

AÑO 1958

Expediente núm.



245800

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245800

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica.

italiana domiciliado en MILAN (ITALIA)

calle de VIA F. TURATI núm. 18

por:

« METODO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIMEROS DE BUTADIENO »

Nº 11370

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES

• 5 D



245800

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE BUTADIENO", a favor de la firma italiana MÖNTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), via Filippo Turati No. 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos polímeros de butadieno y a su preparación.

5. Se ha hecho algunos intentos para obtener polímeros de butadieno en cuyas macromoléculas las unidades monoméricas presentan casi exclusivamente un enlace cis 1,4, pero ninguno ha tenido éxito hasta ahora.

10. Aunque el butadieno ha sido polimerizado en polímeros que presentan casi exclusivamente un enlace 1,4, los productos obtenidos generalmente consisten en mezclas de las formas trans y cis, de las cuales sólo se puede obtener fracciones enriqueci-

245800



das en la forma cis por complejos procedimientos de extracción mediante disolventes o por cristalización a baja temperatura.

5. La presente invención proporciona un polímero de butadieno, en el que por lo menos 90% de sus macromoléculas consisten en unidades monoméricas con enlace cis 1,4, siendo dicho polímero amorfo a temperatura ambiente en el estado no estirado y presenta un punto de fusión de -2.5°C o superior, y es cristalizable al ser estirado a temperatura ambiente.

10. Ahora hemos encontrado que, utilizando catalizadores particulares, seleccionados entre los llamados catalizadores de coordinación y que contienen enlaces organo-metálicos, es posible obtener directamente un polímero bruto de butadieno que contiene por lo menos 90%, y en ciertos casos más de 95% de forma cis 1,4. Este tipo particular de catalizador, obtenido poniendo en contacto compuestos organo-metálicos con halogenuros de metales del grupo VIII de la Tabla periódica según Mendeleiev, han sido utilizados ya para polimerizar etileno en polímeros lineales y de alto peso molecular, pero no se sabía que este tipo de catalizador pudiera ser empleado para polimerizar hidrocarburos otros que el etileno.

20. Así, la invención proporciona además un método de preparar un polímero de butadieno, el cual comprende el polimerizar butadieno en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un compuesto organo-metálico de un metal del grupo II o III de la tabla periódica según Mendeleiev con un compuesto de un metal del grupo VIII de dicha tabla.

25. El grupo de compuestos de metales del grupo VIII es muy amplio y comprende óxidos, hidróxidos, sales de ácidos inorgánicos oxigenados tales como sulfatos, fosfatos, nitratos y carbonatos; sulfuros, cianuros y sulfocianuros, y sales de ácidos

30.

245800 * 5 D



orgánicos, tales como acetatos, propionatos, butiratos, oxalatos y benzoatos.

Todos estos compuestos de metales pertenecientes al grupo VIII, utilizados en combinación con compuestos organo-metálicos,

5. más particularmente con compuestos organo-aluminio, pero también con otros compuestos organo-metálicos de elementos del II o III grupo de la Tabla Periódica, presentan, de modo sorprendente, una elevada actividad catalítica en la polimerización del butadieno y son particularmente capaces de dirigir la polimerización de una manera estereoespecífica hacia polímeros que
10. tienen una estructura predominantemente, y a veces substancialmente, cis 1,4.

Los componentes preferidos del catalizador son compuestos organo-metálicos de elementos del II o III grupo de la Tabla Periódica, tales como berilio, magnesio, zinc, boro y aluminio,

15. más particularmente compuestos de tales metales que tienen la fórmula general $MeR_{n-1}X$, en la que R es un radical alquilo o arilo, X es halógeno y n es la valencia del metal, asociados con compuestos, preferiblemente halogenuros, sulfatos, fosfatos,

20. sulfuros, carbonatos, nitratos, acetatos neutros o básicos, óxidos, hidróxidos bi- e trivalentes de metales pertenecientes al grupo VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, osmio, iridio, rodio, rutenio y, más particularmente, compuestos de cobalto, níquel, paladio y platino

25. con una valencia inferior a su valencia máxima.

El catalizador puede ser preparado añadiendo tanto el compuesto organo-metálico al compuesto del metal del grupo VIII, como viceversa.

30. La relación molar entre los dos componentes del catalizador no es crítica para determinar tanto el transcurso de la po-

245800 - 5 D



limerización como las características estructurales del polímero; por ejemplo, en el caso en que se utilice compuestos de alquil-aluminio, se puede emplear relaciones molares de aluminio a metales pesados más bajas que, o mucho más altas que 1.

5. No obstante, es necesario que esté presente una cantidad de compuesto organo-metálico que sea capaz de activar a lo menos parte del compuesto del metal del grupo VIII.

10. La polimerización es llevada a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente, preferiblemente un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, con varias concentraciones de la mezcla catalítica. En general la operación es llevada a cabo, de preferencia, con cantidades no inferiores a 0.5 milimol de compuesto organo-metálico, y 0.2 milimol del compuesto metálico del grupo VIII, por litro.

15. El compuesto de un metal del grupo VIII puede ser utilizado tanto en el estado anhidro como hidratado. Cuando se emplea un compuesto hidratado, la cantidad de compuesto organo-metálico ha de ser aumentada para substituir la parte destruída por el agua contenida en el compuesto de metal. A excepción de esto, la polimerización llevada a cabo utilizando sales hidratadas no presenta otros inconvenientes y, de hecho, puede proceder con velocidades superiores.

20. Tal como se ha mencionado anteriormente, se prefiere utilizar compuestos organo-metálicos que contienen halógenos. No obstante, esto no es estrictamente necesario; también se puede utilizar alquil-metales libres de halógenos, obteniéndose con ellos productos que tienen un contenido muy alto en productos cis 1,4, a condición de utilizar relaciones molares entre compuestos organo-metálico y de metal pesado, por ejemplo entre compuesto de alquil-aluminio y un compuesto metálico del grupo VIII menos que 1
- 25.
- 30.



245800

y preferiblemente inferiores a 0.6.

Utilizando compuesto organo-metálicos libres de halógeno, con proporciones más altas, se puede obtener bajas conversiones en polímeros consistentes en mezclas de los varios isómeros posibles.

