

PATENTE DE INVENCION

3000



Case 21-Q.

231653

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas y sus mezclas".

=====

Solicitantes : THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
Akron 17, Ohio, EE.UU. de A.

=====

- Este invento se refiere a la polimerización de diolefinas conjugadas y mezclas de las mismas, con compuestos no-saturados, con ellas copolimerizables, para obtener productos en los que las partes de las cadenas polímeras derivadas de las diolefinas, se aproximan en alto grado a la microestructura del caucho de Hevea. Especialmente cuando las diolefinas se utilizan en grandes proporciones y, más especialmente aún, cuando la diolefina empleada es el isopreno, los productos se aproximan mucho, en las propiedades técnicas y en las propiedades
- 5.
 - 10.

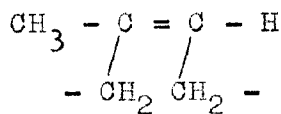


231653

físicas y químicas fundamentales, al caucho natural de Hevea.

Para muchos usos importantes, el caucho natural de Hevea es todavía el material más satisfactorio, a pesar del gran desarrollo de los cauchos sintéticos diénicos, realizado en los últimos años. El caucho de Hevea se presta fácilmente a los procedimientos de fabricación por estar dotado de una pegajosidad o adhesividad excelente y otras propiedades de manipulación, que facilitan las operaciones de fabricación a que ha de someterse. El caucho de Hevea proporciona vulcanizados muy superiores a los de otros cauchos diénicos, en cuanto a resistencia a la tracción, (especialmente cuando la comparación se realiza con materiales no-reforzados) a la elongación a la rotura, y a su aplicación en casos de temperaturas bajas. Estas últimas propiedades han hecho indispensable el caucho de Hevea en las cubiertas para trabajo pesado, tales como las utilizadas en camiones y autobuses.

Estas superioridades del caucho de Hevea con respecto a los polímeros diénicos sintéticos hasta ahora obtenidos, parecen deberse, fundamentalmente, a la extremada regularidad del modo de polimerización de los residuos isoprénicos en el caucho de Hevea, que pertenecen casi exclusivamente al tipo de adición cis-1,4 o sea a unidades que tienen la fórmula estructural



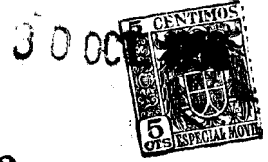
dispuestas a lo largo de la cadena polimérica. Los



231653

polímeros diénicos sintéticos convencionales, contienen los residuos diénicos en una variedad de otros tipos, constituyendo la adición cis-1,4, corrientemente, menos del tercio de la estructura total.

5. En investigaciones realizadas, en las que los solicitantes han tomado parte, se ha descubierto que el isopreno cuidadosamente purificado, cuando se polimeriza por la acción del litio metálico o de otro catalizador ligado con el litio, proporciona un poliisopreno que
10. contiene, en elevada proporción, la estructura fundamental de la adición cis-1,4 del caucho de Hevea. En general, estos polímeros contendrán de 70% a 90% o más de la estructura de adición cis-1,4. Esta analogía estructural, se refleja en una gran semejanza de las propiedades de
15. estos isoprenos sintéticos con las del caucho de Hevea. Se caracterizan por la excelente pegajosidad o adhesividad y las propiedades de acoplamiento del caucho de Hevea; y los vulcanizados de esos productos obtenidos tienen una resistencia a la tracción (incluso en los materiales
20. no-reforzados) una elongación a la rotura y unas propiedades de funcionamiento en frío que son muy aproximadamente iguales a las que ofrecen los vulcanizados del caucho de Hevea. Sin embargo estos poliisoprenos sintéticos no llegan a poseer las propiedades del caucho natural
25. de Hevea, evidentemente por contener todavía algún porcentaje de estructuras distintas de las que resultan de la adición cis-1,4. Resulta por tanto altamente ventajoso el reducir estas estructuras residuales indeseables.
30. Consiguientemente, un objeto de este invento



231653

es proporcionar un método nuevo y ventajoso para la polimerización de las diolefinas conjugadas.

5. Otro objeto es proporcionar un procedimiento tal que dé por resultado la producción de polímeros dotados de superiores propiedades físicas y químicas.

10. Un nuevo objeto de este invento es proporcionar un procedimiento tal que permita obtener polímeros de estructura química fundamental y de propiedades técnicas que se aproximen a las del caucho de Hevea en mayor grado del que hasta ahora ha sido posible.

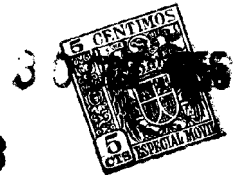
Otro objeto todavía de este invento consiste en reducir la estructura residual indeseable, antes citada, en los polímeros catalizados con litio.

15. Otro nuevo objeto específico de este invento consiste en producir un polímero sintético de isopreno dotado de una estructura fundamental y de propiedades que se aproximen en alto grado a las del caucho de Hevea.

RESUMEN DE ESTE INVENTO.

20. Este invento se funda en el descubrimiento de que se obtienen resultados especialmente favorables polimerizando diolefinas conjugadas, o mezclas de las mismas, con otros compuestos no-saturados copolimerizables con ellas, en contacto con un compuesto catalizador que comprenda (A) litio metálico o un compuesto de litio en el que este metal ejerza una enérgica acción reductora (a continuación denominado componente a base de litio), en íntima asociación con (B) una substancia de gran extensión superficial tal que ejerza una influencia directriz y ordenadora sobre las diolefinas monómeras,
25. durante la polimerización. Se consiguen resultados
- 30.

231653



- especialmente buenos cuando la substancia (B) es una sal de un anión complejo que contiene boro, silicio, arsénico o uno de los metales pesados. En igualdad de los demás factores, el polímero resultante se aproxima en mayor grado a las propiedades ideales del caucho tipo Hevea y a su estructura química, que lo conseguido hasta ahora con otros catalizadores. Especialmente cuando la diolefina empleada es el isopreno, y cuando el catalizador usado es una mezcla íntima de (A), componente a base de litio, con (B) sal compleja cloroaluminato o cloro-titanato, el poliisopreno obtenido es muy similar al caucho de Hevea. Comparados con los polímeros anteriormente obtenidos mediante catalisis a base^{de} litio, y, más aún, comparados con los polímeros obtenidos utilizando la generalidad de los catalizadores convencionales, los polímeros obtenidos de acuerdo con este invento se aproximan más estrechamente al caucho de Hevea por los detalles siguientes:
5. 1 - Son los primeros polímeros simultáneamente
 10. Libres de estructuras de adición trans y dotados de menos del 5,5% de estructuras producidas por adición 3,4 de la diolefina. Otra medida analítica de la semejanza del polímero a que este invento se refiere con el caucho de Hevea,
 15. es el valor neto de no-saturación cis-1,4, explicado más adelante. Para los polímeros obtenidos de acuerdo con este invento, este valor puede ser de 85% o mejor aún, indicador de una elevada regularidad.
 20. 2 - Contienen una proporción extremadamente elevada
 - 25.
 - 30.



231653

- de adición cis-1,4, corrientemente alrededor del 93% o más de la diolefina polimerizada en este tipo.
- 3 - Con el nitrato de plata forman complejos cristalinos análogos a los formados por el caucho de Hevea.
 - 51 4 - El polímero no-curado, exento de gel, puede someterse a tensión para proporcionar, con los rayos X, diagramas fibrilares.
 - 5 - Los anillos amorfos de los diagramas de rayos X, tomados a temperaturas reducida con los polímeros de este invento en condiciones de tensión, resultaron menos intensos que con otros polímeros sintéticos comparables, en relación con las manchas del diagrama fibrilar.
 10. 6 - Los polímeros a que este invento se refiere, en el estado no-curado, tienen una resistencia muy superior.
 15. 7 - Los vulcanizados de los polímeros obtenidos de acuerdo con este invento, se caracterizan por una elevada resistencia a la tracción, sin detrimento del modulo ni de las propiedades de elongación.
 20. 8 - Los polímeros obtenidos de acuerdo con este invento acusan la evidencia de cristalización por simple exposición al frío.

Estas analogías químicas y físicas, fundamentales,

 25. de los poliisoprenos obtenidos de acuerdo con este invento, con respecto al caucho de Hevea, se refleja en el útil comportamiento técnico y en las propiedades de los poliisoprenos; tienen la excelente pegajosidad o adhesividad y resistencia al manejo ofrecida por el caucho de Hevea,
 30. y proporciona vulcanizados dotados de las propiedades



231653

excelentes de resistencia a la tensión, elongación a la rotura y reducida fricción interna del caucho de Hevea.

DIOLEFINAS EMPLEADAS.

- Las diolefinas adecuadas para utilizarse en este
5. invento, comprenden, como preferido, el isopreno; el butadieno, el 2-metil-1,3-pentadieno, el 2,3-dimetil butadieno, el ciclopentadieno, y similares. Se comprenderá que pueden también emplearse mezclas de las diolefinas citadas, como satisfactorias.
 10. Las diolefinas empleadas en la aplicación práctica de este invento, han de ser de un elevado grado de pureza. Es deseable que la diolefina sea por lo menos de un grado de pureza superior a 90 mols por ciento, y, preferentemente, próximo a 95 mols por ciento de pureza, o superior. En
 15. general, cuanto mayor sea la pureza de la diolefina, tanto más rápida será la reacción y tanto más se acercarán las propiedades del polímero resultante a las del caucho natural, Los compuestos cacetilénicos u otros que contengan hidrógeno reactivo que tienda a reducir la concentración efectiva
 20. del catalizador, o a actuar como terminadores de cadena, han de mantenerse en un mínimo o eliminarse antes del uso, ya que consumen catalizador y además tienden a reducir el peso molecular del polímero resultante. Antes de la polimerización de acuerdo con este invento, ha de eliminarse
 25. por técnicas convencionales cualquier inhibidor normalmente presente en una diolefina comercial.

- Se obtienen polímeros excelentes de acuerdo con este invento utilizando isopreno Pure Grade o Research Grade (suministrados ambos por la Philips Petroleum Co. Bartlesville, Oklahoma, y ofrecidos como de una pureza de
- 30.

231653

3000



99 mols por ciento el primero y de 99,6 mols por ciento el segundo, y ambos con un índice de refracción, a 20°C. de $n_D^{20} = 1,422$).

- La única purificación que estos monómeros precisan, antes de usarlos, es la eliminación del inhibidor que contienen. Se logran también polímeros convenientes de acuerdo con este invento, partiendo de un isopreno de menor pureza (suministrado por Enjay Co. Inc.) de una pureza de 91-93% aproximadamente y que contiene pequeñas cantidades de alquil-acetilenos y otros varios no-saturados, a condición de que los compuestos acetilénicos se eliminen, y las impurezas no saturadas se reduzcan por métodos químicos y de fraccionamiento conocidos, para lograr un monómero dotado de una pureza de 95% aproximadamente, y un índice de refracción, a 20°C. del orden de $n_D^{20} = 1,4210$ a $1,4216$, aproximadamente. Una corrección final que ha resultado especialmente adecuada, consiste en someter el isopreno a reflujo con granalla de sodio o de otro metal alcalino, destilando a continuación el isopreno de la granalla.
20. La humedad, el oxígeno y otros componentes de la atmósfera, tienden a consumir catalizador, y a inhibir la polimerización y, preferentemente, deben conservarse en un mínimo en la zona de reacción, para este objeto, es corrientemente deseable manejar las diolefinas, en todo momento, sólo en contacto con sus propios vapores, o con atmósferas que contengan únicamente estos vapores y gases inertes, tal como helio o argon. Debe evitarse de un modo especial la presencia de compuestos tales como éteres, esterres, aminas y similares que a veces se consideran componentes indispensables de los sistemas catalizadores a base
- 25.
- 30.



231653

de metal alcalino; estos compuestos han de excluirse rigurosamente de las mezclas de reacción de este invento.

SISTEMAS DISOLVENTES.

