'	260	260
<u>Desgarro en anillo caliente, Curado de 23 minutos</u>		
kg/cm ² ; 100°C aprox.	261	319
kg/cm ² ; 135°C aprox.	240	265
<u>Flexómetro Firestone, Curado de 35 minutos</u>		
Deflexión, %	20	20
Temperatura de ensayo, °C	149	154
<u>Dureza, Curado de 35 minutos</u>		
Shore A	24°C aprox. 60	58
	100°C aprox. 49	51
<u>Índice de Módulo de Young, 700 kg/cm² aprox. °C</u>		
<u>Curado 35 minutos</u>	<-70	-70
<u>Ensayo de Protección contra la humedad de Londres, Curado de 35 minutos</u>		
Lectura media de la escala	35,0	36,0
Índice	80	82

401533

- 17 -



- Similarmente, se fabrican dos cubiertas con bandas de rodadura producidas a partir de cada una de las recetas anteriores, y se someten a los ensayos de conducción. Los ensayos se terminan después de recorrer 21.600 km, debido a la rotura de la pared lateral del neumático que tiene una banda de rodadura del polibutadieno comercial. Al término del ensayo, las graduaciones del desgaste para el polibutadieno comercial y para el polibutadieno de este ejemplo, son de 100 y 89 respectivamente.

EJEMPLO IV

- | | | |
|-----|--|-----------|
| | 1,3-Butadieno | 23,6 kg. |
| | 1,2-butadieno técnico
(29,5 % 1,2-butadieno) | 40 gramos |
| 15. | Solución de n-butil-litio
(en hexano; contiene 0,01 g de litio enlazado a carbono por ml) | 148 ml. |

La receta anterior proporciona 500 partes en peso de 1,2-butadieno por millón de partes de 1,3-butadieno y 0,0063 g de litio activo por 100 g de 1,3-butadieno.

- Se emplean el procedimiento e instalación del ejemplo I, hasta la neutralización de las impurezas. La temperatura se ajusta a 31°C y se inyecta el butil-litio. La reacción avanza de una forma totalmente desigual durante 6 horas aproximadamente. En este momento se inicia una subida de temperatura. Sin embargo, enfriando y ventilando es posible limitar la temperatura máxima a 49°C. El polímero se disuelve y se recupera en la forma descrita en los ejemplos anteriores, proporcionando un polímero que tiene una viscosidad Mooney NL-4 de 55. Los resultados de este ejemplo son los siguientes:

401533



Tiempo hora:min.	Temperatura °C	Presión (kg/cm ² relativos)	Conver- sión %	Observa- ciones
0:00	30,6	2,94	-	Catalizador inyectado
1:00	30,6	2,80	8,27	
1:30	30,6	3,22	10,6	
2:30	32,2	2,80	15,0	
2:50	37,3	3,50	-	
3:30	34,4	2,80	26,6	
4:15		-	33,0	
4:45	42,0	4,20	-	
5:20	43,0	-	49,0	
6:00	49,0			
6:35	49,0	-	-	Monómero ventilado

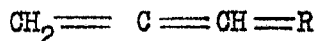
- A partir de la anterior descripción general y de los ejemplos específicos detallados, será evidente que esta invención proporciona un proceso nuevo y fácilmente controlable para la polimerización en masa de butadieno, en instalaciones de gran escala, a elevadas temperaturas. El procedimiento evita las complicaciones implicadas en el empleo de diluyentes hidrocarbonados para controlar la reacción de polimerización, y se traduce en productos que poseen una microestructura y una distribución de peso molecular que se reflejan en la liberación del flujo en frío, y en la resistencia a la tracción, resistencia al desgaste y propiedades de procesamiento uniformes en el producto polimérico.
- 5.
 - 10.



NOTA 401533

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. Ser. 132.189 de 7 de abril de 1.971, acogiéndose por lo tanto
10. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE 1,3-BUTADIENO; caracterizándose
15. por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la producción de polímeros de 1,3-butadieno, caracterizado porque comprende polimerizar una carga de polimerización consistente esencialmente en 60-100 % en peso de 1,3-butadieno, 40-0 % en peso
20. de compuestos copolimerizables con 1,3-butadieno y 0,10 % en peso de hidrocarburos inertes junto con 200-3.000 partes en peso por millón de partes en peso de 1,3-butadieno de un 1,2-dieno de fórmula:



25. en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, en un reactor de una capacidad de 68 litros como mínimo, en presencia de un catalizador a base de litio, a temperaturas iniciales del orden de 27 a 66°C, manteniéndose las temperaturas en esta gama





hasta que el incremento de la viscosidad hace imposible la eliminación del calor lo suficientemente rápido, dejándose subir la temperatura a continuación; pero debido a la presencia del 1,2-dieno la subida de temperatura no es superior a un punto máximo de 204°C, aproximadamente.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 1,2-dieno es 1,2-butadieno.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el 1,2-butadieno está presente en una cantidad de 500 a 2.000 partes en peso por millón de partes en peso de 1,3-butadieno.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como compuesto copolimerizable está presente estireno.

15.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador a base de litio es butil-litio.

20.

6.- Procedimiento para la producción de polímeros de 1,3-butadieno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 JUL. 1974

THE FIRESTONE TIRE &
RUBBER COMPANY.

25.

J. GOMEZ ACEBO Y ROJAS
Sr. Sr. Firmados L. Gasta Fernández