5.

La polimerización puede ser llevada a cabo a temperaturas de entre -25 y 70°C . A fin de obtener polímeros con el mayor contenido posible en macromoléculas cis 1,4, generalmente es preferible operar a las temperaturas más bajas, entre -25 y $+25^{\circ}\text{C}$. A las temperaturas más altas, particularmente con tiempos de contacto prolongados, puede presentarse una disminución considerable en la proporción de polímero cis 1,4, a causa de la isomerización a la forma trans 1,4.

10.

La elección de la temperatura dentro de la gama inferior más restringida depende también de las características del disolvente utilizado; en caso de utilizar, por ejemplo benceno, no se puede operar prácticamente por debajo de 5°C a causa del punto de congelación del disolvente.

15.

Las características del polímero, en particular la solubilidad y el peso molecular promedio, pueden ser influenciadas por la elección de los compuestos utilizados en la preparación del catalizador, más particularmente por el empleo de un metal pesado en lugar del otro y por la concentración de butadieno en el disolvente utilizado para la polimerización.

20.

Los polímeros brutos pueden ser purificados por los métodos ya conocidos para otros tipos de polímeros de hidrocarburos obtenidos con catalizadores similares, por ejemplo por lavado con alcoholes o agua acidulada, después de precipitación de la solución de hidrocarburo obtenida en la polimerización.

25.

30.

- 6 - 245800



El polímero también puede ser purificado en solución, por lavado con agua acidulada, y luego precipitado.

5. Los polímeros de butadieno obtenidos tal como se ha descrito, que presentan un contenido en estructura cis 1,4 superior al 90%, son amorfos en estado no estirado a temperatura ambiente, pero después de estirados aparecen claramente cristalinos a los rayos X, a temperatura ambiente.

10. Cuando son enfriados a unos 0°C empiezan a presentar cristalinidad abjo los rayos X, incluso en el estado no estirado, y la cristalinidad aumenta con el descenso de la temperatura.

Presentan características que los hacen particularmente adecuados para preparar cauchos elásticos que tienen propiedades mecánicas y elásticas muy valiosas.

15. Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

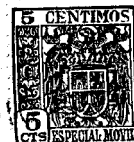
E J E M P L O 1.

20. En un autoclave cuidadosamente limpiado y secado de 3000 cc, provisto de agitador y de una camisa para la circulación de flúidos enfriadores o de calefacción, se introduce 1.3 g (0.01 mol) de cloruro cobaltoso anhidro suspendido en 1000 cc de benceno; entonces se introduce 6 g (0.05 mol) de monocloruro de dietil-aluminio bajo vacío e, inmediatamente después, se añade 190 g de butadieno (se utiliza butadieno "Rubber grade" con un contenido en butadieno de 98.5%).

25. La circulación del flúido en la camisa es regulada a finde mantener la temperatura a 24-25°C y el autoclave es agitado durante 8 horas.

30. Cuando la operación queda terminada, se interrumpe la reacción introduciendo 50 cc de metanol en el autoclave. Luego el autoclave es abierto y la masa muy viscosa contenida en él es precipitada y lavada cuidadosamente con metanol; el producto

245800.50



es secado en un horno a 40°C bajo vacío.

Se obtiene 175 g de polibutadieno que son sometidos al examen infra-rojo para determinar las proporciones de los varios estereocisómeros (ver ensayo No. 6 en la Tabla I facilitada más adelante).

5.

En el mismo autoclave se efectúa 9 ensayos de polimerización, los cuales difieren del anterior únicamente en que se ha utilizado cantidades distintas de catalizador y en la temperatura de reacción. Las condiciones reaccionales y los resultados obtenidos en el examen infra-rojo están relacionadas en la Tabla I.

10.

Resulta evidente la disminución en la proporción de polímero cis 1,4 a las temperaturas más altas, a causa del tiempo de contacto prolongado.

T A B L A I

Ensa yo No.	CoCl ₂ moles	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl moles	Rela- ción molar Al/Co	Tempera- tura °C	Conver- sión %	Examen infra-rojo		
						trans 1,4 %	cis 1,4 %	1,2 %
1	0.012	0.1	8.5	70	85.5	45.2	45.7	9.1
2	0.015	0.075	5	60	93.6	29.0	56.8	14.2
3	0.04	0.04	1	60	93.7	22.8	60.7	16.5
4	0.04	0.04	1	40	87	8.6	82.5	8.9
5	0.01	0.05	5	40	97.5	7.8	83.5	8.7
6	0.01	0.05	5	21	92.2	4.8	90.8	4.4
7	0.006	0.04	6.3	24	84	3.4	92.8	3.8
8	0.04	0.04	1	25	93.2	4.7	89.8	5.5
9	0.02	0.1	5	10	88.8	2.5	95.5	2
10	0.02	0.1	5	5	81	1.1	97.9	1



245800

La determinación de los porcentajes de polímeros con enlace trans 1,4, cis 1,4 y 1,2 es llevada a cabo por examen infra-rojo.

5. El análisis es efectuado sobre el polímero sólido en forma de una lámina. Las densidades ópticas son determinadas de acuerdo con el método de la línea de base a 10.36 micras para la insaturación trans, a 11.00 micras para la insaturación vinílica y a 13.60 micras para la insaturación cis. Los coeficientes de extinción molecular aparente utilizados son 10, 6 y 12 para los enlaces trans 1,4, cis 1,4 y 1,2 respectivamente.
- 10.

En la fig. 1 de los dibujos adjuntos se ha indicado el espectro infra-rojo del polímero correspondiente al ensayo 10.

E J E M P L O 2.

15. En el autoclave de 3000 cc del ejemplo 1 se lleva a cabo cinco ensayos de polimerización bajo las condiciones descritas en la Tabla II.



245800

T A B L A II

Ensayo Nº	Moles de compues- to del metal del Grupo VIII	Moles de Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	Disolvente tipo	cc	Tempe- ratura °C	tiempo, horas	Butadieno utilizado g	Polímero g	conversión %
11	PdCl ₂ 0.0028	0.025	benceno	200	25	12	40	35	87.5
12	NiCl ₂ 0.01	0.05	"	1000	20	15	190	125	65.8
13	CoCl ₂ 0.01	0.05	"	1000	23	8	60	54	90
14	CoCl ₂ 0.01	0.05	n-heptano	1000	24	9	185	168	91
15	NiCl ₂ 0.01	0.08	benceno	1000	25	10	190	165	87

||
9
||



245800

Los polibutadienos obtenidos son purificados sacudiéndolos con agua acidificada con ácido clorhídrico y luego precipitados con metanol y secados. Se determina el número de gel y la viscosidad intrínseca (η).

