



229830

229830

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

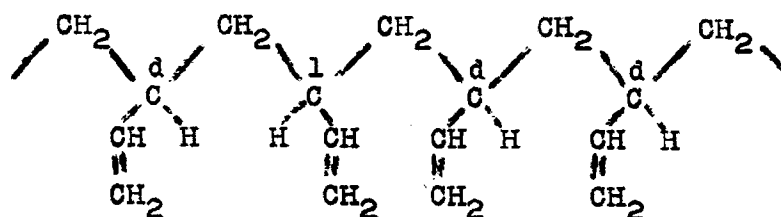
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE DIOLEFINAS", a favor de MONTECATINI, societá general per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILAN, (Italia), Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la polimerización de butadieno y de hidrocarburos butadiénicos substituídos, tales como el 2-metil-butadieno (isopreno), a polímeros de elevado peso molecular que tienen una estructura regular.

5. Los polímeros de butadieno conocidos hasta la fecha son productos amorfos que tienen propiedades elastoméricas. Sólo bajo condiciones particulares ha sido posible obtener polímeros de butadieno que presenten, a bajas temperaturas, una cristalinidad parcial debida a un alto porcentaje de unidades monoméricas unidas en concatenación 1,4 y que tengan
- 10.



- La causa de la no cristalinidad de estos polímeros puede ser una distribución irregular (por ejemplo, estadística) de los átomos de carbono asimétricos de diferente configuración estérica en la cadena principal de los polímeros de butadieno con concatenación predominantemente 1,2, así como la presencia de unidades monoméricas con diferente concatenación (1,4) distribuidas en un orden arbitrario.
- 5.

- Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que, utilizando tipos de catalizadores particulares, es posible polimerizar el butadieno obteniendo polímeros cristalinos de estructura cabeza a cola en los que las unidades monoméricas tienen concatenación 1,2.
- 10.

- Un examen de los espectros infra-rojos de dichos nuevos polímeros cristalinos muestra la presencia de enlaces vinílicos y la ausencia de enlaces dobles no terminales del tipo trans o cis. Un examen a los rayos X ha revelado su elevada cristalinidad y ha llevado a la determinación de la estructura reticular, lo cual está de acuerdo con una estructura de la molécula con concatenación 1,2. El período de identidad de la célula elemental en la dirección del eje de la cadena es de 5.1 \AA , esto es, tiene una longitud igual a la de una sección C_4 de una cadena no ramificada y plana. Las reflexiones observadas por el examen de rayos X pueden ser explicadas suponiendo que la célula elemental es orto-rómbica
- 15.
- 20.
- 25.
- con constantes reticulares aproximadas: $a = 6.6 \text{ \AA}$, $b = 10.98 \text{ \AA}$ y $c = 5.14 \text{ \AA}$, y contiene 4 unidades monoméricas. La densidad



229830

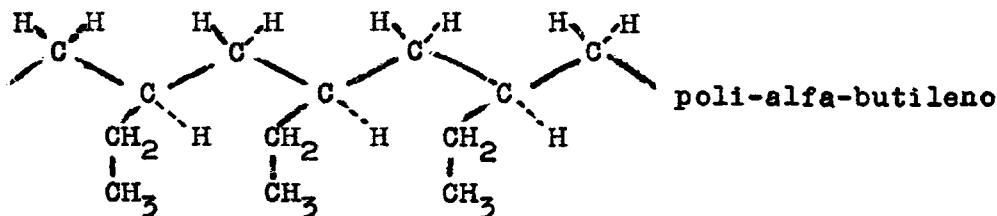
14

röntgenográfica es 0.96, ligeramente más alta que el valor experimental 0.92.

