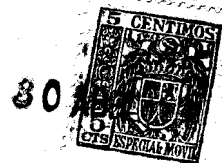


228249

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case P.11824/12106/12185.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de polímeros
"sintéticos".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, domiciliada en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

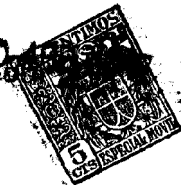
Este invento se refiere a polimeros sintéticos.

El objeto de este invento es proporcionar un sistema nuevo y altamente reactivo para polimerizar compuestos que tengan un enlace dienico conjugado. Como se observará más adelante, los polímeros sintéticos preparados utilizando el sistema de polimerización a que este invento se refiere, pueden diferir en alto grado en sus propiedades, según los ingredientes y condiciones empleados para la polimerización.

10. De acuerdo con este invento, por lo menos un



- compuesto que tenga un enlace diénico conjugado, si se desea en presencia de otro compuesto hidrocarburado copolimerizable, se pone en contacto con un medio que contenga un material obtenido haciendo reaccionar entre sí (a) por lo menos un alkilo, alkenilo, alkinilo, arilo o aralkilo de un metal de "no transición" de los grupos 1, 2 o 3 del sistema periódico de elementos, en el que uno o más pero no todos los grupos alkilo, alkenilo, alkinilo, arilo o aralkilo, pueden sustituirse por hidrógeno o átomos halógenos, con (b) por lo menos un haluro covalente más elevado de molibdeno o tungsteno, o de un metal de los sub-grupos de los grupos 4 y 5 del sistema periódico de elementos. Entre los compuestos de metales de no-transición citados, figuran los compuestos complejos obtenidos de los compuestos mencionados de los metales del grupo 1 y de los compuestos indicados de los metales del grupo 3.
- Los metales de no-transición que pueden usarse en el procedimiento de este invento son, por ejemplo, aluminio, berilo, zinc, magnesio, litio y sodio. Se prefiere que los compuestos organo-metálicos de los mencionados metales de no-transición que se utilicen, sean aquellos en los que el metal está unido solamente a los grupos alkilo, dado que estos compuestos son especialmente reactivos. Los grupos alkilo muy adecuados son los que no tienen más de 5 átomos de carbono, o sea metilo, etilo y los propilos, butilos y amilos. Los alkilos metálicos que pueden citarse específicamente a causa de su facilidad de producción y su reactividad, son: litio-butilo, sodio-amilo, zinc-dibutilo,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 35.
- 40.



aluminio-trimetilo, aluminio-trietilo y litio-aluminio-tetraetilo. Por las razones de facilidad de producción y reactividad se prefiere emplear los aluminio-trialkilos.

- Los haluros metálicos apropiados para usarse
- 45: en el procedimiento de este invento son: tetrafluoruro, tetracloruro y tetrabromuro de titanio; tetracloruro de circonio, tetracloruro de vanadio, pentacloruro de niobio, pentacloruro de tantalio, pentacloruro de molibdeno y hexacloruro de tungsteno. Un método muy
50. satisfactorio para la aplicación práctica del procedimiento de este invento, es disolver uno de dichos compuestos organo-metálicos, o de los mencionados haluros de metales de transición, en un disolvente inerte tal como éter de petróleo, añadir a esta solución una
55. solución del otro componente, o sea, de uno de dichos haluros o compuestos organo-metálicos, respectivamente, después de lo cual el compuesto organo metálico reacciona con el haluro metálico, corrientemente con la formación de un sedimento en el líquido inerte, y añadir
60. luego, con agitación, el compuesto que tiene un enlace diénico. Este método de proceder se aplica de modo especialmente fácil, cuando el haluro metálico es el tetracloruro de titanio o de vanadio, ya que estos cuerpos son líquidos, y se mezclan fácilmente con la
65. solución de compuesto organo-metálico. Si uno de los compuestos empleados para formar un sistema de polimerización es insoluble en disolventes inertes, debe molerse, por ejemplo en un molino de bolas, con una solución del otro. Son ejemplos de esos compuestos insolubles el
70. tetracloruro de circonio y el pentacloruro de