5. La determinación del número de gel es efectuada colocando una cantidad pesada de polímero (0.1-0.15 g) en una jaula muy pequeña (1.5 cm de lado) de tela metálica de acero con 100 mallas por cm^2 . La jaula que contiene el polímero es sumergida en 100 cc de benceno y dejada reposar en él durante 40 horas en la oscuridad, sin agitación.

10. Al cabo de este tiempo se retira la jaula del benceno, se seca en un horno a 50°C bajo vacío y se pesa. Si P es el peso del polímero colocado en la jaula y P_1 el peso de polímero que ha quedado sin disolver después de la inmersión en benceno durante 40 horas, $P_1/P \times 100$ es el número de gel. En la porción de polímero sin disolver se determina la viscosidad intrínseca a 30°C .

15. Los resultados obtenidos de dicha determinación, llevados a cabo sobre los polímeros preparados tal como se ha descrito anteriormente, son indicados en la Tabla III.

20.

T A B L A III

Ensayo No.	Número de gel	(η) a 30°C en benceno
11	2.3	3.27
12	0	1.48
13	3.5	3.80
14	0	2.37
15	0	1.01



245800

E J E M P L O 3.

5. Se introduce 1.55 g (0.01 mol) de sulfato cobaltoso anhidro suspendido en 1000 cc de benceno, en el autoclave del Ejemplo 1, entonces se añade 12 g (0.1 mol) de monocloruro de dietil-aluminio bajo vacío e, inmediatamente después, 195 g de butadieno (se utiliza butadieno "Rubber grade" con un contenido en butadieno de 98.5%). La circulación del fluido en la camisa es regulada a fin de mantener la temperatura a 55°C y el autoclave es agitado durante 4 horas.

10. Al final la reacción es interrumpida introduciendo 50 cc de metanol en el autoclave. El autoclave es abierto y la masa muy viscosa contenida en él es precipitada añadiendo metanol, el precipitado es lavado cuidadosamente con metanol y secado en vacío en una estufa a 40°C. Se obtiene 190 g de polibutadieno que tiene la siguiente composición (determinada de los espectros infra-rojos).

cis 1,4	90.2%
trans 1,4	5.3%
1,2	4.5%

20. El polímero tiene las siguientes características de solubilidad y viscosidad

número de gel	3.5
viscosidad intrínseca	2.80
(en benceno a 30°C).	

25. E J E M P L O 4.

En un autoclave de 3000 cc similar al utilizado en el ejemplo 1, se introduce 0.47 g (0.003 mol) de sulfato cobaltoso anhidro suspendido en 1000 cc de benceno, 3.6 g (0.03 mol) de monocloruro de dietil-aluminio y 190 g de butadieno.



245800 - 5 D

La circulación del fluido refrigerante es regulada de manera que la temperatura es mantenida a 20°C y el autoclave es agitado durante 10 horas. Finalmente, operando tal como se ha descrito en los ejemplos precedentes, se obtiene 140 g de polibutadieno que por examen infra-rojo presenta la siguiente composición

cis 1,4	94.2%
trans 1,4	3.1%
1,2	2.7%

10. EJEMPLO 5.

En el autoclave de 300 cc del ejemplo 1, se lleva a cabo 3 ensayos de polimerización bajo las condiciones descritas en la siguiente Tabla 4.



50

245800

T A B L A IV

Ensayo No.	Sal utilizada		Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl	Disolvente		Temperatura °C	Tiempo h.	butadieno utilizado, g	polímero obtenido, g	Conversión, g
	tipo	moles		tipo	cc					
16	Co ₃ (PO ₄) ₂	0.003	0.03	benzeno	1000	65	3 1/2	200	190	95
17	"	0.005	0.025	"	1000	35	5	210	197	93.7
18	"	0.01	0.1	"	1000	5	15	195	170	87.3

245800



Las características de estos productos, tratados tal como en los ejemplos 1 y 2, están relacionadas en la Tabla V.

T A B L A V

Ensayo Nº	Examen infra-rojo			(7) en benceno a 30°C	número de gel
	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %		
16	87.8	6.0	6.2	2.1	0
17	90.7	4.9	4.4	4.8	1.5
18	96.2	2.2	1.6	7.5	25.5

E J E M P L O 6.

Se lleva a cabo los ensayos de polimerización detallados en la siguiente Tabla 6, en un autoclave de 3000 cc, operando igual que en los ejemplos precedentes.

50



245800

T A B L A VI

Ensayo No.	Compuesto de cobalto		Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl, moles	Disolvente		Tempera- tura °C	Tiempo h.	butadie- no g	polí- mero g	conver- sión %
	tipo	moles		tipo	cc					
19	CoCO ₃	0.0075	0.075	benceno	1000	20	3	200	190	95
20	CoO	0.0075	0.075	"	1000	20	3	200	185	91.5



245800

Los resultados obtenidos por el examen infra-rojo de estos productos, tratados tal como se han descrito en el ejemplo 1, están relacionados en la siguiente tabla:

T A B L A VII

Ensayo No.	Examen infra-rojo		
	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %
19	91.5	4.9	3.6
20	92.7	3.8	3.5

E J E M P L O 7.

5. Operando como en los ejemplos precedentes, se utiliza un catalizador basado en sulfuro cobaltoso y cloruro de dietil-aluminio, en benceno (1 litro). Se lleva a cabo dos ensayos diferentes bajo las siguientes condiciones:

T A B L A VIII

En- sa- yo Nº	Sulfu- ro de cobal- to, moles	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl moles	rela- ción molar Al/Co	buta- diene g	Tempe- ratura máx. °C	Tiempo h.	conversión %
22	0.01	0.1	10	195	24	11	90
23	0.02	0.15	7.5	205	50	10	90

245800

5 D



El producto, purificado según es usual, presenta la siguiente composición bajo el examen infra-rojo:

T A B L A IX

Ensayo No.	cis 1,4, %	trans 1,4, %	1,2 %
22	90.4	5.4	4.2
23	90.6	3.8	5.6

E J E M P L O 8.