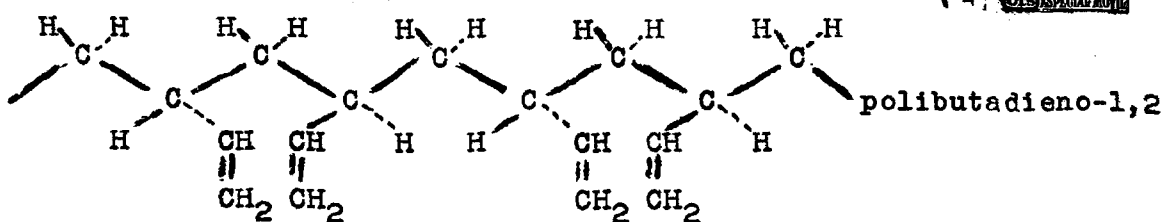
La estructura reticular encontrada para el polibutadieno-1,2 aparece muy diferente de la del poli-alfa-butileno lineal e isotáctico (que tiene el mismo número de átomos de carbono en la unidad monomérica) descrito en la solicitud anterior n° . En el estado cristalino, el último muestra

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

una estructura de cadena en forma de espiral, con un período de identidad correspondiente a una sección de cadena que contiene 6 átomos de carbono (6.7 Å). Las diferencias en la estructura del estado cristalino son atribuidas a una diferente configuración de las cadenas de los dos polímeros, conteniendo ambos átomos de carbono asimétricos. Mientras que en el poli-alfa-butileno hay secciones de cadena largas en las que los átomos de carbono asimétricos tienen la misma configuración, esto no se produce en el polibutadieno según la presente invención. La estructura reticular del último está, por el contrario, de acuerdo con una distribución alternada y regular de átomos de carbono asimétricos de las dos configuraciones estéricas posibles. La diferencia en la estructura de las cadenas del poli-alfa-butileno isotáctico y del polibutadieno-1,2 aparecen evidentes de los siguientes esquemas:



229830



El polímero de butadieno cristalino con concatenación 1,2 ha sido obtenido por polimerización del butadieno en presencia de catalizadores obtenidos haciendo reaccionar un compuesto organo-metálico de un metal del grupo 1º, 2º o 3º del sistema periódico con un compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, preferiblemente de un metal del subgrupo A del grupo 4º, 5º o 6º del sistema periódico.

5. Los catalizadores obtenidos por reacción de trialkil-aluminios, por ejemplo trietil aluminio, con alcóxidos o acetilacetonatos de cromo, titanio o vanadio, son particularmente adecuados.

10. El agente de polimerización puede ser preparado suspendiendo o disolviendo el compuesto que contiene oxígeno del metal de transición en el hidrocarburo disolvente a utilizar como medio de polimerización, suspendiendo o disolviendo el compuesto organo-metálico en el mismo disolvente, y reuniendo luego las soluciones o suspensiones.

15. La composición así obtenida puede ser diluída aún más con el hidrocarburo disolvente e introducida en el reactor.

20. El agente de polimerización también puede ser preparado en presencia del butadieno a polimerizar, tal como se indica en los ejemplos facilitados más adelante.

25. Según que el agente de polimerización sea preparado uniendo los compuestos del metal de transición y organometálicos en presencia o en ausencia de la diolefina a polimeri-

229830



zar, se observa resultados diferentes en lo que se refiere a la velocidad de reacción y al peso molecular y cristalinidad de los polímeros obtenidos.

5. Al reunir los dos compuestos en ausencia de la diolefina a polimerizar, las velocidades de reacción en la polimerización son ligeramente menores, y el peso molecular y la cristalinidad de los polímeros obtenidos son algo más altos, tal como puede apreciarse comparando los ejemplos 2 y 7 por una parte, y los ejemplos 3 y 5 por la otra.

10. La polimerización es realizada preferiblemente en solución utilizando como disolvente hidrocarburos alifáticos o aromáticos y operando a temperaturas comprendidas entre -80 y $+150^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0 y 40°C . Al operar en la última gama de temperaturas, la velocidad de reacción es suficientemente alta y las reacciones laterales (por ejemplo, aquellas que llevan a la formación de enlaces transversales) son muy limitadas. De hecho, el polímero obtenido es casi completamente soluble en disolventes aromáticos calientes, (tales como benceno o tolueno). Cuando la polimerización es efectuada a temperaturas superiores a 50°C , se aprecia una tendencia a la formación de polímeros incompletamente solubles incluso en los mejores disolventes, y esto es debido a una formación de enlaces transversales entre las varias cadenas lineales.
15. Además, la presencia de enlaces transversales reduce la cristalinidad del polímero.
20. Cuando la polimerización es efectuada a temperaturas inferiores a 0°C , los polímeros obtenidos son completamente lineales pero, en general, la velocidad de polimerización es muy pequeña.
25. Los pesos moleculares de los productos cristalinos

30.