- El procedimiento de este invento puede aplicarse
5. en forma de polimerización masiva, en cuyo caso los materiales monómeros se ponen en contacto con el catalizador en estado prácticamente no-diluido, o puede llevarse a cabo en forma de polimerización en solución, en la que los reactivos se disuelven y/o dispersan en
 10. un disolvente inerte adecuado. Cualquier disolvente que se emplee en el procedimiento de este invento, ha de ser un disolvente orgánico, no-polar y de naturaleza no-ácida. Los disolventes adecuados comprenden los hidrocarburos saturados y alifáticos disolventes, tales
 15. como las parafinas y cicloparafinas de cadena lineal y ramificada, que contengan de 3 a 16 átomos de carbono, tales como propano, pentano, hexano, heptano, dodecano, éter de petróleo, ciclopentano, ciclohexano, metil-ciclohexano y similares. A los disolventes se aplican
 20. las mismas consideraciones que al isopreno monómero, en cuanto a la pureza y a la ausencia de compuestos obstaculizadores. Un tratamiento que se ha comprobado que presenta ventajas especiales para la purificación de disolventes parafínicos tales como el éter de petróleo,
 25. consiste en agitarlos con ácido sulfúrico concentrado y en lavarlos a continuación con agua repetidas veces. Los disolventes, a continuación, pueden deshidratarse por paso a través de una columna de adsorción, de gel de sílice, alúmina, cloruro de calcio u otro deshidratante,
 30. y destilarse luego. Análogamente al caso del isopreno,

231653

300



el disolvente, después de purificarse, debe manejarse con preferencia solamente en contacto con su propio vapor o con atmósferas que contengan únicamente este vapor y gases inertes tal como helio o argón.

5. COMONOMEROS.

- Como antes se indicó las diolefinas, además de polimerizarse solas, pueden copolimerizarse con otros compuestos no-saturados, con ellas copolimerizables. En general, se prefiere que los compuestos copolimerizados constituyen no más del 25% con respecto al peso total de la diolefina, más los compuestos copolimerizados, dado que estos polímeros se aproximan más estrechamente a las propiedades del caucho de Hevea. Así pues, en cualesquiera copolímeros obtenidos por el
10. procedimiento de este invento partiendo de mezclas de monómeros que contengan una cantidad apreciable, por ejemplo 10% o más, de una diolefina, la parte de ésta derivada de la cadena del polímero, tendrá una
15. microestructura comparable a la del caucho de Hevea, y los copolímeros, en conjunto, acusarán propiedades
20. que los distinguirán de los copolímeros comparables, convencionalmente obtenidos. Los compuestos adecuados para la copolimerización con diolefinas en la aplicación práctica de este invento, comprenden compuestos polimerizables, etilénicamente no-saturados, tales como el
25. estireno, el alfa metil estireno, y similares. Los comonomeros han de estar exentos de éter, y de grupos nitrilo, nitro y otros altamente negativos. Se comprenderá, desde luego, que para los comonomeros han de conservarse las
30. mismas normas de pureza que para las diolefinas y el



231653

disolvente.

COMPONENTE CATALIZADOR A BASE DE LITIO, (A)

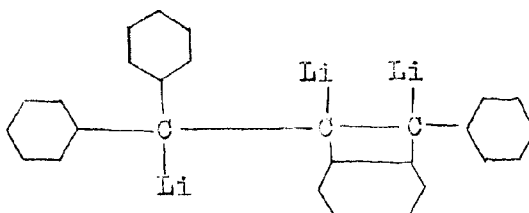
- El componente (A) a base de litio, del catalizador de este invento, puede ser litio metálico, com-
5. puestos organo-líticos u otros compuestos de litio en lo que este metal ejerza una acción de reducción suficientemente enérgica, para desplazar el hidrógeno del agua. La denominación "compuestos organo-líticos", tal como en esta memoria se emplea comprende los distintos
 10. litio-hidrocarburos, o sea los hidrocarburos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por litio, y enlaces de litio con compuestos aromáticos policíclicos. Los litio-hidrocarburos adecuados son, por ejemplo: compuestos alquil-litio, tales como litio-
 15. metilo, litio-etilo, litio-butilo, litio-amilo, litio-hexilo, litio-2-etilhexilo y litio-n-hexildecilo. Además, de los compuestos litio-alifáticos saturados, son también adecuados los compuestos- no-saturados tales como el litio-alilo, el litio-metalilo, y similares.
 20. Son asimismo adecuados los compuestos litio-arílicos, alkarílicos y aralkílicos, tales como el litio-fenilo, los distintos litio-tolilos y -xililos, el litio alfa- y beta-naftilo y similares. Resultan también convenientes las mezclas de los distintos compuestos litio-hidrocarburo.
 25. Por ejemplo, puede prepararse un catalizador haciendo reaccionar un compuesto inicial litiohidrocarburo, sucesivamente, con un alcohol y con una olefina tal como el isopropileno (o sea una técnica análoga a la técnica "Alfin") por cuyo medio una proporción mayor o menor
 30. del litio del hidrocarburo inicial pasa a formar un



231653

300

- litio-alkóxido y a constituir un nuevo compuesto órgano-
lítico con la olefina. Constituyen compuestos litio-
hidrocarburo adicionales, los compuestos polilitio-hidro-
carburo, tales como por ejemplo cualquier hidrocarburo
que contenga de la 40 átomos de carbono aproximadamente,
5. en el que el litio haya sustituido varios átomos de
hidrógeno. Como ejemplos de compuestos polilitio-
hidrocarburo pueden citarse los compuestos dilitio-
alkileno tales como el dilitio-metileno, dilitio-etileno,
10. dilitio-trimetileno, dilitio-pentametileno, dilitio-
hexametileno, dilitio-decametileno, dilitio-octodeca-
metileno, y 12-dilitio-propano. Otros compuestos
polilitio-hidrocarburo adecuados con los compuestos
polilitio-arilo, aralkilo y alkarilo, tales como el
15. 1,4-dilitio-benceno, 1,5-dilitio-naftaleno, 1,2-dilitio-
1,3-trifenilpropano, el compuesto de la fórmula:



- y similares. Son también adecuados los hidrocarburos
tri-líticos y superiores, tales como 1,3,5-trilitio-
20. pentano, o 1,3,5-trilitio-benceno. Otros compuestos
comprenden las distintas litio-hidrocarburo amidas.
Es también adecuado el hidruro lítico. Pueden emplearse
análogamente los enlaces litio-hidrocarburo aromático
polinuclear, producidos por simple reacción del litio
25. metálico con naftaleno, antraceno y los hidrocarburos

231653

30 OCT.



- aromáticos polinucleares análogos. El hidrocarburo adquiere una carga negativa sin perder ninguno de sus hidrógenos, y sirve como anión; el litio pierde un electrón, para servir como catión de la sal. Debe
5. tenerse presente que el litio metálico o los distintos compuestos de este metal pueden usarse solos o en cualquier combinación, como mezclas entre sí, como componente (A) del compuesto catalizador de este invento.
10. En cuanto a la cantidad de catalizador, en general, cuanto mayor sea la proporción de catalizador empleada, tanto más rápidamente se realizará la polimerización, y tanto más reducido será el peso molecular del producto. Generalmente, debe emplearse una cantidad
15. de compuesto catalizador, tal que contenga de 0,001 a 1,0 g. aproximadamente de litio elemental por cada 100 g. de monómeros en la mezcla de polimerización. Con preferencia, se utilizará la menor cantidad posible de catalizador que, ordinariamente, no contendrá más de
20. 0,5 g. de litio elemental, aproximadamente por 100 g. de monómero.
- En el caso de tener que usar litio metálico en el catalizador, el metal se funde, se sumerge por ejemplo en vaselina de petróleo, y la masa fundida se
25. somete, mientras se conserva por encima del punto de fusión del litio, a una agitación a gran velocidad en una atmósfera inerte, para producir litio metálico finamente dividido, dispersado en la vaselina de petróleo. La función de ésta es impedir que el aire entre en
30. contacto con el litio metálico; es también adecuado



231653

- cualquier otro medio que realice esta función, tal como otros hidrocarburos disolventes inertes, que hiervan por encima de 200°C. por ejemplo aceite mineral, parafina y similares. Debe tenerse presente que la
5. agitación a velocidad elevada no es el único medio de obtener litio metálico en estado finamente dividido; resulta adecuado cualquier otro sistema de producción de litio en estado finamente dividido. La preparación del catalizador de litio metálico, ha de realizarse en
10. un recipiente cerrado de material no-reactivo, tal como acero inoxidable o similar. Un agitador de velocidad elevada proporciona adecuadamente la agitación. Se han obtenido resultados excelentes con dispersiones de litio catalizador obtenidas como antes se indica, en
15. las que las partículas de litio tenían un diámetro medio de 20 micras aproximadamente, o una extensión superficial de 1 m² por gramo, aproximadamente.

- Los compuestos organolíticos, adecuados como catalizadores en la aplicación práctica de este invento,
20. se preparan de cualquier modo deseado. Una preparación conveniente de litio-hidrocarburos, implica la reacción de litio metálico con un haluro de hidrocarburo. En el caso de desearse emplear una litio-hidrocarburo amida, como catalizador, puede prepararse fácilmente este
25. compuesto por reacción de un litio-hidrocarburo con una amina secundaria, para obtener la amida correspondiente.

COMPONENTE CATALIZADOR, (B).

30. En general estará constituido por sustancias que proporcionen una gran extensión superficial y dotada



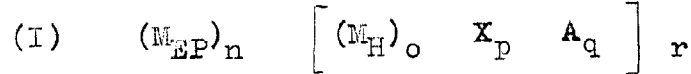
231653

- de una distribución ordenada de cargas en ella, para ejercer una acción directriz y ordenadora sobre los monómeros, durante la polimerización. Por ejemplo, el cloruro de litio, subproducto obtenido haciendo reaccionar litio con cloro-hidrocarburos, consiste en una
5. matriz o núcleo de cloruro lítico que contiene litio metálico en ella dispersado, en un grado extremadamente fino de subdivisión. Este material compuesto, al emplearse como catalizador para la polimerización de
10. diolefinas, proporciona polímeros de microestructura perfeccionada. Análogamente, cuando el litio metálico se entremezcla íntimamente con metales revestidos de óxido, tales como aluminio, hierro y similares, la combinación produce polímeros de microestructura superior.
15. Las sustancias especialmente preferidas, son las sales cuyos cationes están constituidos por metales electropositivos y cuyos aniones son complejos formados por metales pesados, boro, silicio o arsénico, covalentemente enlazados a uno o más grupos negativos, para
20. comunicar una carga negativa al grupo en conjunto. Además de los grupos negativos, el metal pesado puede también tener covalentemente enlazados a él, grupos relativamente neutros tales como alquilos, arilos, u otros grupos hidrocarbureados, grupos carbonilo, grupos
25. hidrato (H_2O), el radical hidruro, o similares. Por la denominación "metal pesado" deben entenderse todos aquellos elementos encerrados por el paréntesis encabezado "METALES PESADOS" y por las líneas negras gruesas que en él terminan, (que comprenden los lantánidos)
30. del sistema periódico que figura en la quinta edición



231653

del Manual de Química de Lange, publicado por Handbook Publishers, Inc. en 1944, pág. 54 y 55. Estas sales complejas pueden representarse en general por la fórmula:



5. en la que

M_{EP} es un metal electropositivo

M_H es un metal pesado, boro, silicio o arsénico.

X es un radical electronegativo, covalentemente enlazado a M_H .

A es un radical neutro, covalentemente enlazado a M_H .

10.

n, o, p, q y r son números enteros con la condición de que q puede ser cero.