5. En un autoclave de acero inoxidable de 3000 cc, se introduce 0.003 mol (1.05 g) de $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en polvo y 1000 cc de benceno anhidro. El autoclave es evacuado y se introduce 0.03 mol (3.6 g) de monocloruro de dietil-aluminio; inmediatamente después se añade 85 g de butadieno. El autoclave es agitado durante 7 horas mientras la temperatura interior es mantenida a 10. 15°C ; luego la reacción es interrumpida introduciendo 20 cc de metanol en el autoclave. Este es abierto entonces y se descarga una solución muy viscosa que es coagulada con metanol.

El polímero sólido es secado en vacío en un horno a 40°C .

15. Se obtiene 83 g de polibutadieno (conversión = 97.5%), que tiene las siguientes características:

composición estereoisomérica: estructura cis 1,4 94.6%
 " trans 1,4 1.1%
 " 1,2 3.3%



número de gel = 1.7

(η)^{26°}
tolueno = 4.30

245800

E J E M P L O 9.

5. En un autoclave de 3000 cc se introduce 0.01 mol (2.19 g) de CoBr_2 anhidro y 1000 cc de benceno anhidro. El autoclave es cerrado y evacuado, se introduce 0.020 mol (2.4 g) de monocloruro de dietil-aluminio e, inmediatamente después, 205 g de butadieno.

10. El autoclave es agitado durante 8 horas mientras la temperatura es mantenida a 15°C. Luego la reacción es interrumpida añadiendo 20 cc de metanol; el autoclave es abierto y se descarga una masa muy viscosa que es tratada con un exceso de metanol y finalmente secada a 40°C al vacío.

15. Se obtiene 199 g de polibutadieno (conversión = 97.2%) que tiene las siguientes características:

Composición estereoisomérica:	estructura cis	1,4	93.7%
	" trans	1,4	3.0%
	"	1,2	3.3%

20. número de gel = 3.2

(η)^{26°}
tolueno = 5.34

E J E M P L O 10.

25. Se emplea un autoclave de 1800 cc provisto de agitador y una camisa refrigerante. Este autoclave es limpiado cuidadosamente, secado y desaerado, y se le introduce 0.002 mol de ftalato de cobalto (0.45 g) y 500 cc de benceno anhidro; entonces el autoclave es evacuado, se introduce 3 g (0.025 mol) de monocloruro de dietil-aluminio e, inmediatamente después, se añade 50 g de butadieno.

30.

245800 .5 D



5. El conjunto es agitado durante 5 horas mientras la temperatura interna es mantenida a 15°C; luego la reacción es interrumpida introduciendo 40 cc de metanol en el autoclave. Se descarga una solución clara y altamente viscosa que es coagulada con un exceso de metanol, obteniéndose así una masa elástica de polímero que es secada en un horno a 40°C en vacío.

Se obtiene 49 g de polibutadieno (conversión = 98%) que tiene las siguientes características:

10.	composición estereoisomérica:	estructura	cis 1,4	94.3%
		"	trans 1,4	2.5%
		"	1,2	3.2%

número de gel = 0.8

(η)^{26°}
tolueno = 4.82

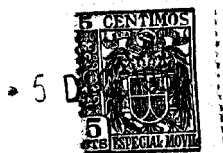
15. E J E M P L O 11.

20. Se introduce 0.01 mol de NiI₂ (3.12 g) y 1000 cc de benceno anhidro en un autoclave de 3000 cc. El autoclave es evacuado y se introduce 0.04 mol (4.8 g) de monocloruro de dietil-aluminio, seguidos de 200 g de butadieno. El autoclave es agitado durante 10 horas a una temperatura interior de 15 grados C y la reacción es interrumpida entonces introduciendo 20 cc de metanol. El autoclave es abierto y se descarga una solución viscosa que es tratada con un exceso de metanol a fin de coagular una masa sólida de polímero que es secada en un

25. horno a 40°C en vacío. Se obtiene 92 g de polibutadieno (conversión = 46%) que tiene la siguiente composición estereoisomérica:

30.	estructura	cis	1,4	90.4%
	"	trans	1,4	3.1%
	"		1,2	6.5%

245800



E J E M P L O 12.

En un autoclave de 3000 cc se introduce 0.01 mol (2.72 g) de $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ pulverizado y 1000 cc de benceno anhidro.

5. Entences se introduce 0.05 mol (6 g) de monocloruro de dietil-aluminio y luego 100 g de butadieno. El todo es agitado durante 9 horas a una temperatura interior de 15°C. El autoclave es abierto entonces y se descarga una solución viscosa que es tratada con un exceso de metanol.

10. Se coagula una masa de polímero verde claro que luego es secada en una estufa a 40°C en vacío.

Se obtiene 80 g de polibutadieno (conversión = 80%) con la siguiente composición estereoisomérica:

15.	estructura	cis	1,4	90.3%
	"	trans	1,4	7.4%
	"		1,2	3.3%

E J E M P L O 13.

20. En un autoclave de 3000 cc se introduce 0.01 mol de $CoCl_2$ anhidro (1.3 g) y 1000 cc de clorobenceno anhidro. El autoclave es evacuado y entonces se carga 0.04 mol (4.8 g) de monocloruro de dietil-aluminio, y luego 200 g de butadieno.

El autoclave es agitado durante 6 horas mientras la temperatura interior es mantenida a 15°C. Después se interrumpe la reacción añadiendo 20 cc de metanol y se descarga una masa muy viscosa que es lavada con un exceso de metanol.

25. Luego el polibutadieno es secado en una estufa a 40°C en vacío. Se obtiene 200 g (conversión = 100%) de un polímero elástico y sólido que tiene las siguientes características:

30.	composición estereoisomérica:	estructura	cis	1,4	95.2%
		"	trans	1,4	1.5%
		"		1,2	3.3%



5 D

número de gel = 2.3

(η) $^{26^\circ}$
tolueno = 3.5

245800

5. Se puede demostrar que el catalizador de polimerización que es activo en el procedimiento de la presente invención consiste en una fase homogénea. Esto resulta evidente de los siguientes ejemplos en los que la masa reaccional obtenida del compuesto de metal del VIII grupo y del monocloruro de dietil-
10. -aluminio en presencia de un disolvente hidrocarburado es filtrada y la solución utilizada como catalizador de polimerización.