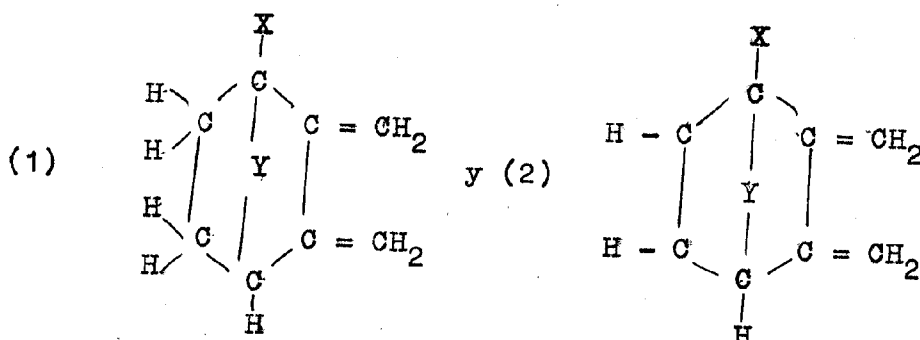


molibdeno. Se observará que es necesario aplicar el procedimiento de este invento en ausencia de oxígeno y de agua, a causa de la gran reactividad de los compuestos organo-metálicos con el oxígeno y con el agua. El procedimiento se aplica muy satisfactoriamente en una atmósfera de nitrógeno seco.

75.

Este invento resulta especialmente adecuado para polimerizar butadieno, isopreno, cloropreno, y los compuestos descritos en la solicitud inglesa pendiente nº 8.124/55, que tienen la fórmula

80.



85.

90.

en las que X se escoge del grupo formado por H y CH₃, e Y se elige del grupo constituido por -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O- y -CO-O, en el caso de compuestos que tengan la fórmula (1) y del grupo integrado por -CH₂-, -CH₂-CH₂-, y -O- en el caso de compuestos que tengan la fórmula (2).

95.

Se ha comprobado que la reacción de este invento se realiza más fácilmente cuando el compuesto polimerizado contiene carbono e hidrógeno solamente.

Los productos de polimerización a que este invento se refiere, ofrecen una gran variedad de acoplamientos de residuos monómeros y pueden presentar



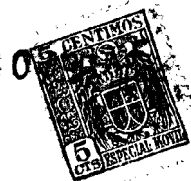
100. una simetría molecular superior a la de los polímeros diénicos anteriores. Los productos de este invento, para sus características principales, no dependen solamente del monomero o combinación de monomeros polimerizados y del peso molecular de los polímeros formados, sino que
105. dependen tambien en alto grado de la proporción en que los monomeros diénicos se polimerizan a través de sus carbonos, 1, 2 (ó 3,4) o sus carbonos 1,4 y, en el último caso, tanto si los dobles enlaces cis o trans permanecen en la cadena polimérica. Así, si el monomero se polimeriza
110. predominantemente a través de los carbonos 1,4, dejando dobles enlaces trans, el polímero obtenido es normalmente cristalino, pero si ninguna de las formas del residuo monomérico predomina en el polímero, éste es un material amorfo y mucilaginoso, o un material blando con cierta
115. tendencia a formar cristales. Se ha observado que cuando el vanadio es el metal de transición empleado en el procedimiento de este invento, existe una tendencia especial a formar polímeros cristalinos en los que predominan los residuos monómeros 1,4 trans, por ejemplo
120. cuando el monómero es el butadieno o isopreno. Se ha comprobado tambien que, en general, se obtienen los mejores rendimientos de polimero cuando la relación entre el compuesto de metal de no-transición y el haluro de metal de transición que se emplean, se aproxima a 1 : 1.
125. Así, cuando se emplean trialkilos de aluminio y tetrahaluro de titanio para polimerizar butadieno aproximadamente a la temperatura y presión del ambiente, esta relación, con preferencia es de 3 : 1 a 1:1,5. Cuando se emplean trialkilos de aluminio y tetracloruro de



130. vanadio para polimerizar butadieno a la temperatura y presión del ambiente, para dar buenos rendimientos de polímero pueden emplearse relaciones mayores de reactivos. En general, se ha comprobado también que los productos cristalinos de este invento, obtenidos a la temperatura y presión del ambiente tienen pesos moleculares muy elevados, y que los productos mucilaginosos preparados en estas condiciones, tienden a ser pegajosos.
135. Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.

140. EJEMPLO 1 -

- Se disolvieron 3,84 g. de tetracloruro de vanadio en 220 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) en un matraz de un litro de fondo esférico, que previamente se había llenado de nitrógeno seco. A esta solución se le añadieron gota a gota y con agitación, 3,42 g. de aluminio trietilo disueltos en 22,5 g. de metil-ciclo-hexano. Se insufló gas butadieno durante un periodo de 2,5 horas sobre la superficie de la mezcla resultante, sometida a agitación.
145. El ritmo de suministro fue tal que se introdujeron 0,323 m³ de butadieno durante este periodo en el interior del frasco, en el cual la presión se conservó prácticamente igual a la atmosférica, y, para conseguirlo fue preciso permitir que escaparan del recipiente 0,002 m³ de gas.
150. La reacción se interrumpió mezclando 200 ml. de metanol con el material del matraz. Se formó un coagulo que se separó del líquido del matraz, por filtración, y que se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol
- 155.