En general, aunque no necesariamente, la covalencia máxima, muy comunmente 6, podrá educirse del metal pesado M_H , de tal modo que si

15. $V_H = a$ la covalencia (corrientemente la covalencia máxima) de M_H

$V_X = a$ covalencia de X,

$V_A = a$ covalencia de A,

entonces

$$oV_H = pV_X + qV_A$$

20. Además si

$E_E =$ electrovalencia positiva de M_{EP}

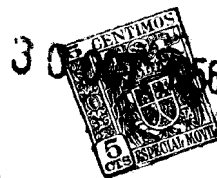
$E_H =$ electrovalencia positiva de M_H

$E_X =$ electrovalencia negativa de X

entonces

25.
$$nE_E = r(pE_X - oE_H)$$

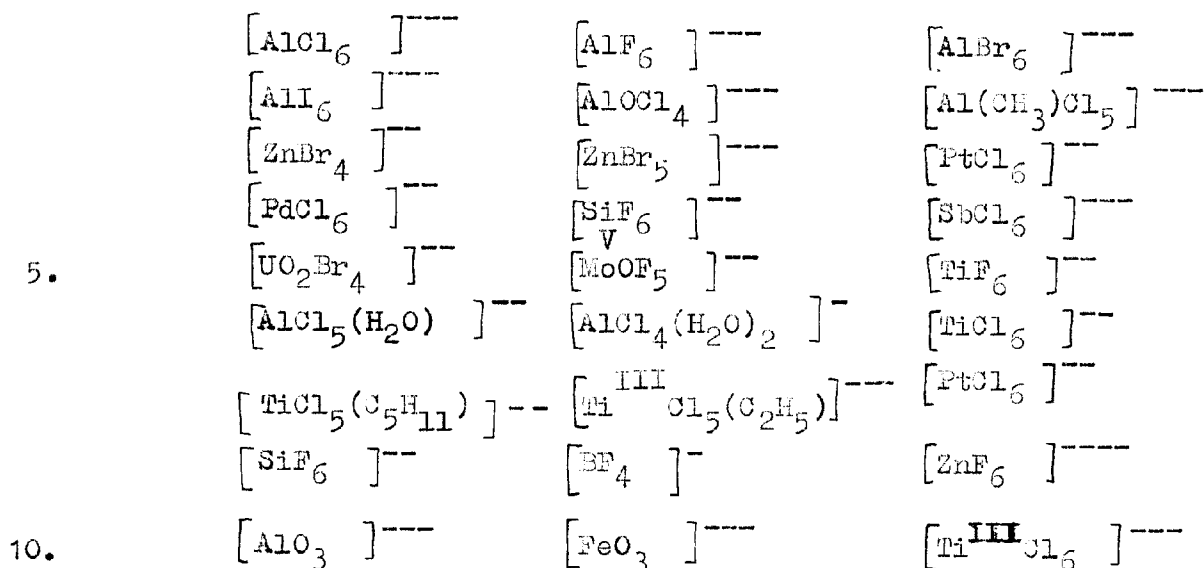
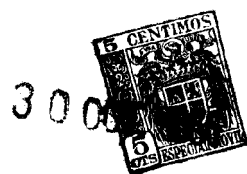
Los elementos adecuados que pueden representarse por M_{EP} , comprenden cualesquiera de los metales



231653

- enérgicamente electropositivos, especialmente los metales ligeros tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, magnesio y similares. Los elementos adecuados que pueden representarse por M_H comprenden, como antes se ha dicho, los elementos metálicos pasados, el boro, el silicio y el arsénico, siendo ejemplos típicos de estos cuerpos el aluminio, titanio, mercurio, vanadio, manganeso, moribdeno, cromo, cobalto, hierro, cinc, platino, níquel, lantano y similares. Los grupos negativos apropiados, que se representan por el radical X, pueden ser el fluor, cloro, bromo, iodo, oxígeno y grupos hidroxilo y grupos hidrocarburo, que contengan hasta 40 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fenilo y grupos análogos. Como ejemplos de grupos neutros, apropiados, representados por el radical A, pueden citarse el carbonilo (CO), el grupo hidrato (H_2O) y análogos. Se comprenderá que cuando cualquiera de los subíndices n, o, p, q, y r es mayor que la unidad, los radicales que afectan no precisan ser radicales puros, sino que pueden ser mezclas de radicales, separadamente calificados por las posiciones que ocupen. Figura una discusión extensa de los complejos, en la sexta edición de la Química Inorgánica de Ephraim, Interscience Publishers, Inc., Capítulos 10, 11 y 12 como ejemplos de aniones complejos típicos que pueden proporcionar el grupo aniónico $(M_H)_o X_p A_q$ de las sales (I) pueden citarse los representados por las fórmulas

231653



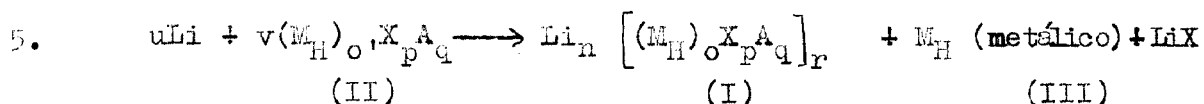
Se obtienen resultados especialmente buenos con compuestos catalizadores en los que la sal compleja (E) se formó "in situ" en contacto con el componente (A) catalizador a base de litio, por reacción del exceso de litio metálico o de un covalente, o de otro compuesto de litio en el que este metal ejerce una acción reductora suficientemente energética para desplazar el hidrógeno del agua (todos éstos pueden suministrarse convenientemente por un exceso del componente (A) catalizador a base de litio; el exceso que queda de las reacciones que a continuación se estudian, sirve como componente (A) en el compuesto catalizador, y el producto de reacción sirve como componente (B) sobre un compuesto adecuado de metal pesado, con reducción de éste, o al contrario, en cuyo caso el litio metálico o compuesto lítico covalente que ha de servir como componente (A), catalizador a base de litio, se produce "in situ" en contacto con el componente -sal compleja- por reducción mediante un metal o compuesto metálico covalente, todavía más



231653

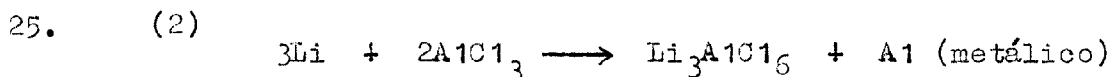
electropositivo que el litio. La reacción generalizada del litio metálico con un compuesto de metal pesado, para formar estos complejos, es la siguiente:

(1)

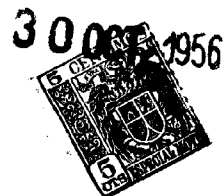


La ecuación anterior no está compensada, porque los coeficientes la complicarían indebidamente. Los coeficientes "u" y "v" tendrán los valores exigidos por las valencias, de los radicales a que afectan. La notación es la misma que en la fórmula (I) anterior, con la adición de o' que es un entero que puede ser diferente de o para admitir los cambios de valencia de M_H y la estructura de los compuestos en el curso de la reacción.

10. En algunos casos, el metal pesado M_H no se reduce al estado metálico libre (III), en cuyo caso, este término no figurará en la ecuación. Corrientemente, el litio se empleará en exceso y la parte que no haya entrado en reacción proporcionará parte o todo el componente (A) del catalizador a base de litio. Por ejemplo en una aplicación preferida, el litio metálico en exceso reacciona con tricloruro de aluminio de acuerdo con la reacción.



el litio metálico en exceso puede servir como componente A, catalizador a base de litio, del compuesto catalizador.



231653

Como medida del exceso de litio empleado, un valor designado con la denominación de "exceso estequiométrico" se definió como

(2.1)

$$5. \quad S = \frac{[Li]}{[AlCl_3]} - \frac{3}{2}$$

en la que

S = valor del exceso estequiométrico

[Li] = mols de litio empleadas

10. $[AlCl_3]$ = mols de tricloruro de aluminio empleadas

en el caso de complejos distintos de los constituidos por litio metálico y cloruro de aluminio, el exceso estequiométrico, se calculará por la fórmula

(2.2)

$$15. \quad \frac{[Li]}{[(M_H)_o, X_p A_q]} - \frac{u}{v} = S$$

en el caso de complejos obtenidos por reacción de litio metálico, de acuerdo con la ecuación (1) anterior o

20. (2.3)

$$\frac{[LiR]}{[(M_H)_o, X_p A_q]} - \frac{w}{x} = S$$

en el caso de complejos obtenidos por la reacción de reducción de compuestos de litio, de acuerdo con la

25. ecuación (4) que figura más adelante. En las ecuaciones

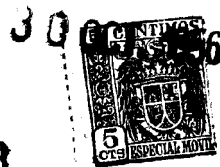
(2.2) y (2.3)

[Li] = mols de litio empleadas

$[(M_H)_o, X_p A_q]$ = mols del compuesto $(M_H)_o, X_p A_q$ usadas

30. [LiR] = mols de reductor de litio empleadas, y

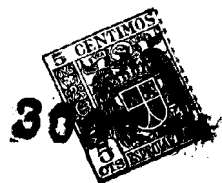
231653



u, v, w y x son los coeficientes de la ecuación (1) anterior, o de la ecuación (4) que figura más adelante.

- Se comprobó que se obtuvieron los mejores resultados cuando los valores de S fueron, por lo menos 2 y,
5. con preferencia 6 o más; cuando no se emplea enlace aromático de litio, además del simple complejo, como se describe luego. Las proporciones preferidas para este último caso se establecen en combinación con la discusión de los enlaces aromáticos de litio que figura más adelante.
 10. Teóricamente no existe límite superior, excepto el impuesto por consideraciones económicas. Las polimerizaciones se han llevado a cabo con valores de S tan elevados como 25. La reacción del litio o compuesto reductor del mismo con el tricloruro de aluminio,
 15. u otro compuesto de metal pesado, se realiza fácilmente a temperaturas elevadas, por ejemplo agitando el tricloruro de aluminio con litio metálico o compuesto del mismo finamente dividido. Pueden producirse complejos análogos mezclando y agitando litio metálico o un compuesto
 20. lítico, en el que el litio ejerza una enérgica acción reductora, con óxidos y haluros de otros metales adecuados. En algunos casos, el óxido puede suministrarse en forma de la capa de óxido de la superficie de los metales, por ejemplo polvo de aluminio, de hierro o de cinc y similares
 25. que contengan capas de óxido, pueden hacerse reaccionar con litio metálico para obtener compuestos catalizadores para usarse en este invento. En tales casos, el revestimiento o capa de óxido dado que no puede reaccionar por completo, funcionará como sustancia que
 30. ejerce una influencia directriz sobre las diolefinas

231653



monómeras durante la polimerización.

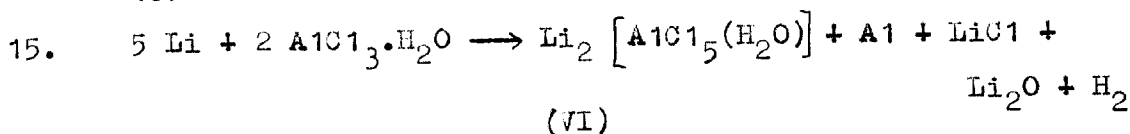
El grupo hidrato (H₂O) se citó anteriormente como componente adecuado para funcionar como radical neutro A. Este grupo parece ser especialmente ventajoso

5. para conseguir la formación más rápida de los complejos y un ritmo de polimerización más acelerado, cuando el metal pesado M_H que interviene es el aluminio, titanio o boro. Por ejemplo, puede emplearse como compuesto (II)

de partida de metal pesado, un cloruro de aluminio

10. más o menos completamente hidratado; la reacción con el cloruro de aluminio monohidratado, se realiza de modo probablemente algo parecido al que indica la reacción siguiente:

(3)



Los átomos de hidrógeno del complejo (VI) pueden probablemente desplazarse en mayor o menor grado por el litio.

20. Se han obtenido excelentes resultados con cloruro de aluminio que contenía de 0,1 a 1,0 mol de agua por mol de cloruro de aluminio. Las mismas consideraciones de la relación de exceso de litio con respecto al cloruro de aluminio, se aplican al cloruro de aluminio hidratado

25. en relación con el cloruro de aluminio anhidro. El litio reaccionará también con el hidrato de fluoruro de boro (BF₃·H₂O) para proporcionar catalizadores eficaces para usarse en este invento.

30. Se ha indicado también anteriormente que el complejo puede obtenerse por la acción reductora de

231653

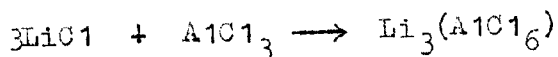
3000



de litio metálico con un compuesto de metal pesado para formar la sal compleja, el litio-hidrocarburo puede suministrarse en exceso; la parte no utilizada del mismo, sirve para proporcionar todo el componente (A), catalizador a base de litio, o parte del mismo. Puede usarse convenientemente un exceso de 0,001 a 10 mols de litio-hidrocarburo, por mol de complejo.

5. Aunque, como antes se indicó se prefiere emplear complejos que se haya formado "in situ" por reducción de los compuestos de metal pesado, se comprenderá que pueden también emplearse complejos formados por otros métodos. Por ejemplo, pueden formarse complejos por la reacción de una sal de un metal altamente electropositivo con un compuesto de metal pesado, pudiendo servir de ejemplo la reacción del cloruro de litio con el cloruro de aluminio:

(6)



10. Los complejos obtenidos por la reacción anterior y otras análogas, pueden mezclarse con catalizadores a base de litio, para preparar los compuestos catalizadores de este invento.