E J E M P L O 14.

15. En un frasco de vidrio de 1 litro perfectamente secado y previamente evacuado, provisto de un agitador mecánico, se introduce 1.3 g (0.01 mol) de cloruro cebaltoso anhidro, 500 cc de benceno anhidro y 6 g (0.05 mol) de monocloruro de dietil-
-aluminio.

20. Después de agitar durante 10 horas, la suspensión es filtrada cuidadosamente a través de un filtro de vidrio poroso, obteniéndose así una solución perfectamente clara que es empleada en un ensayo de polimerización de butadieno.

25. Esta solución es sifonada en un autoclave de 1800 cc provisto de agitador y camisa refrigerante, previamente secado y desaerado. Entonces se introduce en el autoclave 45 g de butadieno (butadieno "Rubber grade", con un contenido de 98.5%) y el autoclave es agitado durante 41 horas mientras se mantiene la temperatura interior a 15°C.

30. Al final la reacción es interrumpida introduciendo 30 cc de metanol en el autoclave. Se descarga una solución viscosa de la cual, por adición de metanol en exceso, se separa una masa



245800

blanca de polímero elástico y sólido. El polímero es secado en una estufa a 40°C en vacío.

Se obtiene 35.1 g de polibutadieno que tiene las siguientes características:

5.	composición estereoisomérica:	estructura	cis	1,4	94.5%
		"	trans	1,4	2.8%
		"		1,2	2.7%

(η) = 4.23

número de gel = 0%

10.

En el mismo autoclave se lleva a cabo otros dos ensayos, diferenciando del precedente tan sólo en el tiempo de contacto utilizado en la preparación del catalizador y en el tiempo de polimerización. Las condiciones bajo las cuales se prepara el catalizador y las condiciones de polimerización están relacionadas en la siguiente tabla:

15.

245800

.5 D



T A B L A 10

Ensayo No	Tiempo de contacto del CoCl_2 con el $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, horas	Tiempo de polimerización h.	Butadieno g	Conversión %	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %	(η)	número de sel %
24	10	41	45	78	94.5	2.8	2.7	4.25	0
25	8	17	47	53	94.1	2.9	3.0	3.3	1
26	14	45	47	85	95.0	2.4	2.6	4.6	0



245800

EJEMPLO 15.

5. De acuerdo con el mismo método empleado en el ejemplo 14, se prepara soluciones del catalizador para polimerizar butadieno, poniendo en contacto 6 g de monoclóruo de dietil-aluminio con 0.01 mol (3.67 g) de fosfato de cobalto anhidro suspendido en 500 cc de benceno anhidro.

Las soluciones obtenidas, después de cuidadosa filtración sobre un filtro de vidrio poroso, son utilizadas en ensayos de polimerización de butadieno.

10. En la siguiente tabla se ha relacionado los resultados de dos ensayos llevados a cabo con un catalizador a base de fosfato de cobalto y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ en benceno.



5 D

245800

T A B L A X I

Ensayo Nº	Tiempo de con- tacto entre Co ₃ (PO ₄) ₂ y Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl, horas	Temperatura de polime- rización °C	Tiempo de po- limeri- zación h.	butadie- no, g	conver- sion, %	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %	(η)	número de gel %
27	12	15	48	45	78	93.8	2.9	3.3	6.47	0
28	8	15	44	46	71	94.4	2.2	3.4	6.45	0



245800

E J E M P L O 16.

5. Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 14, se pone en contacto 6 g de monocloruro de dietil-aluminio con 1,3 g de cloruro de níquel anhidro suspendidos en 500 cc de benceno anhidro. Después de agitar durante 14 horas la suspensión es filtrada sobre un filtro de vidrio poroso y la solución perfectamente clara así obtenida es empleada en un ensayo de polimerización de butadieno. La solución es introducida en un autoclave de 1000 cc perfectamente secado y desaerado, provisto de un agitador y camisa refrigeradora. Se introduce 50 g de butadieno y el conjunto es agitado durante 40 horas mientras la temperatura es mantenida a 15°C.

10. Al término se descarga una solución viscosa y clara del autoclave, y por tratamiento con metanol en exceso se separa una masa blanca de polímero elástico y sólido.

15. El polímero es secado en un horno a 40°C en vacío. Se obtiene 37 g (74% de conversión) de polímero seco, de color casi blanco, que tiene las siguientes características:

20.	composición estereoisomérica:	estructura	cis 1,4	91.0%
		"	trans 1,4	5.2%
		"	1,2	3.8%

(η) = 3.26
 número de gel = 1.2%

25. En el ejemplo siguiente se muestra las excelentes propiedades elastoméricas del polibutadieno obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito.

E J E M P L O 17.

30. En un autoclave de 3000 cc previamente secado y desaerado, provisto de agitador y camisa refrigerante, se introduce 0.002 mol de CoCl_2 anhidro (0.26 g) y 1000 cc de benceno anhi-



245800

dre. El autoclave es evacuado y se añade 0.04 mol (4.8 g) de monoclóruo de dietil-aluminio: inmediatamente después se introduce 120 g de butadieno (con una pureza de 98.5%).

5. Después de agitar durante 15 horas, mientras la temperatura interior es mantenida a 15°C, la reacción es interrumpida introduciendo 20 cc de metanol en el autoclave. Luego el autoclave es abierto y se retira una solución muy viscosa que es coagulada con un exceso de metanol. El polímero elástico así obtenido es secado en un horno a 40°C en vacío.