160. y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 25 g. de un material polímero.

EJEMPLO 2 -

165. En un frasco previamente lleno de nitrógeno seco, se disolvieron 10 g. de tetracloruro de titanio en 200 g. de metil-ciclohexano. Se añadieron 6 g. de aluminio-trietilo disueltos en 200 g. de metil-ciclohexano. A la mezcla resultante, agitada, se le añadieron, durante un periodo de 1,5 horas, 250 g. de 2,3-dimetileno-bi-ciclo-(2:2:1)-heptano. Se produjo una reacción exotérmica, conformación de polímero. La reacción se interrumpió por la adición de metanol. Se añadió agua, con agitación, y se dejó que se separasen dos capas. A la capa orgánica se le añadió 1 g. de hidroquinona y luego se evaporó a sequedad. Se obtuvo un polímero impuro, gomoso.
- 170.
175. En un matraz de 1 litro y fondo esférico, previamente lleno de nitrógeno seco se disolvieron las cantidades de tetracloruro de vanadio indicadas en la Tabla 1, en 220 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.). A esta solución se añadió gota a gota y con agitación, aluminio-trietilo en las cantidades indicadas en la misma Tabla, en forma de una solución al 14,4% peso/peso en metilciclohexano. Se formó un precipitado que primitivamente era marrón oscuro y finalmente se transformó en morado oscuro. Se hizo pasar butadieno gaseoso sobre la superficie de la solución agitada, aproximadamente en la cantidad de 20 a 30 litros/hora. Después de 15 minutos, empezó a formarse un polímero granular y la temperatura ascendió a 31° C. Después de hacer pasar butadieno durante 2,5 horas, se interrumpió
- 180.
- 185.
190. la reacción por la adición de 200 ml. de metanol,



- transformándose el polímero en blanco. El polímero se separó por filtración y se lavó varias veces con metanol, ácido clorhídrico en solución metanólica diluida y, finalmente con metanol. Después de secar, se obtuvo un
195. polímero sólido de butadieno, que examinado con rayos X, demostró ser perfectamente cristalino. El punto de fusión del cristalino, determinado empleando un microscopio polarizador, en caliente, se comprobó que era de 130-135° C. El examen con rayos infra-rojos del
200. polímero demostró que éste era en gran parte 1:4 trans como se indica a continuación

T A B L A I

Ejemplo.	AlEt ₃		VCl ₄		Temp. ° C.	Peso de poli- butadie- no, gramos.	Examen luz infra-rojo.		
	gramos	mols.	gramos	mols.			% 1:2 políme- ro.	% 1:4 políme- ro trans	% 1:4 políme- ro cis
3	6.84	0.06	7.71	0.04	Ambien- te	15.2	2.7	97.3	No se encontró
4	6.84	0.06	7.71	0.04	"	12.8	2.3	97.7	
5	6.84	0.06	7.71	0.04	57° C.	54.0	3.8	96.2	
6	4.56	0.04	7.71	0.04	Ambien- te	18.0	4.5	95.5	
7	3.65	0.032	7.71	0.04	"	5.6	5.6	94.4	
8	3.42	0.03	8.68	0.045	"	18.5	6.0	94.0	
9	3.42	0.03	8.68	0.045	"	12.5	4.3	95.7	
10	11.4	0.10	3.86	0.02	"	36.0	3.5	96.5	
11	1.71	0.015	1.93	0.01	"	12.0	3.6	96.4	

EJEMPLO 12 -

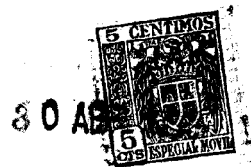
220. En un matraz de fondo esférico, previamente lleno de nitrógeno seco, se suspendieron 3,0 g. (0.02 mols)