15. Como antes se indicó, el litio reacciona con los hidrocarburos aromáticos polinucleares, tales como el naftaleno, antraceno, bifenilo y similares, para formar compuestos de adición análogos a sales, sin sustituir hidrógeno en el hidrocarburo; ver Paul y otros Journal Of American Chemical Society, 78, 116

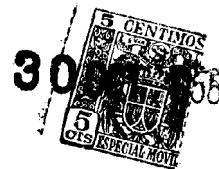
20. (1956). Cuando se utilizan estos compuestos como compo-

231653

30 OCT



- nentes (A) a base de litio, en combinación con complejos (B) previamente formados de acuerdo con las reacciones (1) o (4) anteriores, se obtienen resultados especialmente ventajosos, y se reduce en alto grado la sensibilidad del procedimiento a contaminaciones y variaciones de aplicación de poca importancia. Se cree sin absoluta adhesión a esta teoría, que la inclinación de la curva de adsorción de estos compuestos litio-aromáticos sobre las superficies de los compuestos complejos, es muy reducida a las concentraciones óptimas para la polimerización, de modo que las variaciones inevitables en la cantidad de compuesto litio-aromático realmente suministrada (debidas a errores de manipulación y/o destrucción del compuesto por oxígeno u otra contaminación) no alterarán en grado apreciable la concentración efectiva del compuesto litio-aromático en el campo de reacción. Como ejemplos de hidrocarburos aromáticos adecuados susceptibles de formar productos de adición con el litio, pueden citarse los compuestos aromáticos polinucleares y alquilados, tales como naftaleno, antraceno, criseno, estilbena, difenilmetano, fluoreno, naftaceno, 1-metil-naftaleno, fenantreno, acenafteno, difenilo, pireno, trifenileno, dibenz-(a,h)-antraceno, grafito, negro de humo y similares. La sal compleja con que se utiliza el compuesto litio-hidrocarburo aromático, puede haberse preparado con un exceso estequiométrico comprendido entre los límites citados anteriormente para esta variable. La reacción molar de compuesto litio-hidrocarburo aromático a la sal compleja, puede variar en sentido ascendente, desde valores extremadamente reducidos de,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



231653

- por ejemplo 0,01, no existiendo teóricamente límite superior. Se han conseguido resultados especialmente buenos cuando la relación entre las mols totales de litio metálico empleado en la preparación del complejo de cloruro de aluminio más las mols de enlace de litio, y las mols de cloruro de aluminio utilizado en la preparación del complejo es del orden de 3,00 a 4,00, y cuando la relación de las mols de enlace de litio a las mols de cloruro de aluminio usado en la preparación del complejo es del orden de 0,01 a 0,25.

OPERACION DE POLIMERIZACIÓN Y RECUPERACION DEL POLIMERO.

- Para preparaciones de laboratorio, en pequeña escala, las reacciones de polimerización pueden realizarse convenientemente en botellas de vidrio cerradas con tapones de corona revestidos con pan de aluminio u otro material inerte y flexible en hojas, Las botellas, antes de usarse, han de secarse, por ejemplo por flameado e inundación con helio, argon u otro gas inerte. A menudo es conveniente, aun cuando el isopreno y el disolvente (si se usa) hayan sido purificados previamente, someter los materiales a una última purificación antes de cargarlos, tal como por ejemplo haciéndolos pasar a través de una columna de adsorción de gel de sílice, durante la carga. Los disolventes preferidos son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos disolventes, tales como el pentano, hexano, heptano, éter de petróleo, benceno, ciclopentano y similares. Con preferencia, durante la carga, se conserva en la botella una atmósfera de gas inerte tal como helio, argon o similar, para evitar el contacto del oxígeno con el monómero, y corrien-

30 OCT

231653



- temente será deseable completar la purga del oxígeno del sistema, permitiendo la evaporación de una parte del isopreno, con la botella mal cerrada. El compuesto catalizador, que corrientemente presentará la forma
5. de una solución o suspensión del catalizador, de movimiento fácil, se introduce comunmente la última, inmediatamente antes de cerrar el tapón de corona. Una jeringa, hipodérmica es un dispositivo conveniente para manejar el catalizador, dado que lo conservará fuera
 10. del contacto de la atmósfera. La botella cerrada puede colocarse en una rueda polimerizadora, dispuesta para sumergir la botella en un baño de agua a la temperatura de polimerización deseada, y hacerla girar en él; o bien, después de una breve sacudida u otra agitación
 15. para mezclar el catalizador con los demás ingredientes, la botella puede dejarse permanecer en reposo en un medio mantenido a la temperatura de polimerización deseada. La polimerización se terminará corrientemente en 3 a 60 horas, según la temperatura, la concentración del
 20. catalizado y otras condiciones implicadas. Corrientemente es necesario romper la botella para retirar el polímero, que, por no tener antioxidantes, es extremadamente susceptible a la oxidación. Un método preferido para resguardar el polímero de la oxidación,
 25. consiste en verterlo en metanol, isopropanol u otra solución alcohólica de un antioxidante y agitar la mezcla. El alcohol sirve como vehículo para distribuir el antioxidante, como agente para destruir el catalizador, y hace que el polímero se separe de cualquier
 30. disolvente usado en la masa de polimerización. El polímero



231653

separado se lava a continuación preferentemente con agua en un molino de rodillos, corrientemente con adición de ulteriores agentes de estabilización, y se seca.

- En las polimerizaciones en gran escala de acuerdo con este invento, deben usarse técnicas correspondientes. Comúnmente, la reacción se llevará a cabo en autoclave cerrado provisto de una envoltura de transmisión de calor, y de un agitador rotativo. La evitación de la contaminación con oxígeno, se obtiene muy fácilmente evacuando el recipiente antes de cargar el isopreno y el disolvente (si se usa) y evaporando y dejando escapar una parte de la carga, para eliminar o arrastrar cualesquiera trazas de oxígeno presente.
5. Como precaución para la pureza del monómero y del disolvente, en la tubería de carga de estos materiales se inserta, con preferencia, una columna de adsorción de gel de sílice o de otro material adecuado. El catalizador, con preferencia se carga el último, convenientemente desde un recipiente auxiliar de carga,
10. sometido a presión por medio de un gas inerte, y que comunica con el recipiente de polimerización mediante una tubería provista de válvulas. Es conveniente disponer un condensador de reflujo para facilitar la regulación de la temperatura de reacción, que corrientemente se conservará entre 0° y 150°C. con preferencia entre 30°
15. y 80°C. Al terminar la polimerización, se extrae la masa polimerizada, se sumerge en una masa de metanol, isopropanol u otro alcohol que contenga un antioxidante, y se agita con ella para precipitar el polímero, destruir el catalizador e incorporar el antioxidante. La masa
20. 30.

300

231653



precipitada puede malaxarse con agua en un molino de lavado, para eliminar el alcohol, incorporando nuevo antioxidante durante esta operación. A continuación, el producto se seca para conservación y empleo.

5. DATOS OBTENIDOS POR ANALISIS INFRA-ROJO.

Los datos que figuran a continuación, en cuanto a las proporciones de adiciones cis-1,4; trans-1,4; 1,2 y 3,4 en los productos a que este invento se refiere, se determinaron por análisis con rayos ^{infra}rojos. Las

10. cantidades relativas de las cuatro estructuras citadas, se averiguan por medio de la medición de las intensidades de las bandas de absorción infra-roja, a 8,85, 8,68, 10,93 y 11,25 micrones, para los cuatro tipos de estructuras, en el orden dado e introduciendo esos valores
15. en la ecuación:

$$D^i = e_1^i C_1 + e_2^i C_2 + e_3^i C_3 + e_4^i C_4$$

en la que

D^i = absorbancia (densidad óptica) del polímero a la longitud de onda i

20. $e_{1,2,3 \text{ o } 4}^i$ = poderes absorbentes de las distintas estructuras a la longitud de onda i ; los subíndices 1,2,3 y 4 se refieren a las varias estructuras componentes,

y

25. $C_{1,2,3, \text{ o } 4}$ = concentraciones de las diferentes estructuras; los subíndices 1,2,3 o 4 se refieren a las varias estructuras componentes.

Las cuatro ecuaciones obtenidas de este modo, se resuelven para C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , valores de las concentraciones de las estructuras componentes cis-1,4; trans-1,4; adición 1,2 y adición 3,4, componentes del polímero.



231653

Las longitudes de onda máximas elegidas y los valores de los poderes absorbentes e^i para las distintas estructuras a estas longitudes de onda, figuran en la

5. tabla siguiente:

PODERES ABSORBENTES MOLARES e^i a longitudes de onda de

| | 8,68 micrones | 8,85 micrones | 10,98 micrones | 11,25 micrones |
|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Adición 1,2 | 3,531 | 3,531 | 149,0 | 10,199 |
| Adición 3,4 | 1,541 | 1,815 | 7,363 | 145,0 |
| Adición <u>cis</u> -1,4 | 3,583 | 6,518 | 1,860 | 1,530 |
| 10. Adición <u>trans</u> -1,4 | 5,927 | 1,934 | 2,277 | 1,385 |

Los valores de los porcentajes para los distintos tipos de productos de adición, sobre la base del polímero total, se obtienen dividiendo la concentración absoluta de cada tipo de componente, por la suma de las concen-

15.

traciones de los cuatro tipos de componentes (1,2; 3,4; cis; y trans) determinadas, y multiplicando por 100% de modo que la suma de los porcentajes dados será siempre 100%. Se facilita también otra cifra de porcentaje, a saber la "no-saturación total encontrada", que es el

20.

cociente de la suma de las concentraciones de las distintas estructuras componentes encontradas por análisis infrarrojo, dividida por la concentración de la solución utilizada en el análisis, que se averigua determinando

25.

los sólidos totales. Un valor total encontrado superior a 95% aproximadamente, indica, con probabilidad, un cierto error de medición en el análisis. Los valores inferiores a 95% indican probablemente que la diferencia entre esta cifra y 100% representa isopreno polimerizado en estructuras distintas de los tipos de adición cis-1,4;

30.

trans-1,4; 1,2 y 3,4; y los valores "netos" de las proporciones de estas estructuras se obtendrán multi-

231653



- plicando las cifras dadas, por la no-saturación total encontrada. Así, si la no-saturación cis-1,4 resulta ser de 91% y la no-saturación total encontrada es de 95% la no-saturación neta de cis-1,4 será el 95% de 91%, o sea el 86,4% de no-saturación neta de cis-1,4. La no-saturación neta cis-1,4 se ha comprobado que es un criterio importante con respecto a la excelencia de los polímeros; en general, los polímeros que tengan una no-saturación neta de cis-1,4 de 85% o mejor, se parecerán al caucho de Hevea por formar complejos cristalinos con nitrato de plata y por proporcionar vulcanizados de excelente resistencia en caliente y módulo.
- 5.
- 10.

- Teniendo presente la discusión anterior, a continuación figuran ejemplos detallados de la aplicación práctica de este invento. Todas las partes dadas son ponderales.
- 15.

EJEMPLO 1.

A. Preparación del catalizador

- | | | |
|-----|--|---------|
| | Tricloruro de aluminio | 1 g. |
| 20. | Dispersión de litio (dispersión de litio al 35% en vaselina) | 2,45 g. |
| | Eter de petróleo | 100 ml. |

- Estos componentes se cargaron en un frasco previamente purgado con helio y provisto de un agitador.
25. Los componentes se agitaron juntos a 25°C. durante 15 horas.

B. Polimerización

- | | | |
|-----|--|-------|
| | Isopreno | 30 g. |
| | Suspensión de catalizador (preparado como se ha descrito) | 1 ml. |
| 30. | Pentano | 90 g. |



231653

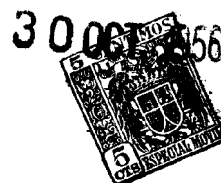
- Los cuerpos anteriores se cargaron en una botella de polimerización de 170 g. que previamente se había flameado y purgado con helio, y que contenía una barra magnética agitadora. La botella se cerró, se
5. inició la agitación magnética y la temperatura se elevó a 55°C. Al cabo de 3 horas, la polimerización se había iniciado, después de lo cual la temperatura descendió a 20°C. y la agitación se continuó mientras fué posible. Al cabo de 18 horas a contar desde el principio de la
10. operación, se abrió la botella, rompiéndola, y la solución de poliisopreno se precipitó por adición de isopropanol que contenía el 2% de mercaptobencimidazol (para protegerla contra la oxidación). A continuación se lavó el coaguló, hasta eliminar el isopropanol, en
15. un molino lavador, y se secó en un horno en vacío, durante 18 horas a 50°C.

- El polímero resultante, por análisis infrarojo acusó 93,9% de cis-1,4; 0,7% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 5,3% de adición 3,4; la no-saturación total encontrada
20. era de 92,5%. De las muestras sometidas a tensión del poliisopreno sin curar, así como los vulcanizados del mismo, se obtuvo, por rayos X, un diagrama fibrilar análogo al del caucho de Hevea. Impregnado en una solución etanol-tolueno-agua de nitrato de plata durante
25. 24 horas, el polímero formaba un complejo que proporcionó; por rayos X, el mismo diagrama que una muestra de caucho de Hevea análogamente tratada.

C. Composición y vulcanización

Partes

30. Poliisopreno (preparado como se ha descrito) o crepe pálido de caucho de Hevea 100



231653

| | | |
|----|---------------------|-----|
| | Antioxidante | 1 |
| | Acido esteárico | 4 |
| | Oxido de cinc | 6 |
| | Azufre | 3 |
| 5. | Mercaptobenzotiazol | 0,5 |

Se prepararon dos composiciones de acuerdo con los datos anteriores, empleando en una el poliisopreno y, en otra, el crepé pálido. Las muestras se curaron a 126,5°C. durante periodos de 30, 45 y 60 minutos. A continuación se indican las propiedades de los vulcanizados.