10. Se obtiene 105 g (conversión = 87.8%) de polibutadieno que tiene las siguientes características:

Composición estereoisomérica:	estructura	cis 1,4	95.5%
	"	trans 1,4	1.6%
	"	1,2	2.9%

15. número de gel = 1%

(η) ^{26°}
tolueno = 7.26

20. Se mezcla 100 partes de polibutadieno que tiene las características mencionadas anteriormente con los siguientes ingredientes en una calandra de cilindros:

	fenil-naftilamina	1 parte
	ácido esteárico	2 "
	ZnO	3 "
	Santocure (-N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida)	1 "
25.	Azufre	0.6 "
	Negro de carbón	50.0 "

La mezcla obtenida es vulcanizada a 160°C durante 25 minutos. El producto vulcanizado tiene las siguientes características:

245800

5 D 10



- 5. (1) resistencia a la tracción 275 kg/cm²
- (1) alargamiento a la rotura 540 %
- (1) deformación permanente a la rotura 8 %
- (1) módulo a 300% de alargamiento 87 kg/cm²
- Dureza Shore A 64
- (2) Resiliencia al impacto 77 % a 18°C
- (1) determinados de acuerdo con la norma ASTM 412-49, pro-beta D
- (2) determinado en un aparato Pirelli

10. Los polimerizados de butadieno con un contenido muy alto en polímero cis 1,4 obtenidos por el procedimiento de la presente invención y que poseen propiedades elastoméricas muy valiosas, tienen características físicas particulares que las distinguen de los polímeros de butadieno conocidos hasta ahora y presentan un alto contenido en estructura cis 1,4, los cuales eran preparados con catalizadores de un tipo diferente.

15. Resulta particularmente interesante a este respecto el examinar su comportamiento en el proceso de cristalización, a comparación con el comportamiento de los polímeros de butadieno conocidos.

20. Para esta finalidad hemos preparado, bajo condiciones comparables, varias muestras de polibutadieno utilizando por una parte catalizadores preparados de cloruro de cobalto anhídrido y monocloruro de dietil-aluminio, y por otra parte, catalizadores preparados de tetrayoduro de titanio y trietil-aluminio.

25. Las condiciones utilizadas en la polimerización en ambos casos están indicadas en la siguiente tabla 12, donde también se facilita las características de los polímeros obtenidos en ambos casos.

30. Tal como se puede apreciar, con ambos catalizadores se

245800

• 50



puede obtener polimerizados que tienen un contenido muy alto en producto cis 1,4; no obstante, los productos obtenidos con los catalizadores de cobalto tienen, de una manera regular, un contenido superior en esta forma.

T A B L A XII

Ensayo Nº	Catalizador			Disolvente		Condiciones de polimerización		Polímero obtenido					
	Alkilo	Halogenuro de metal		tipo	cm ³	Temperatura °C	C ₄ H ₆ g	g	(η)	gel %	cis 1,4 %	trans 1,4 %	1,2 %
		mols	tipo										
1.	Al(C ₂ H ₅) ₂	0.035	CoCl ₂	0.008	benceno	1000	150	125	4.5	4.0	80.7	11.3	8
2.	"	0.030	"	0.009	"	"	200	180	5.15	0	90.4	5.8	3.8
3.	"	0.035	"	0.005	"	"	150	115	6.70	8.3	95.2	2.2	2.6
4.	Al(C ₂ H ₅) ₃	0.0246	TiCl ₄	0.0041	"	"	200	145	1.88	0	72.9	18.5	8.6
5.	"	0.0280	"	0.004	"	"	210	200	1.98	0	77.3	12.5	10.2
6.	"	0.0430	"	0.0043	"	2000	199	60	8.33	10	86.5	3.2	10.8



245800

245800



El comportamiento de cristalización de los polímeros obtenidos está indicado en la siguiente Tabla XIII donde se ha relacionado los resultados de las determinaciones dilatométricas a baja temperatura sobre los polímeros.

5. La isoterma de cristalización fue determinada a -35°C utilizando un dilatómetro capilar del tipo descrito por Bekkedahl (J. Research NBI 42 - 145 (1949)).

10. La temperatura de transición de primer orden (temperatura de fusión) es determinada manteniendo la muestra en el dilatómetro a -35°C durante por lo menos 30 minutos. Luego la temperatura es elevada hasta la temperatura ambiente a la velocidad de 1°C cada 8 minutos.

15. De las mediciones de volumen específico llevadas a cabo dentro de la gama de temperaturas indicada se obtiene una curva que permite la determinación de la temperatura de transición de primer orden.

La cristalinidad es determinada por el método de E. Hunt y W.G. Oakes (Trans. Far. Soc. 41, 49 (1945)) y es proporcional a la cantidad de polímero que tiene estructura cis 1,4.

20. Se facilita la temperatura isoterma, el tiempo de inducción antes de que se pone en marcha la cristalización, el tiempo necesario para alcanzar la cristalización completa, la temperatura de fusión de las varias muestras y el porcentaje de la muestra (referido al grado de cristalización a -35°C tomado como 100%) que aún es cristalina a una temperatura de 6°C por debajo de la temperatura de fusión.

25. Las cifras indicadas en esta Tabla 13 muestran que los polímeros obtenidos con el catalizador de cobalto, aunque tienen varios porcentajes de estructura cis 1,4, presentan las mismas características en lo que se refiere a su parte cristalina.

30.

245800 - 5 D



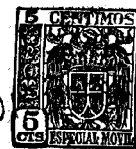
5. Los productos obtenidos con un catalizador de tetrayoduro de titanio presentan, por otra parte, fuertes variaciones dependientes de su contenido en estructura cis 1,4, de las características de su porción cristalina (velocidad de cristalización, período de inducción de la cristalización, temperatura de fusión, etc.).

10. Esto indica que los productos obtenidos con el catalizador de cobalto consisten esencialmente en macromoléculas que tienen un porcentaje muy alto (por lo menos 95%) de unidades monoméricas en enlace cis 1,4, mientras que el comportamiento de los productos obtenidos con los catalizadores de tetrayoduro de titanio puede ser explicado únicamente suponiendo que en sus macromoléculas están contenidas, igual que en los copolímeros, las varias formas estereoisoméricas posibles.

T A B L A XIII

Muestra	cis 1,4 %	Temperatura isotérmica, °C	Tiempo de inducción, minutos	Cristalización completa después de, minutos	Temperatura de fusión, °C	% de polímero aún cristalino a 6°C bajo la temperatura de fusión
1	80.7	-35	no apreciable	aproximadamente 15	-2.4	60%
2	90.4	-37	"	aproximadamente 10	-2.3	60%
3	95.2	-35	-	-	-2.2	61%
4	72.9	-37	aproximadamente 60	aproximadamente 600	-15.7	-
5	77.3	-37	aproximadamente 10	aproximadamente 120	-12.0	45%
6	86.5	-37	aproximadamente 3	aproximadamente 20	-9.5	52%

245800



5.