Los pesos moleculares de los productos cristalinos



pueden variar dentro de muy amplios límites, desde aproximadamente mil a unos cientos de miles, dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción utilizadas.

5. Con catalizadores del tipo indicado anteriormente, la formación de polímeros cristalinos con concatenación 1,2 es acompañada, la mayoría de las veces, por una formación de polímeros amorfos en los que las unidades monoméricas aún poseen una concatenación 1,2 predominante. Dichos polímeros amorfos son separados fácilmente por extracción con disolventes adecuados operando preferentemente en ausencia de oxígeno, por ejemplo, efectuando extracciones sucesivas con las siguientes series de disolventes: acetona, éter dietílico, heptano y tolueno, es fácilmente posible separar los polímeros amorfos, solubles en éter frío, de los polímeros cristalinos que, si son de bajo peso molecular, son solubles en éter hirviente y, si son de peso molecular más alto (10.000 a 50.000), son solubles en heptano hirviente y, si son de peso molecular aún más alto, son solubles en tolueno hirviente.
- 10.
- 15.

20. La temperatura de transición de primer orden (conversión del material cristalino en amorfo) de los polímeros de alto peso molecular y elevada cristalinidad es más alta que 150°C y, por tanto, está cercana a la del polibutileno isotáctico. A diferencia con los polímeros de butadieno amorfos, los cuales son elastómeros, los polímeros 1,2 cristalinos pueden ser extruídos en filamentos que, después del estirado, presentan elevadas propiedades de resistencia mecánica comparables a las de las mejores fibras sintéticas. Moldeando o calandrando el polímero a temperaturas cercanas o ligeramente menores que la temperatura de fusión, es posible obtener hojas con una orientación planaria del tipo del fieltro. Las películas orientadas pueden ser obtenidas por estirado en
- 25.
- 30.

229830

14 JUN 1966



frío en dos direcciones, hojas no orientadas preparadas por calandrado o moldeo del polímero a temperaturas más altas. La presencia de enlaces dobles vinílicos en las cadenas laterales comunican al polímero la propiedad de ser fácilmente vulcanizable.

5.

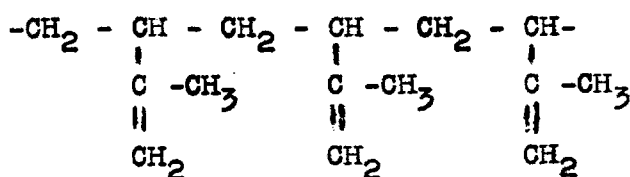
Aparte del butadieno, se puede polimerizar otras diolefinas conjugadas del tipo $\text{CH}_2 - \text{CH} - \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{CH}_2$, donde R es diferente de hidrógeno, tal como el 2-metil-butadieno (isopreno), con la ayuda de los catalizadores mencionados anteriormente.

10.

En el caso del isopreno, por ejemplo, se obtiene un polímero no saturado de alto peso molecular, lineal y sólido, en el cual, tal como se hace evidente por un examen infrarrojo, los enlaces dobles son casi exclusivamente del tipo vinilideno, y que prácticamente no contiene enlaces dobles vinílicos ni enlaces dobles no terminales del tipo cis o trans.

15.

Este polímero contiene, por tanto, las unidades monoméricas en una concatenación predominantemente 3,4 y presenta la siguiente estructura:



20.

Mientras que el polímero 1,2 del butadieno aparece cristalino en un examen a los rayos X, el polímero 3,4 del isopreno, obtenido con ayuda del mismo tipo de catalizador, es, por el contrario, amorfo.

25.

