

AÑO 1958

Expediente núm.

242260



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE Invencción** por 20 años, en España

a favor de

Union Chimique Belge S.A., de nacionalidad

Belga domiciliado en Bruselas (Belgica)

calle de núm.

por:

NUEVO PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DEL BUTADIENO.

Nº 7814

Agente Sr. D. Francisco Javier Plaza.

242265



242265

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR DE
UNION CHIMIQUE BELGE S.A., DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN BRU-
SELAS, (Bélgica)

sobre:

"NUEVO PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DEL BUTADIENO".



- La polimerización de las diolefinas producen, según los catalizadores utilizados, polímeros de estructuras variadas. Según la patente 549.544, se conoce la polimerización del butadieno con ayuda de catalizadores específicos
- 5.- y la obtención de un polímero en cadena 1,2 preferentemente. Dichos catalizadores son productos de reacción de un compuesto organometálico de un metal de los grupos I, II ó III del sistema periódico, con un compuesto oxigenado de un metal de transición de los grupos IV, V ó VI.
- 10.- El objeto del presente invento es la polimerización del butadieno -(1,3) en polímeros sólidos y no adherentes en cadena 1,2 preferentemente con ayuda de nuevos catalizadores. Estos son producto de reacción de un compuesto organometálico del sodio, al que se añade un compuesto organometálico del cadmio o del cinc, con un derivado halogenado de un metal de transición del grupo IV del sistema periódico.
- 15.- Como compuesto organometálico del sodio, se utiliza generalmente el amilsodio; dichos compuestos se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante la acción del sodio finamente dividido sobre un cloruro de alcoilo.
- 20.- Los compuestos organometálicos del cadmio y del cinc se obtienen igualmente mediante procedimientos conocidos; los compuestos generalmente utilizados son el dietilcadmio y el dietilcinc.
- 25.- Como derivados halogenados de los metales de transición, del grupo IV, se utiliza por ejemplo el tetracloruro de titanio o el tetracloruro de circonio.
- 30.- Las proporciones de los componentes que entran en la preparación pueden variar dentro de los límites siguientes por una molécula de derivado halogenado del metal de transición, se utilizan 1 a 3 moléculas, de preferencia, 2,5



moléculas, de compuesto organometálico del sodio, y 0,05 a 0,6 moléculas, de preferencia, 0,1 a 0,4 moléculas, del compuesto organometálico del cadmio o del cinc.

- 5.- No es conocida la naturaleza de dichos nuevos catalizadores, El producto de reacción del amilsodio con el tetracloruro de titanio constituye un catalizador que proporciona un polímero del butadieno con un porcentaje en cadena 1,2 inferior al 60%. En presencia de pequeñas cantidades de dietilcadmio o dietilcinc, el amilsodio reacciona con el tetracloruro de titanio para proporcionar un catalizador con el que se obtiene un polímero que contiene más del 70% de unidades de encadenamiento 1,2. Además el polímero obtenido con este último catalizador es de una consistencia más sólida, es decir que la mayor parte de dicho polímero es insoluble en éter hirviente.
- 18.- La polimerización se efectúa generalmente en presencia de disolventes apropiados. Se utiliza, de preferencia, un hidrocarburo alifático, como el pentano. En el caso de polimerización del butadieno líquido, puede bastar con la cantidad de disolvente necesario para la manipulación del catalizador.
- 25.- La temperatura de polimerización está comprendida entre -40 y $+40^{\circ}\text{C}$., de preferencia es de 20°C ., y la presión del butadieno, inferior a 5 atmósferas, es generalmente de 1,5 atmósferas durante toda la reacción. Cuando la polimerización se efectúa a la presión ordinaria, la temperatura es inferior al punto de ebullición del butadieno. La duración de la reacción está comprendida entre 4 y 24 horas, y de preferencia es de 20 horas.
- 30.- El catalizador se introduce en el medio de reacción antes de la polimerización o durante la misma. Cuando se opera en presencia de un disolvente, la adición del cata-



lizador se hace antes de la introducción del butadieno en el disolvente.

- Después de la polimerización, el catalizador se destruye con un alcohol alifático, y el polímero se lava sucesivamente con etanol acidificado con ácido clorhídrico, con agua, y finalmente, con etanol. A fin de evitar una degradación del polímero durante el secado, es conveniente añadir al etanol un antioxidante como la betafenilnaftilamina.
- 5.-
- 10.- Los espectros infrarrojos de los polímeros obtenidos muestran que éstos contienen, por lo menos el 70% de unidades de encadenamiento 1,2.
- Los polímeros preparados según el presente invento pueden utilizarse en la fabricación de objetos, como objetos moldeados por compresión o inyección, producidos por extrusión en hojas, forros o hilos, hilados por fusión o a partir de soluciones, etc.
- 15.-
- Los ejemplos siguientes que describen la preparación de semejantes polímeros, no limitan el invento.
- 20.- EJEMPLO 10,†
- Se prepara un catalizador añadiendo 10 milimoléculas de tetracloruro de titanio a una mezcla de 25 milimoléculas de amilsodio y 1 molécula de dietilcadmio en solución en 150 cm³ de pentano. Se transvasa el catalizador a un tubo de hierro de una capacidad de 280 cms³, resistente a la presión y provisto de un manómetro, y se le adapta una tapa, en la que se halla una válvula reductora. Dicho tubo se coloca verticalmente y se une por su parte inferior a un bombona de butadieno. Se hace pasar una corriente de butadieno -(1,3) puro, a fin de eliminar el aire que queda en el interior del tubo, luego se cierra la válvula y se admite butadieno gaseoso hasta la saturación del pentano a una
- 25.-
- 30.-



- presión de 1,5 Kgs/cm². Se mantiene dicha presión durante 20 horas a 200C. Después se elimina el exceso de gas por la parte superior del tubo, y el contenido de éste se trata con etanol a fin de destruir el catalizador. El polímero se filtra, se lava con etanol acidificado con ácido clorhídrico y luego varias veces con agua para disolver las sales formadas. Se lava una última vez con etanol que contenga betafenilcaftilamina y se seca el polímero a la temperatura ordinaria. Se recogen 24 grs. de un polímero sólido blanco, que contiene el 71% de unidades en cadena 1,2. La fracción de dicho polímero que es insoluble en éter hirviente representa el 60% del peso total.