En la fig. 2 de los adjuntos dibujos se indica la cinética de las isotermas de cristalización de las muestras comparadas. Los diagramas han sido preparados midiendo la variación de densidad de las muestras en el tiempo, estando el tiempo indicado en minutos en las abscisas, y da una representación de la velocidad de cristalización; el principio y el fin del proceso de cristalización están indicados mediante flechas.

10.

Se puede reconocer con facilidad que la muestra obtenida con catalizador de cobalto (No. 3) no presenta ningún período de inducción y que el tiempo necesario para su cristalización completa es de unos 15 minutos (los resultados son prácticamente los mismos para las muestras 1 y 2).

15.

Las curvas de las muestras 5 y 6 obtenidas utilizando un catalizador de tetrayoduro de titanio presentan, por el contrario, un período de inducción antes de la cristalización, el cual varía con el porcentaje de las varias estructuras, y también presentan que el tiempo necesario para una cristalización completa, varía fuertemente con la composición de la muestra.

20.

La fig. 3 de los dibujos adjuntos muestra los diagramas de fusión de los dos tipos de polímero. Las curvas son preparadas midiendo la variación de volumen específico en función de la temperatura, estando las temperaturas, en °C, indicadas en las abscisas.

25.

Se puede observar que la temperatura de fusión de los productos (1 y 3) obtenidos con el catalizador de cobalto es prácticamente constante, aún cuando varíe el contenido de estructura cis, mientras que los productos obtenidos con el catalizador de tetrayoduro de titanio presentan una temperatura de fusión que varía en función de la composición estereoisomérica del polímero que siempre es considerablemente inferior a la de los productos obtenidos con el catalizador de cobalto.

30.



Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas números 17 551 del 6 de Diciembre de 1957 y 18 348 del 24 de Diciembre de 1957, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Método de preparar un polímero de butadieno, del cual por lo menos el 90% de las macromoléculas consiste en unidades monoméricas con enlace cis 1,4, siendo dicho polímero amorfo a temperatura ambiente en el estado sin estirar, presentando un punto de fusión de -2.5°C o más alto y siendo cristalizable al ser estirado a temperatura ambiente, el cual comprende el polimerizar butadieno en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un compuesto organo-metálico de un metal del grupo II o III de la Tabla Periódica según Mendeleiev con un compuesto de un metal del grupo VIII de dicha Tabla.
10. 2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto organo-metálico tiene la fórmula MeR_{n-1}X , en la cual Me es un metal del Grupo II o III, R es un radical alquilo o arilo, n la valencia del metal y X un átomo de halógeno.
15. 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el metal del grupo II o III es berilio, magnesio, zinc, boro o aluminio.
20. 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el metal del grupo VIII tiene una valencia inferior a su valencia máxima.
25. 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el compuesto de un metal del grupo VIII es un halogenuro, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitrato, un acetato neutro o básico, óxido o un hidróxido bi- o trivalente.



245800

5 D

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual se utiliza un compuesto organo-metálico libre de halógenos y la relación molar del compuesto organo-metálico al compuesto de un metal del grupo VIII es inferior a 1.

5. 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la polimerización es efectuada en presencia de un disolvente o de un exceso de butadieno.

10. 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el catalizador es formado poniendo en contacto un halogenuro de alquil-aluminio con una sal cobaltosa.

9. Método según la reivindicación 8, en el cual se emplea no menos de 0.5 milimol/litro de halogenuro de alquil-aluminio y no menos de 0.2 milimol/litro de sal cobaltosa.

15. 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la polimerización es efectuada a una temperatura de -25 a 70°C.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la polimerización es efectuada a una temperatura de -25 a 25°C.

20. 12. Método para la preparación de polímeros de butadieno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de 3 láminas de fórmulas.

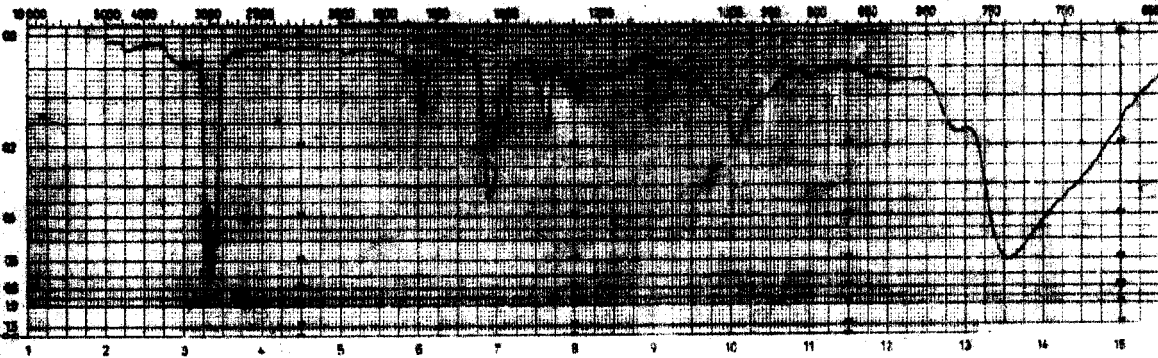
25. Madrid, a 5 de Diciembre de 1958
MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica
P.a.

JAI ME I SERN MIRALLES
P. P.