- de litio-aluminio-tetraetilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C). A esta solución se le añadieron .con agitación, 17,1 g. (0.09 mols. de cloruro de titanio en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C.). Se formó una suspensión fina, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo, volvió a dispersarse en éter de petróleo y, mientras esta suspensión se agitaba, se insufló butadieno gaseoso sobre su superficie, durante 75 minutos. Se absorbieron 71,28 g. (1,32 mols.) de butadieno. La reacción se interrumpió añadiendo 200 ml. de metanol. El medio líquido contenía, entonces, un coágulo de polímero que se separó por filtración y se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 42,2 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infra-roja indicó que el 6% del butadieno había polimerizado a través de los carbonos 1:2 ; el 67% había polimerizado por adición 1:4 dejando dobles enlaces trans, y el 27%, por adición 1:4 , dejando enlaces dobles cis.
225. de litio-aluminio-tetraetilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C). A esta solución se le añadieron .con agitación, 17,1 g. (0.09 mols. de cloruro de titanio en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C.). Se formó una suspensión fina, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo, volvió a dispersarse en éter de petróleo y, mientras esta suspensión se agitaba, se insufló butadieno gaseoso sobre su superficie, durante 75 minutos. Se absorbieron 71,28 g. (1,32 mols.) de butadieno. La reacción se interrumpió añadiendo 200 ml. de metanol. El medio líquido contenía, entonces, un coágulo de polímero que se separó por filtración y se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 42,2 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infra-roja indicó que el 6% del butadieno había polimerizado a través de los carbonos 1:2 ; el 67% había polimerizado por adición 1:4 dejando dobles enlaces trans, y el 27%, por adición 1:4 , dejando enlaces dobles cis.
230. de litio-aluminio-tetraetilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C). A esta solución se le añadieron .con agitación, 17,1 g. (0.09 mols. de cloruro de titanio en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C.). Se formó una suspensión fina, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo, volvió a dispersarse en éter de petróleo y, mientras esta suspensión se agitaba, se insufló butadieno gaseoso sobre su superficie, durante 75 minutos. Se absorbieron 71,28 g. (1,32 mols.) de butadieno. La reacción se interrumpió añadiendo 200 ml. de metanol. El medio líquido contenía, entonces, un coágulo de polímero que se separó por filtración y se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 42,2 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infra-roja indicó que el 6% del butadieno había polimerizado a través de los carbonos 1:2 ; el 67% había polimerizado por adición 1:4 dejando dobles enlaces trans, y el 27%, por adición 1:4 , dejando enlaces dobles cis.
235. de litio-aluminio-tetraetilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C). A esta solución se le añadieron .con agitación, 17,1 g. (0.09 mols. de cloruro de titanio en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C.). Se formó una suspensión fina, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo, volvió a dispersarse en éter de petróleo y, mientras esta suspensión se agitaba, se insufló butadieno gaseoso sobre su superficie, durante 75 minutos. Se absorbieron 71,28 g. (1,32 mols.) de butadieno. La reacción se interrumpió añadiendo 200 ml. de metanol. El medio líquido contenía, entonces, un coágulo de polímero que se separó por filtración y se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 42,2 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infra-roja indicó que el 6% del butadieno había polimerizado a través de los carbonos 1:2 ; el 67% había polimerizado por adición 1:4 dejando dobles enlaces trans, y el 27%, por adición 1:4 , dejando enlaces dobles cis.
240. de litio-aluminio-tetraetilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C). A esta solución se le añadieron .con agitación, 17,1 g. (0.09 mols. de cloruro de titanio en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 100 a 120° C.). Se formó una suspensión fina, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo, volvió a dispersarse en éter de petróleo y, mientras esta suspensión se agitaba, se insufló butadieno gaseoso sobre su superficie, durante 75 minutos. Se absorbieron 71,28 g. (1,32 mols.) de butadieno. La reacción se interrumpió añadiendo 200 ml. de metanol. El medio líquido contenía, entonces, un coágulo de polímero que se separó por filtración y se agitó con otros 200 ml. de metanol durante 4 horas, se separó por filtración, se lavó tres veces con metanol y otras tantas con agua y se secó sobre cloruro cálcico. Se obtuvieron 42,2 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infra-roja indicó que el 6% del butadieno había polimerizado a través de los carbonos 1:2 ; el 67% había polimerizado por adición 1:4 dejando dobles enlaces trans, y el 27%, por adición 1:4 , dejando enlaces dobles cis.

EJEMPLO 13 -

245. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12, con las modificaciones de preparar la suspensión catalizadora disolviendo 1,92 g. (0,03 mols.) de litio-butilo en 100 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) mezclando esta solución con
250. 3.42 g. (0.03 mols.) de aluminio-trietilo en 100 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) y



255. mezclando el producto con 7,6 g. (0,04 mols.) de tetracloruro de titanio en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.). La polimerización de butadieno en este caso se condujo a -10° C. más que a la temperatura ambiente, como en el ejemplo anterior. Se absorbieron 54 g. (1 mol.) de butadieno, y se obtuvieron 3,6 g. de polímero mucilaginoso, cuya inspección con luz infrarroja demostró que estaba constituido por un 3,7% con adición 1:2 ; un 67% con adición 1:4 y dobles enlaces trans, y 29,3% de adición 1:4 con dobles enlaces cis.