La falta de cristalinidad de este polímero tiene que ser atribuida, presumiblemente, no a una falta de regularidad en la concatenación de las unidades monoméricas, sino más

229830

14



bien a un impedimento debido a la presencia de las voluminosas cadenas laterales.

5. El polímero de isopreno 3,4, tal como el polibutadieno amorfo 1,2, es completamente soluble en éter y tiene propiedades elastoméricas. Puede ser vulcanizado fácilmente por los métodos usuales, y los productos de vulcanización tienen buenas propiedades mecánicas y elásticas, y una buena resistencia a la oxidación.

10. Los siguientes ejemplos son facilitados a fin de ilustrar ulteriormente, sin limitación, el presente invento;
E J E M P L O 1.

15. Se introduce 2.5 g de trietil aluminio disuelto en 50 cc de heptano y 100 g de butadieno comercial (95%) en un autoclave sacudidor de 0.45 l de capacidad previamente evacuado. La mezcla es homogeneizada completamente por agitación y se le añade 2.5 g de tetrabutóxido de titanio disuelto en 50 cc de heptano. El autoclave es mantenido en agitación durante 5 horas a una temperatura de 20°C, luego la reacción es interrumpida introduciendo 20 cc de metanol, que descompone los compuestos organo-metálicos, y el butadieno que no ha reaccionado es recuperado.

25. El producto es extraído del autoclave, tratado repetidamente con ácido clorhídrico diluido y lavado con agua; entonces es coagulado con metanol y filtrado. En el filtro quedan 11.5 g de un polímero sólido blanco; que es secado al vacío a 50°C. Por evaporación del licor alcohólico filtrado, se obtiene aún 2.5 g de un polímero de bajo peso molecular y aceitoso.

30. El polímero sólido aparece cristalino al ser examinado a los rayos X. Por extracción con acetona, éter y heptano

229880

14 J



hirvientes es dividido en las siguientes fracciones:

(a) Extracto acetónico (43% del polímero sólido):

5. viscosidad intrínseca 0.2 (peso molecular aproximado 8.700), amorfo al examen con rayos X; un examen infra-rojo muestra que aproximadamente 60% de los enlaces no saturados son vinílicos.

(b) Extracto etéreo (17% del polímero sólido); viscosi-

10. dad intrínseca 0.635 (peso molecular, unos 33.000); amorfo al examen con rayos X; un examen con infra-rojos muestra que aproximadamente 60% de los enlaces no saturados son vinílicos.

(c) Extracto de heptano (40% del polímero sólido);

15. viscosidad intrínseca 0.3 (peso molecular aproximado, 13.000); claramente cristalino al ser examinado mediante rayos X; un examen infra-rojo muestra que casi todos los enlaces no saturados son vinílicos.

En este y en los siguientes ejemplos, los valores de la viscosidad intrínseca son medidas en tolueno a 30°C.

E J E M P L O 2.

20. En un autoclave sacudidor de 0.5 l de capacidad, previamente evacuado, se introduce los siguientes materiales sucesivamente:

- 3.2 g de trietil aluminio disuelto en 100 cc de benceno anhidro
- 64 g de butadieno comercial (95%)
- 25. - 3.5 g de acetilacetato crómico disuelto en 50 cc de benceno anhidro.

30. El autoclave es puesto en funcionamiento mientras la temperatura es mantenida a 25-30°C. Después de 4 horas la reacción es detenida introduciendo metanol; el butadieno que no ha reaccionado es recuperado. El producto de reacción es tra-

229830

14



tado repetidamente con ácido clorhídrico diluido, lavado con agua y finalmente coagulado con metanol tal como se ha descrito en el ejemplo precedente. Después del secado al vacío a una temperatura de unos 50°C, se obtiene 55 g de un polímero sólido y blanco; este polímero aparece parcialmente cristalino bajo el examen con rayos X.

5.

Es fraccionado por extracción con acetona hirviendo y luego con éter frío, obteniéndose las siguientes fracciones:

(a) Extracto de acetona (37% del polímero total);

10.

amorfo al examen con rayos X; un examen infra-rojo muestra que aproximadamente 83% de los enlaces dobles son vinílicos. Esta fracción tiene una viscosidad intrínseca de 0.1 (peso molecular aproximado, 3.300).