TABLA I

| | | CAUCHO | |
|-----|---|--------|--------------|
| | | Hevea | Poliisopreno |
| 15. | Módulo 600% (libras por pulgada cuadrada) | | |
| | Curado 30 minutos | 500 | 325 |
| | Curado 45 minutos | 1150 | 800 |
| | Curado 60 minutos | 1375 | 825 |
| | Resistencia a la tensión (libras por pulgada cuadrada) | | |
| 20. | Curado 30 minutos | 2125 | 2800 |
| | Curado 45 minutos | 2825 | 3000 |
| | Curado 60 minutos | 3575 | 3175 |
| | Elongación a la rotura (%) | | |
| | Curado 30 minutos | 810 | 850 |
| | Curado 45 minutos | 760 | 730 |
| | Curado 60 minutos | 760 | 760 |

25. El compuesto de poliisopreno de este ejemplo, se moldeó en forma de atomizador y se vulcanizó a 126,5°C. durante 60 minutos. El bulbo o pera resultante se acopló a un atomizador y proporcionó excelente



231653

servicio.

EJEMPLO 2.

Se realizaron una serie de operaciones, empleando el procedimiento del ejemplo 1, y utilizando cloruro de aluminio y otras substancias que forman complejos al reaccionar con litio, y se variaron las proporciones de estos cuerpos, como se indica en la Tabla 2, en la que figuran también las condiciones de polimerización y los análisis infra-rojos de los polímeros.



356

PLATA II

35 *no*

231653



3007-356

| Componentes del catalizador ¹ | Litio (Gramos) | Material reaccionado con litio | (Gramos) | Isopreno empleado. | Pentano empleado. | Temperatura de polimerización, °C | | Proporciones de estructuras encontradas por análisis infrarrojo. (Porcentajes) | | | | |
|--|----------------|--|----------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|------------|------|------|-------------------|
| | | | | | | Al Pril-cido. | Después de empezar la polimerización. | cis-1,4- | trans-1,4- | 1,2- | 3,4- | Total encontrado. |
| | 0.085 | AlCl ₃ | 2.6 | 100 | 300 | 55 | 55 | 93.1 | 0 | 0 | 6.9 | 90.6 |
| | 0.56 | AlCl ₃ | 2.6 | 100 | 300 | 55 | 25 | 93.2 | 0 | 0.2 | 6.6 | 89.2 |
| | 0.35 | THCl ₄ | 1.73 | 100 | 100 | 60 | 60 | 92.9 | 0 | 0 | 7 | 90.5 |
| | 0.06 | Polvo de aluminio ² Oxido de silicio | 0.023 0.035 | 100 | 300 | 50 | 35 | 94.3 | 0 | 0 | 5.6 | 91.5 |
| | 0.15 | Polvo de aluminio ² | 0.25 | 100 | 300 | 70 | 70 | 88.3 | 2.1 | 0.2 | 9.4 | 99.9 |
| | 0.15 | Polvo de cinc ² | 0.35 | 100 | 300 | 70 | 70 | 90.0 | 0.0 | 0.2 | 9.9 | 97.8 |
| | 0.15 | Polvo de hierro ² | 0.35 | 100 | 300 | 70 | 70 | 90.5 | 0.0 | 0.2 | 9.3 | 97.8 |

1. Estas cifras se refieren a las cantidades de componentes que realmente entraron en el recipiente de polimerización. Los catalizadores se prepararon en escala relativamente grande, partiendo de cantidades superiores de materiales primitivos, y el catalizador utilizado y que figura en la tabla es una parte alícuota de la preparación en gran escala.

2. La acción de estos catalizadores parece ser debida a la acción del litio sobre el óxido que cubre los polvos metálicos. Además, la misma capa de óxido parece ejercer alguna influencia directriz sobre la mezcla de polimerización.



231653

EJEMPLO 3.

- 5. Eter de petróleo 250 ml.
- Isopreno 100 ml.
- Litio amilo 20 ml.
- ($6,75 \times 10^{-4}$ mols Li/ml.)
- Tetracloruro de titanio 5 ml.
- (solución molar normal)

10. Los cuerpos anteriores se introdujeron, en el orden indicado, en una botella corriente dotada de barra de agitación magnética en su interior. Durante la carga, se conservó la inundación de helio. La botella se cerró y colocó en un baño de salmuera conservado a menos de 20°C. acoplándose un dispositivo magnético de agitación en la parte inferior del baño para activar la barra de la botella. La reacción se prolongó durante

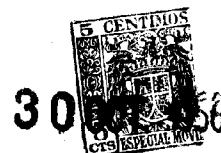
15. 18 horas, después de las cuales se abrió la botella y se vertió el contenido en isopropanol que contenía un antioxidante, para precipitar el polímero. Este acusó un contenido de gel de 31,0% y una viscosidad intrínseca de 3,54. El análisis infra-rojo indicó que el polímero

20. contenía 96,5% de cis-1,4; 0,0% de trans-1,4; 0,0% de 1,2; y 3,5% de no-saturación 3,4 siendo de 88,6% la no-saturación total encontrada.

EJEMPLO 4.

A. Preparación del catalizador.

- 25. Tricloruro de aluminio. 50 g.
- Agua 5.1 ml.
- Dispersión de litio 70 g.
- (suspensión en petrolato blanco con un 35% de litio en peso)
- 30. Eter de petróleo 500 ml.



231653

Las proporciones anteriores proporcionan 0,75 mol de agua por mol de tricloruro de aluminio. El litio en exceso, por encima del preciso para reaccionar de acuerdo con la ecuación (2) anterior y también para descomponer el agua (suponiendo que esto ocurra) es de 7,1 mols de litio por mol de tricloruro de aluminio.

Para esta preparación se utilizó un matraz de fondo esférico dotado de barra magnética de agitación. El tricloruro de aluminio y el agua se cargaron en primer lugar, y a continuación el éter de petróleo y (con inundación de helio y agitación) la dispersión de litio. La masa de reacción se agitó a 25°C. durante 15 horas, y luego se sometió a presión por medio de helio en un frasco de conservación previamente flameado e inundado con helio.

B. Polimerización

| | | |
|-----|--|---------|
| | Isopreno (pure grade de la Phillips Petroleum Co. sometido a reflujo con sodio) | 150 ml. |
| | Eter de petróleo | 450 ml. |
| 20. | Catalizador (preparado como se ha descrito y con 0,037 g. de exceso de litio por ml.) | 2.5 ml. |

Los componentes anteriores se introdujeron en una botella corriente de 793 g. previamente flameada e inundada con helio, y que estaba dotada de una barra de agitación magnética. Se cerró la botella y se colocó en un baño de agua, dotado de agitación magnética, a 55°C. durante 5 días. Después de este período se extrajo la botella, se abrió y se retiró el polímero que se vertió en isopropanol para precipitarlo. El polímero

30 OCT. 1950

231653

30 OCT 1950
5 CENTIMOS
ESPECIAL MOVIE

precipitado se lavó luego con agua en un molino de lavado y durante esta operación se añadieron 2,5 partes de un antioxidante para estabilizar el polímero. El análisis infra-rojo indicó que el polímero contenía 94,4% de

5. cis-1,4; 0,0% de trans-1,4; 0,3% de 1,2 y 5,3% de no-saturación 3,4; la no-saturación total encontrada, fué de 95,3%.

EJEMPLO 5.

A. Preparación del catalizador

- | | | |
|-----|---|---------|
| 10. | n-Heptano | 150 ml. |
| | agua | 2 ml. |
| | Dispersión de litio (dispersión al 35% en petrolato) | |
| | Primera porción | 1, g. |
| | Segunda porción | 1, g. |
| | Tercera porción | 1, g. |
| | Cuarta porción | 2, g. |
| 15. | Quinta porción | 7, g. |
| | Trifluoruro de boro, gas | -- |

En esta preparación se utilizó un frasco provisto de agitador y regadera para la introducción de los gases por debajo del nivel del líquido en el frasco.

20. Este tenía también una abertura con tapón de cristal para su inundación con helio, y un baño de refrigeración. Se introdujeron el heptano y el agua, y se hizo barbotar el trifluoruro de boro en la mezcla, con
25. agitación, durante media hora. Luego se añadieron las tres primeras porciones de dispersión de litio a intervalos de 30 minutos, agitando y continuándose la introducción de trifluoruro de boro durante los intervalos entre las adiciones, y media hora más después de la
30. última adición. Terminado este período, se interrumpió la introducción de trifluoruro de boro y se añadió la



231653

cuarta porción de suspensión de litio agitándose toda la mezcla durante otras 18 horas, a 25°C. La mezcla completa se sometió a presión por medio de helio, en un frasco de conservación previamente flameado e inundado con helio. La titulación con ácido clorhídrico indicó que el catalizador contenía 0,0063 g. de exceso de litio por ml.

B. Polimerización

- | | | |
|-----|--|---------|
| | Isopreno | 60 g. |
| 10. | Etter de petróleo | 125 g. |
| | Catalizador (preparado como se ha descrito) | 2,0 ml. |

Los cuerpos anteriores se introdujeron y cerraron en una botella de polimerización previamente inundada con helio y provista de agitación magnética. La botella se colocó en un baño provisto de agitador magnético y a una temperatura de 55°C. que descendió a 30°C. después de 2 horas, en cuyo momento pareció haberse terminado el período de inducción. La reacción se continuó a 30°C. durante 4 días; al final de este período se abrió la botella y se recuperó el polímero como en el ejemplo anterior. El examen infra-rojo indicó que el polímero contenía 94,3% de cis-1,4; 0,2% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 5,6% de no-saturación 2,3; la no-saturación total encontrada era de 93,3%.

EJEMPLO 6.

A. Preparación del catalizador

- | | | |
|--|--|---------|
| | Etter de petróleo (saturado con agua) | 150 ml. |
| | Tetracloruro de titanio | 4,1 ml. |

3000



231653

| | |
|---|--------|
| n-heptano | 25 ml. |
| Dispersión de litio (dispersión al 35% en petrolato) | 6 g. |

5. El éter de petróleo se enfrió a 0°C. y se añadió el tetracloruro de titanio. Luego se añadieron el heptano y la dispersión de litio, agitándose la mezcla durante una hora. El producto se pasó luego a una botella de conservación, que previamente se había inundado con helio.

10. B. Polimerización.

| | |
|--|--------|
| Éter de petróleo | 225 g. |
| Isopreno | 75 g. |
| Catalizador (preparado como se ha descrito) | 2 ml. |

15. Los componentes anteriores se introdujeron en una botella de polimerización que a continuación se inundó con helio y se cerró. La botella contenía una barra de agitación magnética y se colocó en un baño a 50-55°C. durante 24 horas; en el fondo del baño se

20. dispuso un agitador magnético. Pasado este tiempo, se abrió la botella recuperándose el polímero como en los ejemplos anteriores. El examen infra-rojo indicó que el polímero contenía 91,8% de cis-1,4; 1,8% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 6,4% de no-saturación 2,3; la

25. no-saturación total encontrada fué 91,3%.

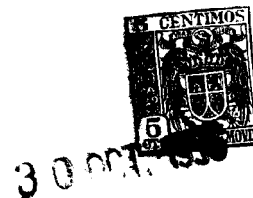
EJEMPLO 7.

A. Preparación del catalizador.

| | |
|--|---------|
| Trifluoruro de aluminio mono-hidratado ($AlF_3 \cdot H_2O$) | 5,62 g. |
| n-heptano | 200 ml. |
| Dispersión de litio (al 35% en petrolato) | 7,40 g. |

30.

231653



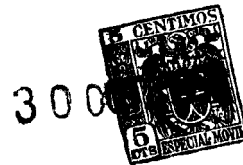
En esta preparación se utilizó un frasco dotado de agitador y con conexiones para inundar con helio el espacio libre por encima del nivel del líquido. Primero se introdujeron el fluoruro de aluminio y el n-heptano, iniciándose la agitación y la inundación con helio. A continuación se añadió la dispersión de litio, y se agitó la masa durante una hora. Luego se trasladó la masa a una botella de conservación, previamente inundada con helio.

Las proporciones anteriores dan un exceso de 3,2 mol de litio por mol de trifluoruro de aluminio mono-hidratado, suponiendo una reacción análoga a la reacción (2) anterior con el trifluoruro de aluminio, y la sustitución por litio de todo el hidrógeno del agua de hidratación.