EJEMPLO 14 -

265. Se repitió el procedimiento del ejemplo 12 con la excepción de que la polimerización se llevó a cabo a -10° C. y la suspensión catalizadora se preparó mezclando 1,92 g. (0,03 mols.) de litio-butilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) con 3,42 g. (0,03 mols. de aluminio-trietilo en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) y
270. mezclando el producto obtenido con 7,72 g. (0,04 mols.) de tetracloruro de vanadio en 250 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) Durante la polimerización se absorbieron 58,3 g. (1,08 mols.) de butadieno y se obtuvieron 2,4 g. de polímero sólido que se comprobó que era cristalino y tenía un 2,2% de adición 1:2 y
275. 97,8% de adición 1:4, con dobles enlaces trans.

EJEMPLO 15 -

280. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12, preparándose en este caso la suspensión catalizadora suspendiendo 9,0 g. (0,06 mols.) de litio-aluminio-tetraetilo en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición



285. 60 a 80° C) y mezclando este con 5,79 g. (0,03 mols.) de tetracloruro de vanadio disueltos en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.). El polímero obtenido era cristalino y presentaba un 3,1% de adición 1:2 y un 96,9% de adición 1:4 con enlaces dobles trans.

EJEMPLO 16 -

290. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12, preparándose el catalizador mezclando 9,0 g. (0.06 mols.) de litio-aluminio-tetraetilo disuelto en 200 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.) con 7,6 g. (0,04 mols. de tetracloruro de titanio disueltos en 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.). Mientras se agitó la suspensión se hizo
295. pagar butadieno gaseoso sobre la suspensión, durante 2,5 horas. Se obtuvo un polímero mucilaginoso que presentaba un 15,3% de adición 1:2, un 19% de adición 1:4 con dobles enlaces cis y un 65,7% de adición 1:4 con enlaces dobles trans.
300. Los ejemplos que figuran en la Tabla II evidencian el efecto sobre el rendimiento de polibutadieno y la naturaleza de este polímero cuando se emplean aluminio-trietilo y tetracloruro de titanio para formar el sistema catalizador; la polimerización se realiza a
305. la temperatura ambiente y se varía la relación de trietilo de aluminio a tetracloruro de titanio que se emplea.

310. En estos ejemplos, el tetracloruro de titanio en la cantidad indicada, se disolvió en 240 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 40 a 60° C.) en un matraz de un litro y fondo esférico que previamente



- se habia llenado de nitrógeno seco. A esta solución, se le añadió, gota a gota, con agitación, aluminio-trietilo, en las cantidades indicadas, en forma de una
315. solución al 14,0 % peso/peso en metilciclohexano. Se formó un precipitado. Por la superficie de la solución se hizo pasar butadieno gaseoso a razón de 20-30 litros/hora. La temperatura aumentó al empezar a formarse el polímero. Después de hacer pasar butadieno durante 2,5
320. horas se interrumpió la reacción por la adición de 200 ml. de metanol. El polímero se separó por filtración, se lavó varias veces con metanol, ácido clorhídrico en solución metanólica diluida, y finalmente con metanol. Después de secar, se obtuvo un polímero sólido de butadie-
325. no. El examen con luz infrarroja demostró que los polímeros tenían la composición detallada en la Tabla II.

Los Ejemplos que figuran en la Tabla III indican los efectos del empleo de distintos alquilos de aluminio con tetracloruro de titanio en distintas

330. proporciones. Las condiciones de reacción y el método empleado para la extracción del polímero, fueron los mismos que se utilizaron en los Ejemplos de la Tabla II.

T A B L A II.