(b) Extracto etéreo obtenido en frío (55% del polímero total);

15.

parcialmente cristalino en el examen con rayos X; un examen infra-rojo muestra que aproximadamente 83% de los dobles enlaces son vinílicos.

Esta fracción tiene una viscosidad intrínseca de 0.185 (peso molecular, alrededor de 7.000).

20.

(c) Residuo después de la extracción con éter (8% del polímero total): cristalino en el examen con rayos X.

E J E M P L O 3.

En un autoclave sacudidor de 0.5 l de capacidad, previamente evacuado, se introduce sucesivamente los siguientes materiales:

25.

- 3,2 g de trietilaluminio disuelto en 100 cc de benceno
- 73 g de butadieno comercial (95%)
- 3.7 de triacetilacetato de vanadio disuelto en 50 cc de benceno.

30.

El autoclave es puesto en funcionamiento y la tempe-

229830

14 J



ratura es mantenida a 25-30°C. Después de unas 6 horas la reacción es interrumpida introduciendo 25 cc de metanol; entonces el butadieno que no ha reaccionado es recuperado. El producto de reacción es tratado tal como ya se ha descrito, con ácido clorhídrico diluido y luego con metanol; se obtiene 32 g de un polímero sólido y soluble en su mayor parte en éter. Por extracción con acetona, éter y tolueno es dividido en las siguientes fracciones:

5.
10. (a) Extracto acetónico (25% del polímero total); viscosidad intrínseca 0.085 (peso molecular aproximado, 2.650); amorfo al ser examinado con rayos X; un examen infra-rojo muestra que 71% de los enlaces dobles son vinílicos.

15. (b) Extracto etéreo (68% del polímero total); viscosidad intrínseca 0.645 (peso molecular aproximado, 33.800); amorfo en un examen con los rayos X; un examen infra-rojo muestra que el 80% de los enlaces dobles son vinílicos.

20. (c) Extracto de tolueno (7% del polímero total); viscosidad intrínseca 1.02 (peso molecular aproximado, 60.000); cristalino al ser examinado a los rayos X; un examen infra-rojo muestra que el 90% de los enlaces no saturados son vinílicos.

E J E M P L O 4.

25. En un autoclave sacudidor de 250 cc de capacidad, previamente evacuado, se introduce sucesivamente los siguientes materiales:

- 30.
- 0.0285 mol de trietil aluminio disuelto en 50 cc de n-heptano anhidro
 - 0.006 mol de tetraisopropóxido de titanio disuelto en 20 cc de n-heptano anhidro
 - 27 g de isopreno puro.

229830

14



El autoclave es puesto en funcionamiento, y la temperatura es mantenida a 16-18°C. Después de 19 horas la reacción es interrumpida introduciendo metanol.

5. El producto de reacción es tratado repetidamente con metanol acidificado con HCl, luego lavado con metanol puro y secado al vacío.

Se obtiene 14 g de polímero sólido, amorfo en un examen a los rayos X.

10. El polímero es casi totalmente soluble en éter y presenta una viscosidad intrínseca en tolueno, a 30°C, de 1.73.

Un examen infra-rojo muestra que más del 95% de los dobles enlaces se derivan de una concatenación 3,4 de las unidades monoméricas.

EJEMPLO 5.

15. En un autoclave sacudidor de 0.5 l de capacidad, previamente evacuado, se introduce los siguientes materiales:
- 3 g de trietil aluminio disuelto en 50 cc de benceno anhidro
- 1 g de triacetilacetato de vanadio disuelto en 50 cc de benceno anhidro.

20. Después de sacudir el autoclave durante 1-2 minutos se añade 60 g de butadieno comercial (95%). El autoclave es puesto en movimiento y mantenido a aproximadamente 15°C; después de 5 horas la polimerización es detenida por adición de 30 cc de metanol. Después de recuperar el butadieno que no ha reaccionado, se saca del autoclave una masa espesa que es
25. coagulada por adición de metanol acidificado con ácido clorhídrico, lavada completamente con metanol y secada al vacío.