EJEMPLO 2a.-

- Se prepara el catalizador mediante la adición de 10 milimoléculas de tetracloruro de titanio a una mezcla de 25 milimoléculas de amilsodio y 2 milimoléculas de dietilcadmio en 150 cms³ de pentano. Operando según las condiciones descritas en el ejemplo 1, se recogen 18,5 grs. de un polímero sólido que contiene el 76% de unidades en cadena 1,2. La fracción de dicho polímero que es insoluble en éter hirviente representa el 69% del peso total.

EJEMPLO 3a.-

- Se prepara el catalizador como en el ejemplo 2, pero sustituyendo las dos milimoléculas de dietilcadmio por 4 milimoléculas de diamilcadmio. Utilizando dicho catalizador en las condiciones descritas en el ejemplo 1, se obtienen 25 grs. de un polímero que contiene el 78% de unidades en cadena 1,2, cuya fracción insoluble en éter hirviente representa el 69% del peso total.

EJEMPLO 4a.-

- El catalizador se prepara mediante la adición de 10 milimoléculas de tetracloruro de circonio a una mezcla de



25 milimoléculas de amilsodio y 2,3 milimoléculas de dietilcadmio en 150 cms³ de pentano, En las condiciones descritas en el ejemplo 1., se recogen 26 grs. de un polímero sólido que contiene el 77% de unidades en cadena 1,2, y cuya fracción insoluble en éter hirviente representa el 52% del peso total

5.-

EJEMPLO 5º.-

El catalizador se prepara mediante la adición de 10 milimoléculas de tetracloruro de titanio a una mezcla de 25 milimoléculas de amilsodio y dietilcinc en 150 cms³ de pentano. Según las cantidades de dietilcinc, el catalizador proporciona en las condiciones del ejemplo 1, polímeros del butadieno cuyo peso y características se resumen en la tabla siguiente:

15.-

DIETILCINC	RENDIMIENTO	Porcentaje en cadena 1,2	FRACCION INSOLUBLE EN ÉTER HIRVIENTE %.
1 milimolécula	21 grs.	65%	50%
2,4 milimoléculas	16,5 grs.	69%	57%
4 milimoléculas	12 grs.	74%	87%

20.-

EJEMPLO 6º.-

25.-

Se condensan 100 grs. de butadieno a -40°C. en un matraz de vidrio. Se añaden agitando el catalizador constituido por el producto de reacción en suspensión en 60 cms³ de pentano, 25 moléculas de amilsodio y 1,5 milimoléculas de dietilcadmio con 10 milimoléculas de tetracloruro de titanio, Se agita durante una hora a -40°C. y luego se deja subir la temperatura para evaporar el exceso de monómero. Después de 24 horas se trata el producto como se ha descrito en el ejemplo 1. Se recogen 31 grs. de un polímero sólido que contiene el 87% de unidades en cadena 1,2, cuya fracción insoluble en éter hirviente representa el 51% del peso total.

30.-

242265



242265

NOTA

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, caracterizado porque el butadieno líquido o disuelto se pone en contacto con un catalizador obtenido por la reacción de un derivado halogenado de un metal de transición del grupo IV del sistema periódico con un compuesto organometálico del sodio en presencia de un compuesto organometálico del cadmio o del cinc.
- 10.- 2ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según la reivindicación 1ª., caracterizado porque el derivado halogenado del metal de transición del grupo VI es el tetracloruro de titanio o de circonio.
- 15.- 3ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según la reivindicación 1ª., caracterizado porque el compuesto organometálico del sodio es el amilsodio.
- 20.- 4ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª y 3ª., caracterizado porque para la preparación del catalizador se utiliza, por 1 molécula del derivado halogenado del metal de transición del grupo IV, 1 a 3 moléculas de compuesto organometálico del cadmio o del cinc.
- 25.- 5ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 4ª., caracterizado porque, por 1 molécula del derivado halogenado del metal de transición del grupo IV, se utilizan preferentemente 2,5 moléculas de compuesto organometálico del sodio y, de preferencia, 0,1 a 0,4 moléculas de compuesto organometálico del cadmio o del cinc.
- 30.- 6ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 5ª., caracterizado



42265

en que para la preparación del catalizador, se añade el compuesto organometálico del cadmio o del cinc, al compuesto organometálico del sodio antes de la reacción con el derivado halogenado de un metal de transición del grupo IV del sistema periódico.

5.-

7ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno según las reivindicaciones 1ª a 6ª., caracterizado en que la presión es inferior a 5 atmósferas.

10.-

8ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 7ª., caracterizado en que la temperatura está comprendida entre -40 y + 40º C.

15.-

9ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 8ª., caracterizado en que se opera a una presión de 1,5 atmósferas y a una temperatura próxima a 20º C.

20.-

10ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 8ª., caracterizado en que se opera a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición del butadieno.

25.-

11ª.- Nuevo procedimiento de polimerización del butadieno, según las reivindicaciones 1ª a 10ª., caracterizado en que se opera en presencia de uno o varios disolventes hidrocarbonados.

12ª.- NUESTRO PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DEL BUTADIENO
Según se describe en la presente memoria que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 4 de junio de 1958