Ejemplo	AlEt 3		TiCl 4		Peso de polibutadieno gramos.	Examen con luz infra-roja			Naturaleza del producto	Naturaleza del producto a simple vista.	
	gramos	mols.	gramos	mols.		% 1:2 poli-mero.	% 1:4 polime-ro trans	% 1:4 polimero cis.			
17	11.4	0.10	1.9	0.01	Vestigios	40	56	4	Muy ligeramente cristalina.	Substancia blanca pegajosa	
18	5.7	0.05	1.9	0.01	"	42	58	no se descubrió	Muy ligeramente cristalina	Substancia amarilla clara pegajosa	
19	4.56	0.04	1.9	0.01	"	42	58	no se descubrió	Ligeramente cristalina	Substancia pegajosa	
20	6.84	0.06	3.8	0.02	14.7	37	57	6	-	Aceite viscoso pegajoso	
21	4.56	0.04	3.8	0.02	33	10	90	no se descubrió	Ligeramente cristalina	Material mucilaginoso pegajoso, color oscuro	
22	6.84	0.06	7.6	0.04	50	6	80	14	Amorfo	Material mucilaginoso amarillo	
23	6.84	0.06	7.6	0.04	54	7	78	15	Amorfo	Material mucilaginoso amarillo claro	
24	3.42	0.03	5.7	0.03	37	5	72	23	Ligeramente cristalina	Material blanco	
25	2.28	0.02	4.18	0.022	41.5	5	80	15	Amorfo	Material blanco	
26	2.28	0.02	4.56	0.024	52	4	81	15	Amorfo	blanco	
27	2.28	0.02	4.94	0.026	55	4.5	79	16.5	Amorfo	Producto mucilaginoso blanco	
28	2.28	0.02	5.32	0.028	42.7	5	78	17	Amorfo	Producto mucilaginoso blanco	
29	2.28	0.02	5.7	0.03	15	8	80	12	Acusadamente cristalina	Material blanco	
30	2.28	0.02	5.7	0.03	14	6	78	16	Ligeramente cristalina	Polvo granular blanco	
											Polvo fino blanco.

228249



T A B L A III.

Ejemplo	Alkilo de aluminio	Alkilo de aluminio		TiCl ₄		Peso de butadieno formado gramos.	Examen con luz infra-roja			Naturaleza del producto.	Naturaleza del producto a simple vista.
		Gramos	Mols.	Gramos	Mols.		% 1:2 poli-mero	% 1:4 poli-mero trans	% 1:4 poli-mero cis.		
31	Tri-n-propilo	2.81	0.018	3.8	0.02	8.7	5	69	26	Blando ligeramente cristalino	Producto mucilaginoso blanco
32	Tri-n-propilo	1.56	0.01	2.85	0.015	8.0	6	94	no se describió	Muy cristalino.	Polvo blanco
33	Tri-isopropilo	6.24	0.04	1.9	0.01	0.7	37	50	13	Amorfo	Producto blanco pegajoso.
34	Tri-isopropilo	2.96	0.019	3.8	0.02	22.5	5	70	25	Blando ligeramente cristalino.	Sólido blanco mucilaginoso
35	Tri-isopropilo	3.12	0.02	5.7	0.03	5.5	14	86	no se describió	Blando ligeramente cristalino.	Polvo blanco
36	Tri-n-butilo	1.98	0.01	3.8	0.02	11.5	10	90	no se describió	Acusadamente cristalino.	Polvo blanco.
37	Tri-n-butilo	1.98	0.01	5.7	0.03	19.5	23	74	3	Acusadamente cristalino.	Polvo blanco.
38	Tri-n-amilo	12.0	0.05	1.9	0.01	0.6	53	43	4	Blando ligeramente cristalino.	Producto viscoso pegajoso.
39	Tri-n-amilo	7.2	0.03	3.8	0.02	59.0	13	59	28	Acusadamente cristalino.	Producto amarillo pegajoso.
40	Tri-n-amilo	4.8	0.02	5.7	0.03	13.5	4	86	10	Cristalino.	Polvo blanco.



226249

370. EJEMPLO 41 -

Las condiciones de reacción y el método utilizado para extraer el polímero, descrito en los Ejemplos de la Tabla II se repitieron empleando 3,42 g. (0,03 mols.) de aluminio-trietilo como compuesto de metal de no-transición, 7,4 g. (0,02 mols.) de tetrabromuro de titanio como haluro de metal de transición, y butadieno como monómero. Se obtuvieron 57 g. de un polibutadieno mucilaginoso que examinado con luz infrarroja acusó un 10% en peso de butadieno polimerizado a través de los carbonos 1:2 y un 70% en peso polimerizado a través de los carbonos 1:4, dejando dobles enlaces trans y un 20% en peso polimerizado a través de los carbonos 1:4 dejando dobles enlaces cis.

380.

EJEMPLO 42 -

En un molino de bolas de acero previamente purgado, con nitrógeno seco, se colocaron 4,66 g. (0,02 mols.) de $ZrCl_4$ anhidro. Se añadió lentamente una solución de 2,20 g. (0,02 mols.) de $AlEt_3$ en 40 ml. de metilciclohexano, seguidos por 150 ml. de éter de petróleo seco (punto de ebullición 60 a 80° C.). La mezcla se molió en el molino citado durante 63 horas y la suspensión fina resultante se trasladó a una vasija de polimerización de 1 litro. Se hizo pasar butadieno gaseoso sobre la superficie de la suspensión agitada, durante 3 horas. La reacción se interrumpió por la adición de 15 ml. de metanol, seguido por 100 ml. de ácido clorhídrico normal. La capa de éter de petróleo que contenía una pequeña cantidad de precipitado, se lavó con agua y se redujo a pequeño volumen por evaporación del disolvente. Se añadieron 200 ml. de metanol y el precipitado se separó por filtración, se

390.