30. Se obtiene 22.5 g de un polímero similar a caucho, sólido, el cual, por extracción con éter y benceno, es fraccionado de la manera siguiente:



(a) Extracto etéreo (51% del total); amorfo al ser examinado a los rayos X, viscosidad intrínseca 1.73 (peso molecular aproximado, 114.000). Un examen infra-rojo demuestra que aproximadamente 80% de los enlaces dobles son vinílicos.

5. (b) Extracto de benceno (9.2% del total); cristalino en un examen por rayos X, viscosidad intrínseca 1.84 (peso molecular aproximado, 125.000). Un examen infra-rojo demuestra que más del 90% de los enlaces dobles son vinílicos.

10. (c) Residuo (40% del total); altamente cristalino en un examen a los rayos X.

E J E M P L O 6.

En un autoclave oscilante de 250 cc, previamente evacuado, se introduce los siguientes materiales:

15. - 2 g de acetilacetato de molibdenilo disuelto en 30 cc de benceno

- 3 g de trietil aluminio disuelto en 30 cc de benceno.

20. El autoclave es puesto en movimiento durante un par de minutos y luego se añade 45 g de butadieno comercial (95%). Después de mantener el autoclave en movimiento durante unas 4 horas a 15-20°C, la reacción es interrumpida adicionando metanol. El butadieno que no ha reaccionado es recuperado y las impurezas inorgánicas presentes en el polímero son eliminadas por tratamiento con ácido clorhídrico diluido; entonces el polímero es coagulado tal como se ha descrito en los anteriores ejemplos y fraccionado por extracción con éter caliente.

25. El extracto etéreo (24% del polímero obtenido) es amorfo; un examen infra-rojo demuestra que aproximadamente 70% de los enlaces dobles son del tipo vinílico. Esta fracción tiene una viscosidad intrínseca de 1.9 correspondiente a un peso molecular de aproximadamente 130.000.

30.

229830

14



El residuo de la extracción con éter es altamente cristalino; un examen infra-rojo demuestra que a lo menos 90% de los enlaces dobles son vinílicos.

E J E M P L O 7.

5. Se introduce 2.5 g de acetilacetato crómico disuelto en 50 cc de benceno anhidro y 2.4 g de trietil-aluminio, también disueltos en 50 cc de benceno anhidro, en un autoclave oscilante de 500 cc de capacidad previamente evacuado. El autoclave es mantenido en movimiento durante 1-2 minutos, luego se añade 50 g de butadieno técnico (95%). Después de mantener el autoclave en movimiento durante unas 2 horas a 15°C, la reacción es interrumpida por adición de 25 cc de metanol. Después de recuperar el butadieno que no ha reaccionado, el producto de polimerización es sacado del autoclave y tratado con metanol y ácido clorhídrico tal como se ha descrito en los anteriores ejemplos.

10. El polímero sólido secado al vacío pesa 10 g y es extraído sucesivamente con acetona, éter y benceno. El extracto de acetona es amorfo (19% del total). El extracto etéreo (37%) es ligeramente cristalino; su viscosidad intrínseca es 0.495 (peso molecular aproximadamente 24.500). Aproximadamente 80% de los enlaces dobles resultan ser vinílicos en un examen infra-rojo. El extracto de benceno (30% del total) es cristalino; su viscosidad intrínseca es 1.12 (peso molecular aproximado, 68.000). A lo menos 90% de los enlaces dobles resultan ser vinílicos.

25. El residuo de extracción es altamente cristalino en un examen por rayos X.

E J E M P L O 8.

30. Una muestra de polibutadieno 1,2 cristalino residuo

229830

14 JU



de la extracción con éter del producto obtenido según el ejemplo 5, ha sido estampado por presofusión a 200°C en láminas planas. De ellas han sido obtenidas pruebas standard según las normas ASTM D 412-51 T que sometidas a tracción con una velocidad de alejamiento de las mordazas de 25 mm/minuto han resultado los siguientes valores: resistencia a la tracción 300-350 kg/cm²; alargamiento de ruptura 450%; módulo elástico al 0% de alargamiento 1000 kg/cm².