B. Polimerización

| | |
|--|---------|
| Eter de petróleo | 250 ml. |
| Isopreno | 75 ml. |
| Catalizador (preparado como se ha descrito) | 5 ml. |

Los componentes anteriores se sometieron a polimerización, recuperándose el polímero como en el ejemplo 5. El análisis infra-rojo acusó el 91,1% de cis-1,4; 3,5% trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 5,4% de no-saturación 3,4; la no-saturación total encontrada fué de 100,3%.



231653

EJEMPLO 3.

CATALIZADORES MEZCLADOS

A-I Preparación del catalizador I

- | | | |
|----|--|---------|
| 5. | Dispersión de litio (al 35% en petrolato) | 3,5 g. |
| | Eter de petróleo | 150 ml. |
| | Cloruro de aluminio | 8,0 g. |
| | Bromuro de etilo | |
| | Primera porción | 3,3 ml. |
| | Segunda porción | 2,0 ml. |

10. En esta operación se usó un frasco provisto de agitador, condensador de reflujo y conexión para la inundación continua con helio. Primero se introdujeron la dispersión de litio, el éter de petróleo y el cloruro de aluminio, que se agitaron con reflujo durante 24
15. horas. A continuación se añadió la primera porción de bromuro de etilo, se continuó la agitación durante 2 horas, se añadió la segunda porción de bromuro de etilo y se prosiguió la agitación durante otras 6 horas. La masa de reacción se enfrió y sometió a presión en un
20. frasco de conservación. Suponiendo que se habían completado todas las reacciones, el producto contenía $1,1 \times 10^{-4}$ mols de litio libre, $3,55 \times 10^{-4}$ mols de litio etilo y $3,0 \times 10^{-4}$ mols de cloroaluminato de litio por ml.

A-II Preparación del catalizador II

- | | | |
|-----|--|-----------|
| 25. | Cloruro de aluminio | 1,0515 g. |
| | Dispersión de litio (al 35% en petrolato) | 1,932 g. |
| | n-heptano | 150 ml. |



231653

Los materiales anteriores se cargaron en una botella corriente de 226 g. provista de barra de agitación magnética. La botella se inundó con helio, se tapó y se colocó en un baño mantenido a 85°C. sobre un

5. agitador magnético y se permitió que el contenido reaccionara durante 24 horas. A continuación se enfrió la botella y se utilizó el contenido como catalizador como a continuación se describe. El catalizador contenía $4,0 \times 10^{-3}$ g. de litio por ml. y el valor del exceso estequiométrico era de 10,8:

B. Preparación del polímero

| | | |
|-----|--|-------|
| | Isopreno | 30 g. |
| | Eter de petróleo | 90 g. |
| | Catalizador I (preparado como se ha descrito) | 2 ml. |
| 15. | Catalizador II (preparado como se ha descrito) | 2 ml. |

Los materiales anteriores se introdujeron en una botella de 226 g. provista de barra de agitación magnética y que se inundó con helio, se cerró y se

20. colocó en un baño mantenido a 55°C. sobre un agitador magnético. La polimerización empezó después de un período de inducción de una hora, después de la cual la botella se retiró del baño y la reacción continuó durante 24 horas con la botella en una atmósfera
25. ambiente a 24°C. El polímero se recuperó como en los ejemplos anteriores.

= 44 =
- 4 -



231653

| C. Vulcanización | | Partes | |
|--------------------------------|--|---------------|---------------|
| | | Material nº 1 | Material nº 2 |
| | Caucho natural de Hevea | 100 | - |
| 5. | Poliisopreno (preparado como se describe) | - | 100 |
| | Antioxígeno | 1 | 1 |
| | Acido esteárico | 4 | 4 |
| | Oxido de cinc | 6 | 6 |
| | Azufre | 3 | 3 |
| 10 | Mercaptobenzotiazol | 0.5 | 0.5 |
| Módulo 600% | | | |
| (libras/pulgada ²) | | | |
| curado durante | | | |
| | 15 minutos | 475 | - |
| | 30 minutos | 1050 | 50 |
| | 45 minutos | 1550 | 250 |
| | 60 minutos | 1900 | 450 |
| 15. | 90 minutos | 2300 | 850 |
| | 105 minutos | 2275 | 1000 |
| Resistencia a la tracción | | | |
| (libras/pulgada ²) | | | |
| curado durante | | | |
| | 15 minutos | 2500 | - |
| | 30 minutos | 3200 | 1200 |
| | 45 minutos | 4300 | 2600 |
| 20. | 60 minutos | 3700 | 3450 |
| | 90 minutos | 3950 | 3700 |
| | 105 minutos | 3600 | 3300 |
| Elongación (%) | | | |
| curado durante | | | |
| | 15 minutos | 860 | - |
| | 30 minutos | 780 | 1210 |
| | 45 minutos | 780 | 970 |
| | 60 minutos | 730 | 860 |
| 25. | 90 minutos | 680 | 790 |
| | 105 minutos | 720 | 760 |

Los materiales nº 1 y 2, se prepararon de acuerdo con los datos anteriores, y se curaron a 126°C. mezclas de ambos, durante los períodos de tiempo indi-



231653

30000

- cados. Las propiedades de las mezclas figuran en la Tabla anterior, y se observará que los vulcanizados de los polímeros sintéticos a que este invento se refiere son de propiedades comparables a los vulcanizados de caucho natural de Hevea, a pesar de que los compuestos son materiales de goma más que materiales reforzados.
- 5.

EJEMPLO 9

CATALIZADOR COMPLEJO, NAFTALENURO DE LITIO-TETRACLORURO DE TITANIO.

A. Preparación del naftalenuro de litio

- | | | |
|-----|---------------------|---------|
| 10. | Eter dietílico | 100 ml. |
| | Naftaleno | 12 g. |
| | Dispersión de litio | 2 g. |

- Los materiales anteriores se agitaron juntos bajo una capa de helio, durante 72 horas, a 25°C. a
15. continuación la masa se sometió a destilación a una presión absoluta de 15-20 mm. añadiéndose continuamente n-heptano a la masa, para sustituir el éter dietílico con n-heptano. La masa se pasó a continuación a una botella de conservación. La titulación indicó que la
20. molaridad de la masa con respecto al litio era de 0,56.

B. Polimerización.

- | | | |
|-----|--|---------|
| | Eter de petróleo | 225 ml. |
| | Isopreno | 75 ml. |
| | Dispersión de naftalenuro de litio (preparada como se ha dicho) | 6 ml. |
| 25. | Solución de tetracloruro de titanio (molaridad 1) | 1 ml. |

La composición anterior proporciona una relación $Li/TiCl_4 = 3,36$. Los materiales se introdujeron en una botella de 795 g. provista de barra agitadora



1958

231653

magnética, y la botella se inundó con helio y se cerró. A continuación la botella se colocó durante 18 horas en un baño de agua conservado a 55°C. y provisto de agitador magnético. La solución resultante de polímero,

5. se trató para recuperar éste, como en los ejemplos anteriores. El análisis infra-rojo indicó que el polímero contenía 91,8% de cis-1,4; 2,5% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 5,7% de no-saturación 3,4; la no-saturación total encontrada, fué de 94,4%.

10. EJEMPLO 10.

CATALIZADOR EN UN SOPORTE O BASE

A. Preparación del catalizador

- | | | |
|-----|--|---------|
| | Sílice finamente dividida ("Cabosil" producto de Godfrey L. Sabot Inc. de una superficie de 175-200 m ² . por gramo) | 15 g. |
| 15. | Tricloruro de aluminio | 3,0 g. |
| | Eter de petróleo | |
| | Primera porción | 150 ml. |
| | Segunda porción | 25 ml. |
| | Dispersión de litio (al 35% en petrolato) | |
| | Primera porción | 2,02 g. |
| | Segunda porción | 0,70 g. |

20. Para esta preparación se utilizó un frasco con agitador y una conexión para inundar continuamente con helio el espacio interior libre. Se cargaron y agitaron durante 1 hora, la sílice, el tricloruro de aluminio y la primera porción de éter de petróleo, y se agitó
25. durante 1 hora. A continuación se añadió la primera porción de dispersión de litio y se continuó agitando durante 1 hora. Luego se añadieron las segundas porciones

30 OCT 1956



231653

de dispersión de litio y de éter de petróleo, continuando la agitación durante otros 60 minutos. Toda la masa se sometió luego a presión en un frasco de conservación, y se diluyó con éter de petróleo hasta un volumen total de 360 ml.

5.

B. Polimerización

| | |
|--|------------|
| Isopreno | 75 g. |
| Éter de petróleo | 225 partes |
| Catalizador (preparado como se ha descrito) | 1,0 ml. |

10.

Los materiales anteriores se cargaron y cerraron en una botella corriente de 907 g., previamente inundada con helio y provista de barra agitadora. La botella se colocó a continuación en un baño a 55°C., sobre un agitador magnético, durante 3 días. Al cabo de este período se abrió la botella y se recuperó el polímero vertiendo la solución en isopropanol, lavando luego con agua en un malaxador, con adición de un anti-oxidante.

15.

EJEMPLO 11.

| | |
|---|---------|
| 20. Isopreno | 30 g. |
| Éter de petróleo | 90 g. |
| Catalizador I (preparado como se ha descrito en el ejemplo 8, A-I) | 0,5 ml. |

25.

Los materiales anteriores se cargaron y cerraron en una botella corriente de 226 g., previamente inundada con helio y provista de barra agitadora. La botella se colocó en un baño a 40°C. sobre un agitador magnético, durante 10 minutos al cabo de los cuales

30 OCT.



231653

había empezado la polimerización. En este momento se retiró la botella y se dejó en reposo en una atmósfera ambiente a 25°C durante 7 días. Se recuperó el polímero igual que en los ejemplos anteriores. El análisis infrarojo indicó que el polímero contenía 93,7% de cis-1,4; 0,0% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 6,3% de no-saturación 1,4; la no-saturación total encontrada fué de 91,7%.

5.

EJEMPLO 12.

A. Preparación del catalizador

| | | |
|-----|--|----------|
| 10. | Cloruro de aluminio | 10,93 g. |
| | n-heptano | 150 ml. |
| | Agua | 1,5 ml. |
| | Dispersión de litio ^{al} (35% en petrolato) | 10,7 g. |
| | Primera porción | |
| | Segunda porción | 1,5 g. |

15.

Se introdujeron en un frasco provisto de agitador y conexión para inundar con helio el espacio libre, el cloruro de aluminio, el heptano y el agua. Los materiales se agitaron juntos durante 1 hora y a continuación se introdujo la primera porción de dispersión

20.

de litio. La mezcla se agitó durante otra hora, se añadió la segunda porción de litio, y se agitó la mezcla 1 hora más. La mezcla completa se diluyó con n-heptano hasta un volumen de 250 ml. Admitiendo la reacción del litio con el tricloruro de aluminio y el agua, el valor

25.

del exceso estequiométrico era de 5,4 y la concentración de litio libre en la mezcla diluída era de 0,00395 g/ml.



231653

- Producto de reacción litio-cloruro de aluminio 50 ml.
agua (preparado como se ha descrito)
- Suspensión de litio-hidrocarburos mezclados 2 ml.
(conteniendo dilitio-pentametileno y litio-
amilo, en la relación de 4:1; el contenido
de litio = 0,029 g. de litio por ml.)

5. Los materiales anteriores se mezclaron entre sí
y se utilizaron como catalizador en la polimerización
descrita a continuación.

B. Polimerización

- Isopreno 150 ml.
10. Bter de petróleo 450 ml.
- Mezcla catalizadora 5 ml.
(preparada como se ha descrito)

Los materiales anteriores se encerraron en una
botella corriente de 907 g. que contenía una barra
agitadora magnética y que previamente se había inundado
con helio. La botella se colocó en un baño a 55°C. sobre
un agitador magnético, durante 48 horas. Después de
este período se abrió la botella y se recuperó el
polímero como en los ejemplos anteriores. El análisis
infra-rojo indicó que el polímero contenía 93,1% de
20. cis-1,4; 2,9 de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 4,0% de no-
saturación 3,4; la no-saturación total encontrada, fué
de 100,1%.

EJEMPLO 13.