395.



30 ABR 1952

400. lavó y secó. Se obtuvo 1,0 g. de polímero. El examen con luz infrarroja, demostró que contenía 28% de adición 1:2 ; 46% de adición 1:4 dejando enlaces dobles trans, y 26% de adición 1:4 dejando dobles enlaces cis.

EJEMPLO 43 -

405. El método para preparar el sistema de polimerización, las condiciones de ésta y el método para extraer el polímero que se describieron en el ejemplo 42, se repitieron empleando 8,25 g. (0,03 mols. de pentacloruro de molibdeno, como haluro de metal de transición, 2,28 g. (0,02 mols.) de aluminio-trietilo como compuesto de metal de no-transición, y se hizo pasar butadieno, como monómero, durante 2 horas. Se aislaron 5 g. de un polvo gris ligero.

EJEMPLO 44 -

415. Se alimentaron 5,12 g. (0,08 mols.) de litio-butilo disueltos en 75 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.) lentamente y de modo simultáneo con 3,8 g. (0,02 mols.) de tetracloruro de titanio disueltos en 75 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.) en un matraz de 1 litro y fondo esférico, que se agitaba y previamente se había llenado con nitrógeno seco. Se formó un precipitado de color oscuro. Por la superficie de la solución se hizo pasar butadieno gaseoso durante 2 horas a razón de 20 a 30 litros/hora. Se produjo polímero
420. y se extrajo por el método descrito para los Ejemplos de la Tabla II. El rendimiento fué 1,5 g. de un polímero mucilaginoso.

EJEMPLO 45 -

Se disolvieron 1,93 g. de tetracloruro de vanadio

228249 30 ABR



- 17 -

430. (0,01 mols.) en 300 ml. de éter de petróleo secado con sodio (punto de ebullición 60 a 80° C.) contenidos en un frasco de 1 litro y 4 bocas, provisto de agitador y condensador de reflujo y del cual se había desplazado todo el aire por una corriente continuada de nitrógeno
435. seco. En 20 minutos, se añadieron 0,04 mols. de aluminio-trietilo disuelto en 38,3 ml. de metilciclohexano. La suspensión catalizadora agitada se calentó a 60° C.; durante 30 minutos se añadieron 25 ml. (0,25 mols. de isopreno, y el contenido del frasco se conservó con un reflujo
440. suave y con agitación durante otras 2 horas. La reacción se terminó por la adición de 15 ml. de metanol seguidos por 100 ml. de ácido clorhídrico normal. El polímero sólido que se separó se lavó perfectamente con ácido clorhídrico diluido, agua y metanol.
445. Se obtuvieron 1,4 g. de producto cuyo examen con luz infrarroja evidenció que estaba constituido principalmente por 1:4 poliisopreno trans con un diagrama de difracción por rayos X idéntico al de la forma β de la gutapercha.
450. Se observó la presencia de una pequeña cantidad de residuos monoméricos, con enlace 3:4 pero no se descubrieron residuos ^{cis} con enlace 1:4 o 1:2.

EJEMPLO 46 -

455. La suspensión catalizadora se preparó como en el Ejemplo 45, con 0,03 mols. de aluminio-trietilo-disuelto en 32,0 ml. de metilciclohexano y 3,86 g. de tetracloruro de vanadio (0,02 mols.) disueltos en 300 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.) secado con sodio.