245800



Fig. 1



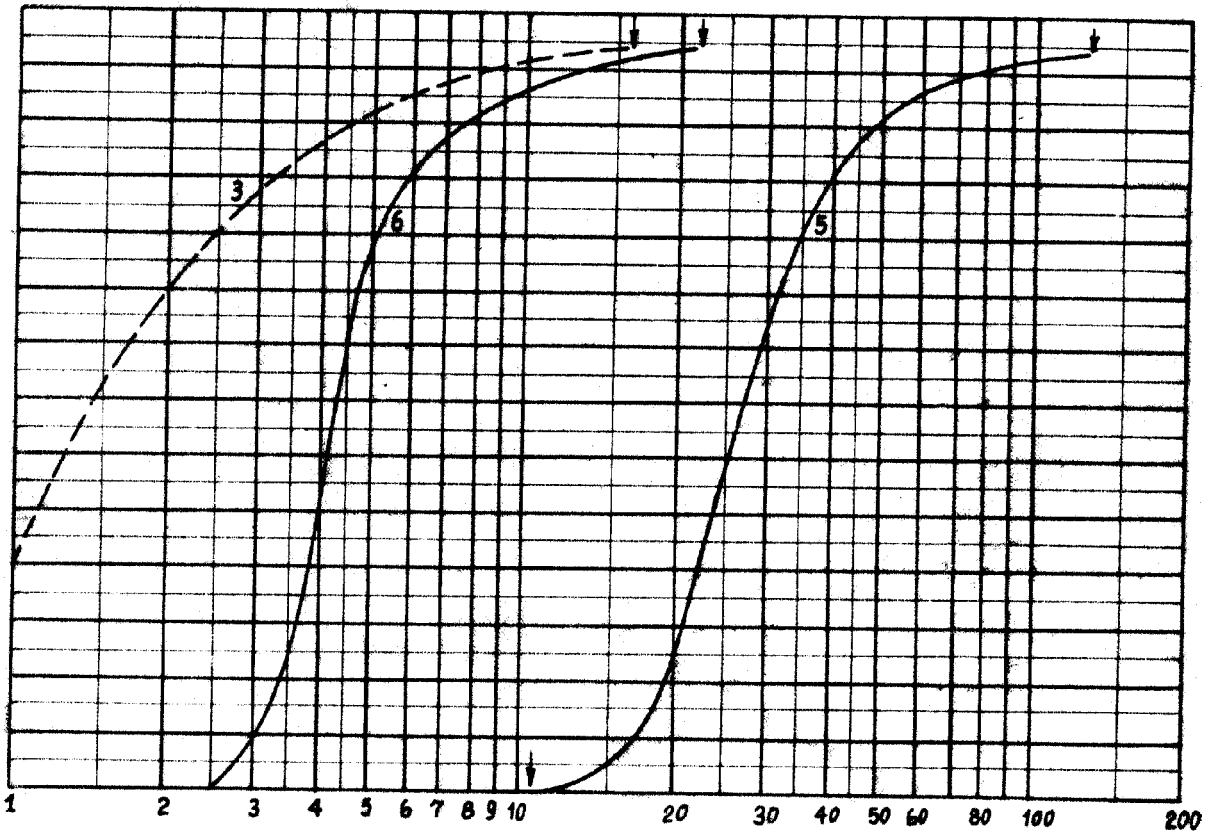
Madrid, 5 Dicbre. 1958
Jaime Isern

p.p.
[Handwritten signature]

245800



Fig. 2



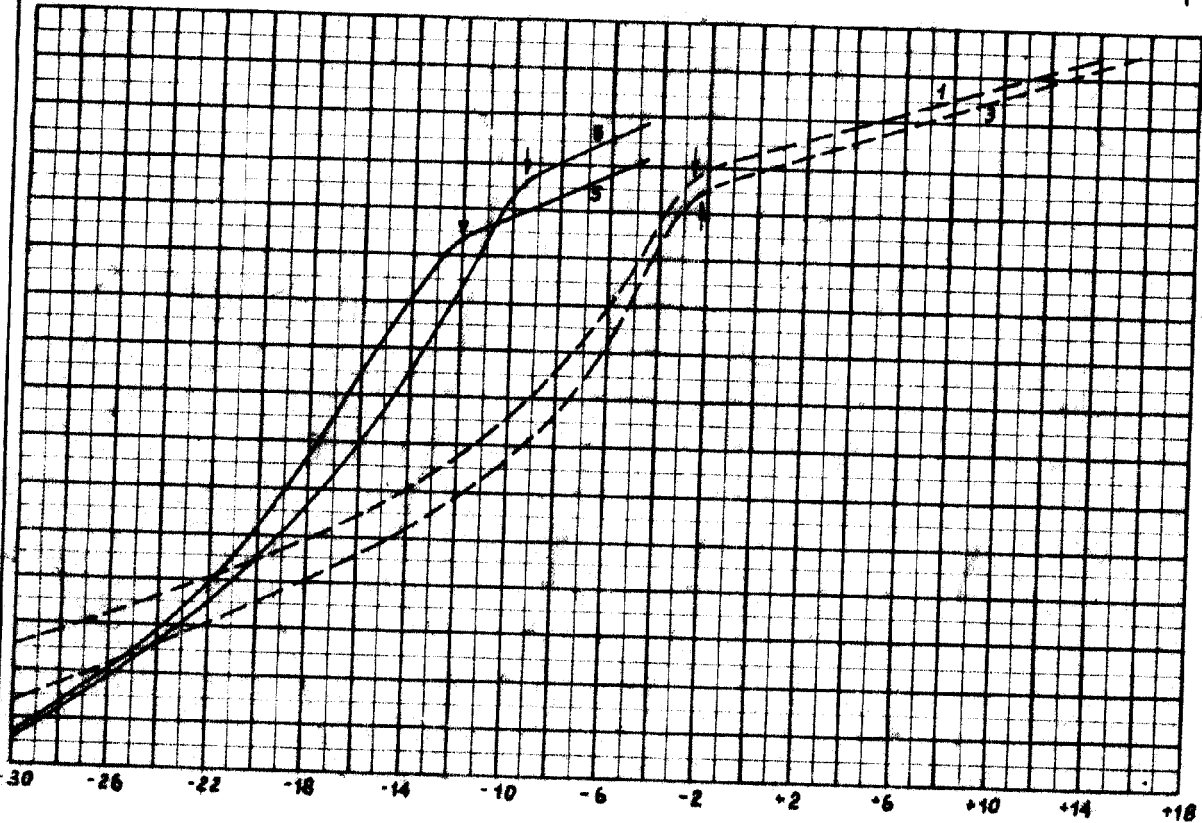
Madrid, 5 Dicbre. 1958
Jaime Isern

p.p.

245800



Fig. 3



Madrid, 5 Dicbre. 1958

p.p. Jaime Isern