25. A. Preparación del catalizador

- Tricloruro de aluminio 5 g.
- Tetracloruro de titanio 7,1 g.
- Dispersión de litio 12,0 g.
(al 35% en petrolato)

231653

30 OCT



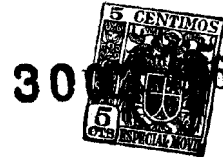
| | |
|-----------------|---------|
| n-heptano | |
| Primera porción | 100 ml. |
| Segunda porción | 50 ml. |

- En esta preparación se empleó un frasco provisto de agitador y con una conexión para inundar el espacio libre con helio, y con un baño de hielo para la refrigeración. Primero se introdujeron el tricloruro de aluminio, el tetracloruro de titanio y la primera porción de heptano. El tricloruro de aluminio se coloreó en amarillo durante la carga, indicando que contenía trazas de agua.
5. La suspensión de litio, diluída con la segunda porción de heptano, se cargó a continuación. Durante la adición, se desarrolló un calor considerable. La mezcla se agitó durante otra hora después de la adición de la dispersión de litio. A continuación el producto se sometió a
10. presión en una botella de conservación, que previamente se había inundado con helio.
- 15.

B. Polimerización

| | | |
|-----|--|---------|
| | Isopreno | 75 g. |
| | ster de petróleo | 225 g. |
| 20. | Catalizador (preparado como se ha descrito) | 0,5 ml. |

- Los materiales anteriores se encerraron en una botella corriente de 907 g. previamente inundada con helio y que contenía una barra agitadora magnética.
25. La botella se colocó en un baño a 55°C. y se aplicó agitación magnética durante 16 horas. Al cabo de las cuales empezó a desarrollarse la polimerización. La botella se retiró a continuación y se dejó en reposo durante 5 días. Luego se abrió y se recuperó el polímero
30. como en los ejemplos anteriores. El producto era un



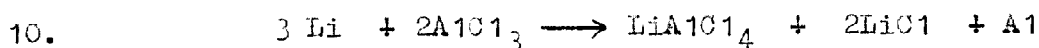
231653

poliisopreno resistente y análogo al caucho.

EJEMPLO 14.

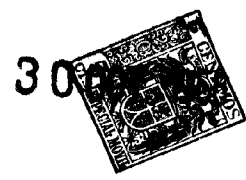
- Eter dietílico 75 ml.
- Tricloruro de aluminio (anhidro) 5 g.
- 5. Dispersión de litio 4,26 g.
(al 34,5% en petrolato)

Utilizando éter dietílico como medio de reacción, se cree que la reacción entre el litio y el tricloruro de aluminio se realiza como sigue:



admitiéndolo, así, las cantidades anteriores proporcionan 4,75 mols de exceso de litio por cada mol del complejo formado.

15. Para esta preparación se utilizó un frasco provisto de envoltura de caldeo, embudo de goteo, agitador, una conexión para la inundación con nitrógeno, una columna de destilación, condensador de admisión, conexión de vacío, y receptor. Se cargaron primero la dispersión de litio y el éter dietílico, y la agitación se inició y continuó durante todo el proceso. Luego se añadió lentamente el tricloruro de aluminio, durante 30 minutos, manteniendo la temperatura de la reacción a unos 25°C. La reacción prosiguió durante otras 2,5 horas al final de las cuales se desplazó el éter dietílico añadiendo lentamente n-heptano y destilando en vacío con una temperatura de 45°C. en el recipiente. El volumen total de destilado era de 500 ml. aproximadamente, y el residuo del recipiente se ajustó para una concentración de 7×10^{-3} g. de litio libre por ml.
- 25.



231653

B. Polimerización

- | | | |
|----|--|---------|
| | Isopreno | 75 ml. |
| | éster de petróleo | 225 ml. |
| 5. | Catalizador (preparado como se ha descrito) | 2 ml. |

- Los materiales anteriores se encerraron en una botella corriente de 907 g. provista de barra de agitación magnética y previamente inundada con helio. La botella se colocó en un baño a 55°C. sobre un agitador magnético, disminuyendo la temperatura del baño hasta 30°C. en un período de 3 horas. La polimerización se continuó a 30°C. durante 2 días, al final de los cuales se recuperó un polímero resistente y del tipo del caucho, como se describe en los ejemplos anteriores.
- 10.
15. El polímero contenía 93,9% de cis-1,4; 0,0% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 6,1% de no-saturación de 3,4; la no-saturación total encontrada, fué de 91,6%.

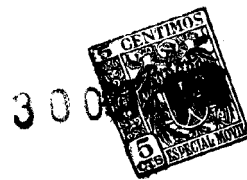
EJEMPLO 15.

A. Preparación del catalizador.

- | | | |
|-----|-------------------------------------|-----------|
| 20. | Mercurio térrico | 2,3003 g. |
| | masa de litio (35% en tetrolato) | 2,09 g. |
| | n-Heptano | 200 ml. |

- Los materiales anteriores se introdujeron en un frasco provisto de agitador y de una conexión para inundar el espacio libre con helio. La mezcla se agitó y calentó a 60°C. durante 1 hora y luego se enfrió y sometió a presión en una botella de conservación. El producto era una suspensión negra. Las cantidades indicadas proporcionan un exceso estequiométrico de 5,94 mols
- 25.
- 30.

231653



de litio libre por mol de complejo supuesto formado.

B. Polimerización

- | | | |
|----|--|---------|
| | Isopreno | 60 ml. |
| | Éter de petróleo | 150 ml. |
| 5. | Catalizador (preparado como se ha descrito) | 4,0 ml. |

Los cuerpos anteriores se polimerizaron en un frasco corriente con agitación magnética, y el poliisopreno se recuperó como se describe en los ejemplos anteriores. El poliisopreno no contenía gel y tenía una viscosidad intrínseca de 4,81. El análisis infra-rojo indicó la presencia de 92,5% de cis-1,4; 0,0% de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 7,5% de no-saturación 3,4, siendo de 38,0% la no-saturación total encontrada.

15. EJEMPLO 16.

- | | | |
|-----|--|-----------|
| | Éter de petróleo | 250 ml. |
| | Pasta de litio (dispersión al 35% en petrolato) | 0,1213 g. |
| | Isopreno | 100 ml. |
| 20. | Solución de aluminio-trietilo (molaridad 1 en éter de petróleo) | 8 ml. |
| | Tetracloruro de titanio (molaridad 1 en éter de petróleo) | 5 ml. |

Los componentes anteriores se encerraron en una botella que contenía una barra de agitación magnética, y que se purgó con helio. Se supone que el litio y el aluminio trietilo reaccionan para formar litio-aluminio-tetraetilo y que este último se acopla con el tetracloruro de titanio. La botella se colocó en un baño de salmuera a -20°C. sobre un agitador magnético,



231653

- condiciones que se conservaron durante 18 horas. A continuación se abrió la botella y se recuperó el polímero por precipitación con isopropanol, y se lavó en un malaxador. El producto era un poliisopreno resistente y análogo al caucho.
- 5.

EJEMPLO 17.

A. Preparación del catalizador.

| | | |
|-----|--|---------|
| | Eter dietílico | 500 ml. |
| | Pasta de litio (dispersión al 35% en petrolato) | 20 g. |
| 10. | Bromuro de alfa-naftilo | 103 g. |

- En esta preparación se empleó un frasco provisto de agitador, embudo de goteo y conexión para inundar con argón. El aparato se purgó inicialmente con argón, se secó por flameado, se cargó el éter dietílico y la pasta de litio, y se inició la agitación.
15. Se añadió el bromuro de alfa-naftilo lentamente, por medio del embudo de goteo, durante un período de 1 hora a temperaturas ascendentes desde 22°C a 30°C. La agitación se continuó durante otras 2,5 horas, al final de las cuales la masa de reacción se sometió a presión en un aparato destilatorio, en el que se separó por destilación el éter dietílico y se sustituyó por n-heptano, destilándose unos 900 ml. de este cuerpo a través del aparato, como operación de preparación, siendo de unos
20. 500 ml. el volumen total de la suspensión en éter de petróleo que quedó en el frasco de destilación. La suspensión se sometió luego a presión en una botella de conservación y luego se lavó con más n-heptano para
- 25.



231653

retirar las impurezas del aparato. El volumen total del material en la botella de conservación, era de 590 ml. Sobre la base de la cantidad de carga primitiva, esto equivale, a 0,0119 g. de litio por ml. de suspensión,

5. o alrededor de una concentración de molaridad 1, de litio-alfa-naftilo.

B. Polimerización

| | | |
|-----|---|---------|
| | Isopreno | 100 ml. |
| | Eter de petróleo | 300 ml. |
| 10. | Suspensión de litio-alfa-naftilo (preparado como se ha descrito) | 20 ml. |
| | Solución de tetracloruro de titanio (molaridad 1) | 6,8 ml. |

- Los cuerpos anteriores se introdujeron en una botella corriente de 907 g. previamente inundada con helio, que se colocó en una rueda polimerizadora, dentro de un baño a 50°C. Al cabo de 24 horas, se retiró la botella, y se recuperó el polímero como en los ejemplos anteriores. El producto era un poliisopreno análogo al caucho.
- 15.

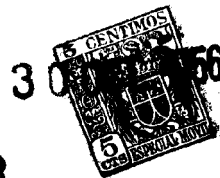
EJEMPLO 18.

20. Catalizador Producto de Reacción Naftaleno de Litio-tetracloruro de Titanio.

A. Preparación del Naftaleno de Litio

| | | |
|-----|--|---------|
| | Naftaleno | 25 g. |
| | Dispersión de litio (al 34,5% en petrolato) | 3.95 g. |
| 25. | Eter dietílico | 150 ml. |

Para esta preparación se utilizó un frasco provisto de agitador, embudo de goteo, entrada de gas inerte, revestimiento de caldeo y cabeza destilatoria. El frasco se purgó con gas inerte y se introdujeron los



231653

cuerpos anteriores. La masa se agitó durante 20 horas al final de las cuales se calentó el frasco para separar por destilación el éter que se substituyó continuamente por n-heptano introducido mediante el embudo de goteo. Después de hacerse constante la temperatura de ebullición, se continuaron la destilación y la agitación, hasta haberse destilado otros 300 ml. de n-heptano, asegurándose la eliminación completa del éter dietílico. La suspensión resultante de naftalenuro de litio, se pasó a una botella de conservación. El contenido de litio se determinó por titulación con ácido clorhídrico y se comprobó una molaridad de 0,67.

B. Preparación del catalizador y medio de reacción.

- 15.
- | | |
|--|---------|
| Suspensión de naftalenuro de litio (molaridad 0,67, preparado como se ha dicho) | 5,0 ml. |
| Solución de tetracloruro de titanio (molaridad 1, en éter de petróleo) | 1,0 ml. |
| Éter de petróleo | 225 ml. |

20. Las proporciones anteriores dan una relación de $\text{Li}:\text{TiCl}_4$ de 3,35:1. Estos cuerpos se agitaron juntos en una botella provista de agitador magnético, durante 63 horas, a 50°C. El producto se utilizó como catalizador y medio de reacción, como a continuación se describe.

C. Polimerización

- 25.
- | | |
|---|------------------|
| Isopreno | 75 ml. |
| Catalizador y medio de reacción (preparado como se ha descrito) | todo el producto |
| Suspensión de naftalenuro de litio (molaridad 0,67, preparado como se ha descrito) | 0,5 ml. |



231653

- Se añadieron el isopreno y naftalenuro de litio adicional, al catalizador-medio de reacción preparado como acaba de indicarse, y durante 18 horas se continuó agitando a 50°C. Al final de este tiempo se purgó la botella y se abrió para retirar la solución de polímero, recuperándose éste como se describe en el ejemplo 6. El rendimiento fué del 50% sobre la base del isopreno. El polímero formaba un complejo cristalino con nitrato de plata, no contenía gel y su viscosidad intrínseca era de 7,80.

EJEMPLO 19.

A. Preparación del catalizador y medio de reacción.

- | | | |
|-----|--|---------|
| 5. | Eter de petróleo | 450 ml. |
| 10. | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se indica en el ejemplo 18-A) | 9 ml. |
| 15. | Solución tetracloruro de titanio-cloruro de aluminio (en éter de petróleo, molaridad 1 en el primero y 0,1 en el segundo) | 2 ml. |

- Los cuerpos en las proporciones indicadas dan una relación de $\text{Li}:\text{TiCl}_4 = 3:1$. Los componentes se agitaron en una botella provista de agitador magnético, durante 50 horas a 50°C. El producto se usó como catalizador y medio de reacción, como a continuación se describe.

B. Polimerización

- | | | |
|-----|---|------------------|
| 25. | Isopreno | 150 ml. |
| | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se indica en el ejemplo 18-A) | 1,0 ml. |
| 30. | Catalizador y medio de reacción (preparado como se ha descrito) | todo el producto |



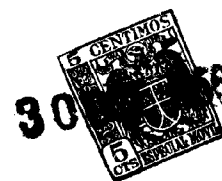
231653

- Al catalizador-medio de reacción preparado como se ha descrito, se añadieron el isopreno y naftalenuro de litio adicional, y la mezcla se agitó durante otras 24 horas a 50°C. La botella se abrió para recuperar el polímero como en el ejemplo 6. El rendimiento de polímero fué el 25%. El polímero formaba un complejo cristalino con nitrato de plata.
- 5.