5.

E J E M P L O 9.

10.

100 partes de polibutadieno 1,2 cristalino, como el del ejemplo 8, han sido tratadas por 15 minutos en un mezclador de cilindros a 110° con los siguientes ingredientes:

ZnO	partes	5
S	"	15
Disulfuro de mercaptobenzotiazol (Eveite DM)	"	2
Acido esteárico	"	1

15.

La mezcla obtenida ha sido vulcanizada, con 2 partes de un agente antioxidante, con prensa a la temperatura de 160°C durante 30 minutos, obteniendo los productos que presentan estas propiedades:

20.

Resistencia a la tracción	kg/cm ²	150
Alargamiento de ruptura	%	150-200
Deformación permanente	%	10

25.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues llevarse a la práctica con los medios, proporciones, tiempos, temperaturas y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

30.

229830



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n° 538.453 del 15 de Julio de 1955.

5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros de diolefinas conjugadas que tienen a lo menos un enlace doble vinílico con concatenación predominantemente 1,2-(3,4), caracterizado porque consiste en efectuar la polimerización en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto organo-metálico de un metal del grupo 1º, 2º o 3º del sistema periódico, con un compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, preferiblemente de un metal de un subgrupo A del 4º, 5º o 6º grupo del sistema periódico.
10. 2. Procedimiento para preparar polímeros de butadieno lineales de estructura cabeza a cola, altamente cristalinos, con concatenación predominantemente 1,2, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el conducir la polimerización en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto organo-metálico de un metal del grupo 1º, 2º o 3º del sistema periódico con un compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, preferiblemente de un metal de un subgrupo A del 4º, 5º o 6º grupo del sistema periódico, y el eliminar por extracción con disolventes adecuados los polímeros amorfos presentes en el producto
15. 25. de polimerización bruto.

229830

143



3. Procedimiento para producir polímeros de butadieno lineales y amorfos, con concatenación predominantemente 1,2, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el conducir la polimerización en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto organo-metálico de un metal del 1º, 2º o 3º grupo del sistema periódico, con un compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, preferiblemente de un metal del subgrupo A del 4º, 5º o 6º grupo del sistema periódico, y el extraer, mediante disolventes adecuados, dichos polímeros de butadieno lineales y amorfos del producto de polimerización bruto.

5.

10.

4. Procedimiento para producir polímeros de isopreno lineales y amorfos, con concatenación predominantemente 3,4, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el conducir la polimerización en presencia de un catalizador obtenido haciendo reaccionar un compuesto organo-metálico de un metal del 1º, 2º o 3º grupo del sistema periódico, con un compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, preferiblemente de un metal del subgrupo A del grupo 4º, 5º o 6º del sistema periódico.

15.

20.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura comprendida entre -80°C y $+150^{\circ}\text{C}$.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización es efectuada en solución empleando un disolvente.

25.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la polimerización es efectuada utilizando un hidrocarburo alifático o aromático como disolvente.

30.

229830 14



8. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el compuesto organo-metálico empleado para obtener el catalizador de polimerización es un alquil-aluminio.
5. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el alquil-aluminio es trietil-aluminio.
10. 10. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, empleado para obtener el catalizador, es un compuesto de titanio, cromo, vanadio o molibdeno.
15. 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición, es soluble en los disolventes presentes durante la polimerización.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición es un alcóxido o un acetilacetonato.
20. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición es tetrabutóxido de titanio.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición es acetilacetonato de cromo.
25. 15. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición es triacetilacetonato de vanadio.
30. 16. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno de un metal de transición es acetilacetonato de molibdenilo.

229830



17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 y 5-15, caracterizado porque los polímeros de butadieno amorfos son separados de los polímeros de butadieno cristalinos por extracción de los primeros con un éter alifático, como éter dietílico, como disolvente.

5.

18. Procedimiento para la preparación de polímeros de diolefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, a 14 de Julio de 1956.

MONTECATINI, società generale per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr: mor
mp.