460. De 25 ml. de isopreno (0,25 mols.) se obtuvieron 1,9 g. de polímero constituido principalmente por 1:4 poliisopreno trans, que acusó un diagrama de difracción por rayos X, idéntico al de la forma de la gutapercha.
- EJEMPLO 47 -
465. Se introdujeron 4,66 g. de cloruro de circonio (0,02 mols.) en un molino de bolas lleno de nitrógeno, y se añadieron 0,02 mols. de aluminio trietilo disuelto en 21 ml. de metilciclohexano y 150 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.) secado con sodio. La mezcla se molió en el molino citado durante 63 horas y luego se trasladó a un frasco de 1 litro y 4 bocas, lleno de nitrógeno y provisto de agitador y condensador de reflujo.
470. Durante 30 minutos se añadieron 25 ml. de isopreno (0,25 mols.) a la suspensión agitada y se continuó agitando durante otras 2 horas.
475. Se obtuvieron 1,9 g. de polímero con 11% de adición 1:2 ; 40% de adición 3:4 y 49% de adición 1:4.
- EJEMPLO 48 -
480. Se disolvieron 7,6 g. de tetracloruro de titanio (0,04 mols.) en 300 ml. de éter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80° C.), secado con sodio, en un matraz purgado con nitrógeno, y a la solución se le añadieron gota a gota y con agitación 6,84 g. de aluminio-trietilo (0,06 mols.). La mezcla del matraz se enfrió a -5° C. y se añadieron 79,3 g. de ciclopentadieno (1,2 mols.). La agitación se continuó durante 3 horas a esta temperatura y luego se añadieron 100 ml. de metanol. Se separó un producto marrón oscuro que se lavó varias veces
- 485.



490. con metanol y se separó por filtración. Después de secar en el desecador de vacío, se obtuvieron 7,9 g. de un polímero impuro en forma de un sólido pulverulento, amarillo oscuro.

N O T A

495. Describas suficientemente la naturaleza del invento y 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 su principio fundamental. También
500. se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 10 de mayo de 1955, nº 13.504/55, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento
505. y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos, caracterizándose por partirse de por lo menos
510. un compuesto con un enlace diénico conjugado, en presencia, si se desea, de otro compuesto hidrocarburado copolimerizable, y por comprender el colocar dicho compuesto en contacto con un medio que contenga un material preparado haciendo reaccionar entre sí (a) por lo menos un
515. alquilo, alquénilo, alquínilo, arilo o aralquilo de un metal de no-transición de los grupos 1, 2 o 3 del sistema periódico de elementos, en el que uno o más, pero no todos los grupos alquilo, alquénilo, alquínilo, arilo o aralquilo, pueden estar sustituidos por hidrógeno o átomos



520. halógenos , con (b) por lo menos un haluro covalente superior de molibdeno o tungsteno o de un metal de los subgrupos de los grupos 4 y 5 del sistema periódico de elementos.
- 2º.- Procedimiento, según lo especificado en
525. la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el compuesto de metal de no-transición está en forma de un complejo de uno de los compuestos de dichos metales del grupo 1 y uno de los compuestos de dichos metales del grupo 3.
- 3º.- Procedimiento , según lo especificado en
530. las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque el compuesto de metal de no-transición es uno en que todas las valencias del metal están unidas a grupos alquilo.
- 4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque los grupos alquilo no tienen más de 5 átomos de carbono.
535. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal de no-transición es el aluminio.
- 6º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el haluro covalente superior es un haluro de titanio.
540. 7º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado porque el haluro covalente superior es el tetracloruro de titanio.
545. 8º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizándose porque el haluro covalente superior es un haluro de vanadio.



550. 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque el haluro covalente superior es el tetracloruro de vanadio.
- 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que tiene un enlace diénico conjugado, es el butadieno.
555. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10^a, caracterizado porque el butadieno se polimeriza en ausencia de otro compuesto polimerizable.
560. 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9^a, caracterizado porque el compuesto que tiene un enlace diénico conjugado es el isopreno.
- 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio citado se prepara mezclando una solución del compuesto de metal de no-transición, en un disolvente inerte, con una solución del haluro, covalente superior en un disolvente inerte.
565. 14^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 13^a, caracterizándose porque la solución de compuesto de metal de no-transición se añade lentamente, con agitación, a la solución de haluro covalente superior.
570. 15^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizándose porque el haluro covalente superior es insoluble en disolventes inertes, y el medio se prepara moliendo el haluro covalente superior con una solución de uno de los compuestos de metal de no-transición en un disolvente inerte.
- 575.

50
ABR 1956

580. 16^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15^a, caracterizado porque el método de molturación empleado es la molienda en molino de bolas.
- 17^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 5^a, 7^a y 11^a, caracterizado porque se pone en contacto butadieno con un medio que contiene un material preparado haciendo reaccionar aluminio-tri-alkilo con tetracloruro de titanio, en relaciones moleculares del aluminio trialkilo a tetracloruro de titanio de 3:1 a 1:1,5.
585. 18^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos,, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito anteriormente.
- 19^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2.
590. 20^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en los ejemplos 3 a 11.
595. 21^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en los ejemplos 12 a 16.
600. 22^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en los ejemplos 17 a 48.
605. 23^a.- Procedimiento de obtención de polímeros sintéticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintidos hojas, escritas a máquina por una sola cara.