EJEMPLO 20.

- | | | |
|-----|---|---------|
| | Isopreno | 75 ml. |
| 10. | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se indica en el ejemplo 18-A) | 0,5 ml. |
| | Suspensión del complejo litio-cloruro de aluminio (preparada como se describe en el ejemplo 4-A, exceso estequiométrico = 7,1) | 10 ml. |
| 15. | Eter de petróleo | 225 ml. |

- La polimerización se llevó a cabo en una botella corriente de 907 g. provista de barra de agitación magnética. Primero se cargó un exceso de isopreno que se dejó evaporar hasta 75 ml. para purgar el espacio libre de la botella. A continuación se cargaron los cuerpos restantes, y la botella se cerró y colocó en un baño de agua mantenida a 50°C y provisto de agitador magnético. Al cabo de 18 horas, se purgó la botella y se abrió para recuperar el polímero como se describe en el ejemplo 6. Se obtuvo un rendimiento del 30% de un poliisopreno que con el nitrato de plata formaba un complejo cristalino.
- 20.
- 25.



231653

EJEMPLO 21.

- 5. Eter de petróleo 450 ml.
- Suspensión del complejo litio-tricloruro de aluminio 5 ml.
(preparada como se describe en el ejemplo 4-A, exceso estequiométrico = 7,1)
- Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se describe en el ejemplo 10-A)
 - Primera porción 1 ml.
 - Segunda porción 1 ml.

10. En una botella corriente provista de barra de agitación magnética, se cargaron el éter de petróleo, el complejo litio-cloruro de aluminio y la primera porción de naftalenuro de litio. Se cerró la botella y se agitó magnéticamente a 50°C. durante 1 hora. A continuación se abrió el frasco y se añadieron el isopreno y la segunda porción de naftalenuro de litio, cerrando a continuación. Se reanudó la agitación a 50°C durante otras 18 horas. El polímero se recuperó como en el ejemplo anterior. Se obtuvo un rendimiento del 90% de un poliisopreno que formaba un complejo cristalino con

15. nitrate de plata, no contenía gel y su viscosidad intrínseca era de 10,3.

20.

25. El análisis infra-rojo acusó la presencia de cis 92,2% de 1,4; 1,3 de trans-1,4; 0,0% de 1,2 y 6,0% de no-saturación 3,4; la no-saturación total encontrada, resultó ser 95,5%.



231653

EJEMPLO 22.

| | | | | |
|-----|---|---|---|---------|
| 5. | A | { | Eter de petróleo | 450 ml. |
| | | | Suspensión del complejo litio- tricloruro de aluminio (exceso estequiométrico 3,0; contiene 0,0017 mol de Li libre por ml.) | 3,0 ml. |
| | | | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se describe en el ejemplo 18-A) | 3,0 ml. |
| | B | { | Isopreno | 150 ml. |
| 10. | | | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se indica en el ejemplo 18-A) | 1,0 ml. |

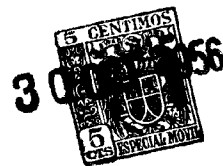
15. Los cuerpos "A" se cerraron en una botella y se agitaron con una barra magnética, durante 15 horas a 50°C. enfriando a continuación a 25°C. Luego se abrió la botella, se cargaron los componentes "B", volvió a cerrarse la botella y se continuó agitando durante otras 18 horas, a 25°C. Se obtuvo un rendimiento de 90% de un poliisopreno que formaba un complejo cristalino con nitrato de plata.

EJEMPLO 23.

| | | |
|-----|----|--|
| 20. | A. | Preparación del naftalenuro de litio. |
| | | Naftaleno 50 g. |
| | | Dispersión de litio (al 34,5% en petrolato) 8 g. |
| | | Eter dietílico 250 ml. |

25. Los componentes anteriores se hicieron reaccionar entre sí, como se describe en el ejemplo 18-A anterior. El éter dietílico se desplazó, por destilación, con n-heptano, destilándose 500 ml. de este cuerpo como operación de preparación después de llegar a 98°C. el punto de ebullición. Se añadieron 50 ml. de aceite

231653



mineral para estabilizar la suspensión, y toda la masa se diluyó hasta 750 ml. con n-heptano. La titulación con ácido clorhídrico indicó que la dispersión tenía una molaridad de 0,655 con respecto al naftalenuro de litio.

5.

B. Polimerización

- | | | |
|-----|---|---------|
| | Eter de petróleo | 450 ml. |
| | Suspensión del complejo litio-cloruro de aluminio (preparada como se describe en el ejemplo 4-A) | 5 ml. |
| 10. | Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como antes se indica) | 2,5 ml. |
| | Isopreno | 150 ml. |

Todos los ingredientes, excepto el isopreno, se encerraron en una botella y se agitaron con una barra magnética, durante 2 horas, a 25°C. A continuación se añadió el isopreno y durante otras 24 horas se continuó agitando a 25°C. El polímero se recuperó como en el ejemplo 6. El rendimiento fué de 65%, y el polímero formaba un compuesto cristalino con el nitrato de plata.

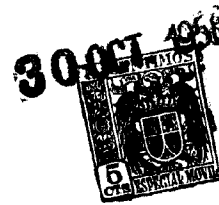
15.

20. EJEMPLO 24.

A. Preparación del catalizador

- | | | |
|-----|---|----------|
| | { Cloruro de aluminio | 26,70 g. |
| | X { Dispersión de litio (al 34,5% en petrolato) | 14,07 g. |
| | { n-heptano | 400 ml. |
| 25. | { Dispersión de ingredientes "X" | 200 ml. |
| | { Suspensión de naftalenuro de litio (preparada como se describe en el ejemplo 23-A) | 17,5 ml. |
| | { n-heptano | 82,5 ml. |

231653



- Los componentes indicados en "X" se encerraron en una botella corriente previamente inundada con helio y provista de bolas de molienda. La botella se hizo girar luego durante 18 horas a 25°C., para moler el contenido. La dispersión resultante se utilizó en la composición indicada "Y". Los componentes "Y" se encerraron en una botella corriente previamente inundada con helio y provista de bolas de molienda, que se hizo girar para moler el contenido, durante otras 18 horas.
9. La suspensión resultante se utilizó como catalizador en la composición de polimerización siguiente:
10. La suspensión resultante se utilizó como catalizador en la composición de polimerización siguiente:

B. Polimerización

| | | |
|-----|---|---------|
| | Eter de petróleo | 450 ml. |
| | Isopreno | 150 ml. |
| 15. | Suspensión de catalizador (preparada como se indica) | 10 ml. |

- Los componentes anteriores se encerraron en una botella de polimerización provista de barra de agitación magnética. Primero se introdujo un exceso de isopreno que se evaporó hasta el volumen indicado, para purgar la botella que se colocó en un baño de agua mantenido a 40°C y provisto de agitador magnético. Al terminar las 18 horas la polimerización se había iniciado y la temperatura del baño se redujo a 25°C. Al cabo de 4 días, tiempo total de reacción se retiró la botella y se recuperó el polímero como en los ejemplos anteriores. Se obtuvo un rendimiento del 25% de un poliisopreno que con nitrato de plata, formaba un complejo extremadamente cristalino.
- 20.
- 25.



231653

De la discusión general anterior, y de los ejemplos específicos y detallados resulta evidente que este invento proporciona un nuevo método para la polimerización de diolefinas conjugadas, para la producción de productos de propiedades químicas y físicas que se aproximan en alto grado a las del caucho de Hevea. El procedimiento se aplica fácilmente a la práctica empleando un equipo sencillo y con materiales de partida relativamente económicos. Los productos polimerizados pueden usarse para cualquiera de los fines en los que se aprovecha corrientemente el caucho natural de Hevea, especialmente en cubiertas de camiones para trabajos pesados, muelles neumáticos, manguitos de torsión, tuberías y similares.

5.
10.
15.

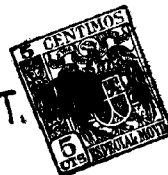
M O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica nº 544823, de 3 de noviembre de 1955, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas y sus mezclas"; caracterizándose por lo siguiente:

20.
25.
30.

1º.- Procedimiento de polimerización de

30 OCT.



231658

5. diolefinas conjugadas, y sus mezclas, con compuestos no-saturados, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico, y los elementos metálicos pesados.

10. 2º.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) litio metálico y (B) una sal de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.

15. 3º.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un compuesto litio-hidrocarburo y (B) una sal de un anión complejo
20. que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.

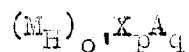
25. 4º.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un compuesto de adición de litio con un hidrocarburo aromático polinuclear y (B) una sal de anión complejo
30. que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos



231653

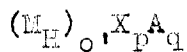
pesados.

- 5^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas
5. con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar (1) litio metálico con (2) un compuesto de metal pesado, de la fórmula:



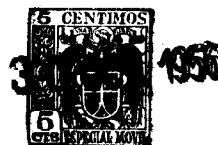
10. en la que M_H se elige del grupo constituido por los metales pesados, el boro, el silicio o el arsénico; X es un grupo electronegativo, A es un grupo neutro y \circ , p y q son números enteros.

- 6^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar (1) un compuesto que
15. contenga litio covalente, con (2) un compuesto de metal
20. pesado de la fórmula:



- en la que M_H se elige del grupo constituido por los metales pesados, el boro, el silicio o el arsénico;
25. X es un grupo electronegativo; A es un grupo neutro y \circ , p y q son números enteros.

7^o.- Procedimiento de polimerización de



231653

diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) litio metálico y (B) una sal de un anión complejo que contenga aluminio.

5. 8^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar (1) litio metálico con (2) cloruro de aluminio.

10. 9^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar (1) litio metálico con (2) cloruro de aluminio que contenga de 0,1 a 1,0 mol de agua por mol de cloruro de aluminio.

15. 10^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) un compuesto complejo obtenido haciendo reaccionar un litio-hidrocarburo con tetracloruro de titanio.

20. 11^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador obtenido haciendo reaccionar un exceso de un litio-hidrocarburo con tetracloruro de



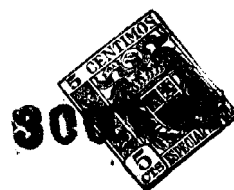
231653

30031930

titanio.

5. 12^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) litio metálico y (B) una sal de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.
10. 13^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) un compuesto litio-hidrocarburo y (B) una sal
15. de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.
20. 14^o.- Procedimiento, de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) litio metálico y (B) una sal de un anión complejo que contenga aluminio.
25. 15^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que comprende (A) un catalizador a base de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar (1) litio metálico con (2) cloruro de aluminio
30. que contenga de 0,1 a 1,0 mol. de agua por mol. de cloruro

231653



de aluminio.

5. 16^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) un catalizador a base de litio y (B) un compuesto complejo obtenido haciendo reaccionar un litio-hidrocarburo, con tetracloruro de titanio.

10. 17^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador obtenido haciendo reaccionar un exceso de un litio-hidrocarburo con tetracloruro de titanio.

15. 18^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) un compuesto de adición de litio con ^{un} hidrocarburo aromático polinuclear y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar litio metálico con cloruro de aluminio.

20. 19^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) un compuesto de adición de litio con un hidrocarburo aromático polinuclear y (B) una sal de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.

25.

30.



20^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga

5. (A) un compuesto de adición de litio con un hidrocarburo aromático polinuclear y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar litio metálico con cloruro de aluminio.

21^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga (A) naftalenuro de litio y (B) una sal de un anión complejo que contenga un elemento escogido del grupo constituido por boro, silicio, arsénico y los elementos metálicos pesados.

10.

22^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) naftalenuro de litio y (B) una sal compleja obtenida haciendo reaccionar litio metálico con cloruro de aluminio.

15.

20.

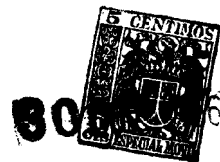
23^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizándose además por comprender el poner en contacto las diolefinas con un compuesto catalizador que contenga

25. (A) un compuesto de adición de litio en un hidrocarburo aromático polinuclear y (B) el producto de reacción de un catalizador a base de litio con tetracloruro de titanio.

24^o.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas, caracterizado

30.

231653



por comprender el poner en contacto las diolefinas -isopreno- con un compuesto catalizador que contenga (A) naftalenuro de litio y (B) el producto de reacción de naftalenuro de litio con tetracloruro de titanio.

5. 25º.- Procedimiento de polimerización de diolefinas conjugadas, y sus mezclas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de setenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1956

THE FIRESTONE TYRE & RUBBER COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET