

P - 18.339

C.A. 9860 Sp

27 JUN 1959



250164

250164

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN DIENO
CONJUGADO"

Esta invención se refiere a procedimientos para la polimerización de dienos conjugados mediante el empleo de nuevos catalizadores de polimerización.

Los dienos conjugados, tales como butadieno e isopreno,
5 pueden polimerizarse para dar productos de adición 1,4-cis, realizando la polimerización en presencia de ciertos catalizadores organometálicos. Los productos obtenidos de este modo son útiles en la formación de composiciones de caucho. Sin embargo, estos procedimientos tienen ciertos inconvenientes que se eliminan por la presente invención. Los procedimientos seguidos

10

250164



27

hasta ahora para la polimerización de dienos conjugados dan como resultado generalmente un producto que contiene porciones sustanciales de residuos de catalizador que no se separan fácilmente del polímero. Los residuos de catalizador que permanecen en el polímero son inconvenientes porque disminuyen la estabilidad del polímero y pueden acelerar la degradación y el enlace cruzado. Otro inconveniente es que los catalizadores son caros y de difícil manejo. Además, los productos de adición en 1,4-cis obtenidos suelen ser frecuentemente de peso molecular variable de un lote a otro, a causa de que la polimerización es muy sensible a las variaciones en la composición del catalizador.

Los inconvenientes anteriores se evitan totalmente o en gran parte por el procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende polimerizar un dieno conjugado a una temperatura comprendida entre -40°C y unos 150°C , en particular, de 0 a 150°C , en presencia de un catalizador que es un producto de reacción de un haluro de metal ácido y un haluro de metal de transición preparado en un hidrocarburo líquido, siendo la relación molar del metal ácido al metal de transición preferiblemente mayor de 1. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, se utiliza un catalizador que es un producto de reacción de un haluro de metal ácido, un haluro de metal de transición y un alquilaluminio. Al considerar los dos haluros metálicos que se usan para preparar el catalizador, se sobreentenderá que los metales serán siempre diferentes.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención tiende a la polimerización de dienos conjugados tales como isopreno, cloropreno, butadieno y dienos conjugados análogos. En el aspecto preferido, el proceso de esta invención es particularmente adecuado para la polimerización de dienos conjugados

250164



que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, siendo particularmente
convenientes el butadieno y el isopreno. El dieno conjugado mo-
nómero está preferiblemente en una forma exenta prácticamente
de impurezas tales como agua, oxígeno, compuestos que contienen
5 oxígeno, azufre, compuestos sulfurados y análogos. Sin embargo,
la presente invención puede emplearse para la polimerización de
una mezcla de dienos conjugados tal como isopreno-butadieno,
cloropreno-butadieno, y análogos, así como para la copolimeriza-
ción de un dieno conjugado con una mono-alfa-olefina tal como
10 etileno, propileno y análogos.

El dieno conjugado monómero al comienzo de la polimeri-
zación está disuelto con un diluyente hidrocarbonado. Entre los
diluyentes hidrocarbonados se prefieren los hidrocarburos aromá-
ticos y cíclicos. Se consiguen también buenos resultados con
15 mezclas de hidrocarburos líquidos en las que solamente una parte
de los mismos es un hidrocarburo aromático o cíclico. En el as-
pecto más preferido, se utiliza benceno como único diluyente
para el dieno conjugado, aunque pueden emplearse bencenos alqui-
lados. Entre los otros hidrocarburos que pueden emplearse, pue-
den mencionarse tolueno, los xilenos, mesitileno, etilbenceno y
20 otros compuestos cíclicos normalmente líquidos. Los compuestos
cíclicos que tienen insaturación activa en radicales alquílicos
son menos preferidos porque pueden copolimerizarse. En algunos
casos, sin embargo, la insaturación no es reactiva y pueden
25 utilizarse también particularmente bajo las condiciones más su-
aves de polimerización. Dichos hidrocarburos están representados,
por ejemplo, por el alilbenceno. Entre los hidrocarburos alifá-
ticos que pueden emplearse figuran, por ejemplo: hexano, octano,
iso-octano y análogos, pero tales diluyentes se emplean mejor en
30 mezcla con un hidrocarburo aromático como el benceno. Cuando se

250164



utilizan diluyentes hidrocarbonados mixtos, se obtienen buenos resultados, si el hidrocarburo aromático está presente en la proporción de aproximadamente 5%, en peso, o mayor.

La solución del dieno conjugado en el diluyente puede estar comprendida entre 5%, aproximadamente, en peso y 25%, aproximadamente, en peso. Pueden introducirse variaciones dentro de estos límites, si se desea, para controlar la viscosidad y el peso molecular del polímero. A concentraciones menores, la viscosidad de la solución del polímero y el peso molecular del mismo serán menores.

Los nuevos catalizadores de esta invención son complejos formados a partir de dos o tres ingredientes, a saber, un haluro de metal ácido, un haluro de metal de transición y, opcionalmente, un alquilaluminio, empleándose preferiblemente todos ellos en forma prácticamente pura y anhidra. La presencia de impurezas no quita operabilidad a esta invención pero hace que la producción y el control de la calidad resulten más difíciles. Entre los haluros metálicos ácidos, se prefieren los haluros de aluminio, especialmente el cloruro, seguido del bromuro de aluminio y de los otros haluros de este metal, todos los cuales deben tratarse previamente para eliminar la humedad que puedan contener. Se ha encontrado que da resultados particularmente favorables el cloruro de aluminio resublimado, para la producción de polímero 1,4-cis de dienos conjugados. Entre los otros haluros de metal ácidos que se usan en esta invención figuran los haluros de cinc, férrico, estánnico, de titanio (IV) y análogos, prefiriéndose los cloruros.

El otro componente que interviene en la formación de los catalizadores complejos no está limitado a ningún haluro metálico de transición particular pero es particularmente conveniente emplear un haluro metálico del Grupo VIII de la Tabla Periódica,

250164



particularmente los que figuran en el primer periodo largo de la tabla Periódica, incluyendo sobre todo cobalto y níquel. Los haluros de los metales de transición, en orden de preferencia, incluyen primero los cloruros y después los bromuros.

5 El tercer componente opcional del catalizador, se denomina un compuesto "alquil aluminio" y comprende, por ejemplo, haluro de alquil aluminio, trialquil aluminio y mezclas de los mismos. Entre los compuestos de alquil aluminio representativos figuran los representados por la fórmula $Al(R)_3$ en la que R puede representar los mismos radicales alquilo o diferentes de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, octilo, nonilo y análogos. En el aspecto preferido, los radicales representados con R son alquilos inferiores que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente el etilo. Otros compuestos de alquil aluminio incluyen los de fórmula general AlR_2X , donde R significa lo mismo que arriba y X es hidrógeno o halógeno, tal como cloro, bromo y análogos. El compuesto de alquil aluminio puede corresponder también a la fórmula $AlRX_2$, donde R y X significan igual que antes. Entre los numerosos compuestos de alquil aluminio, se prefieren los alquisesquihaluros de aluminio, y más particularmente el etil sesquicloruro de aluminio. Posteriormente se prefieren los dialquilhaluros de aluminio y después los compuestos de trialquil aluminio.

15 La presente invención puede adaptarse a la producción de cualquiera de las diversas formas de polímero variando los componentes del catalizador elegidos que se utilicen para la preparación de dicho catalizador. Esto puede explicarse haciendo referencia al polímero obtenido a partir de butadieno que puede aparecer en varias formas, tal como los diversos productos de adición 1,2; el producto de adición 1,4-tras, y las especies más pre-

250164



feridas de producto de adición 1,4-cis. Un polímero que tenga una proporción elevada de producto de adición 1,4-cis de poli-butadieno, se obtiene fácilmente cuando el catalizador se prepara a partir de los componentes más preferidos, es decir, cloruro de cobalto y cloruro de aluminio, preferiblemente juntos con etil sesquicloruro de aluminio. Un polímero de esta índole tendrá un contenido de isómero cis 1,4 del orden de 95-98% o incluso mayor. Por otra parte, cuando se prepara un polímero a partir de butadieno y un catalizador obtenido con un haluro de metal de transición del grupo IV, tal como cloruro de titanio o de circonio y un haluro de aluminio, se encontrará que el contenido de isómero cis disminuye sustancialmente y aumenta el contenido de trans 1,4. Aunque los catalizadores de esta invención se forman partiendo de 2 ó 3 componentes, se reconocerá que el catalizador puede prepararse convenientemente a partir de 2 o más componentes de cada grupo sin apartarse del espíritu de esta invención. Esto puede estar representado, por ejemplo por un catalizador preparado partiendo de una mezcla de cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de cobalto y/o cloruro de níquel. Sin embargo, conviene advertir que hay alguna indicación en el sentido de que dichas mezclas pueden emplearse convenientemente para controlar el peso molecular del polímero, particularmente cuando intervienen haluros de níquel, en cuyo caso, pueden emplearse favorablemente mezclas del tipo indicado.

Es una ventaja notable de la presente invención la facilidad con que se preparan los catalizadores. En esencia, todo lo que se necesita es mezclar los componentes catalíticos en un diluyente hidrocarbonado del tipo antes descrito y dejar que se forme el complejo. Preferiblemente, el diluyente hidrocarbonado para el monómero y la preparación del catalizador debe ser igual

250164



5 y, según esto, se prefiere para la preparación catalítica bence-
no, o una mezcla que contenga benceno. La formación de cataliza-
dor se acelera, si el diluyente hidrocarbonado que contiene los
componentes catalíticos se calienta a reflujo durante un periodo
comprendido entre unos minutos y unas horas. O también, puede
dejar se formar el catalizador a partir de los componentes, aban-
donando sencillamente la mezcla en reposo durante varias horas.
Sin embargo, se obtienen resultados óptimos cuando reacciona
la cantidad máxima de los componentes catalíticos y se disuelve
10 en el diluyente hidrocarbonado. En el aspecto más preferido, los
componentes catalíticos se añaden al diluyente hidrocarbonado, la
mezcla se calienta y después se separa el exceso de sólidos por
filtración, centrifugación o decantación. El catalizador está
después en una forma soluble que está contenida en el diluyente
15 hidrocarbonado. Esta técnica se prefiere de modo particular por-
que da una forma más activa de catalizador. Además, produce una
composición catalítica uniforme de un lote a otro a causa de que,
en esencia, en el diluyente hidrocarbonado hay contenida una so-
lución saturada del complejo. Una tercera ventaja, muy importante,
20 es que el catalizador está exento de sólidos que, de otro modo
estarían mezclados con el polímero y darían un producto con cua-
lidades menos convenientes, debido al efecto desfavorable de las
cantidades grandes de residuos de catalizador. Otra técnica para
la preparación de los catalizadores de esta invención comprende
25 la adición al diluyente hidrocarbonado de justamente la cantidad
de componentes catalíticos que formarán los catalizadores en el
hidrocarburo líquido evitando de este modo cualquier separación
subsiguiente del exceso de sólidos.

30 Si se usan compuestos de alquil-aluminio como compuestos
catalíticos, el catalizador se prepara operando como se ha dicho

250164



arriba, pero excluyendo inicialmente el alquil aluminio, tal como el alquilsesquihaluro de aluminio. Después de haber calentado los otros dos componentes en el diluyente hidrocarbonado y de haber separados los sólidos, puede añadirse el tercer componente, que normalmente es un líquido, para dar el producto de reacción. Pueden emplearse todavía otras técnicas y métodos para obtener el catalizador complejo de esta invención, que producirían el mismo resultado.

De acuerdo con la presente invención, los componentes catalíticos se cargan en el diluyente hidrocarbonado de manera que la relación molar del haluro metálico ácido al haluro metálico de transición es mayor que 1 en el catalizador final. Las cantidades específicas de los componentes que se añaden al diluyente hidrocarbonado variarán según sean las solubilidades de los componentes particulares y el diluyente hidrocarbonado empleado, pero, en general, se prefiere siempre añadir un exceso con relación al que se disolverá en el diluyente hidrocarbonado y el exceso del componente sólido puede separarse después. En los procedimientos más preferidos, las relaciones molares son del orden de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1, encontrándose que el catalizador soluble contiene el componente metálico dentro de dicha relación. El tercer componente opcional, es decir, el alquil aluminio, puede estar presente en cualquier cantidad en exceso de cero moléculas. Es una ventaja de esta invención el que no se necesita gran cuidado en la adición de los componentes catalíticos al diluyente, porque los procedimientos preferidos darán siempre el catalizador deseado independientemente de la cantidad de los componentes que se añadan, porque intervienen constantes de solubilidad y constantes de reacción.

Además, la presente invención tiene la ventaja de que el polímero contendrá solo pequeñas cantidades del metal de transi-

250164



27 JUL 1954

5 ción. Esto es importante porque las cantidades grandes de metal de transición pueden originar el enlace cruzado en el caucho o el deterioro por envejecimiento. Por otra parte, el aluminio tiene una tendencia menor o nula a favorecer la degradación oxidativa o el enlace cruzado. Otra ventaja es que la presente invención es menos sensible a las impurezas y por lo tanto permite mayor libertad en las operaciones. Otra ventaja más es que los catalizadores presentes permitirán velocidades de polimerización muy rápidas con lo cual será posible la producción en masa por técnicas de producción continua. Otra ventaja adicional es que el catalizador presente no producirá fácilmente la alquilación del diluyente, mientras que puede suceder a veces lo contrario empleando otros catalizadores.

15 La cantidad de catalizador complejo que está en solución variará mucho según sean los componentes y el diluyente o disolvente que se elijan. En cuanto se refiere al haluro de metal ácido y al haluro de metal de transición, el total puede estar comprendido entre 5 y 50.000 p.p.m. del diluyente. Sin embargo, más frecuentemente, los límites estarán comprendidos entre 5 y 20 2000 p.p.m. Esto podrá parecer una cifra muy baja y una característica sorprendente de esta invención es que tales resultados excelentes se obtienen con concentraciones de catalizador pequeñas. El alquil aluminio contenido en el diluyente puede estar presente sólo en cantidades de indicios y, a pesar de ello, proporcionar ventajas sustanciales. A medida que aumenta la cantidad, aumentan correspondientemente las ventajas y se hacen completamente pronunciadas a unos 5 moles por mol del metal de transición. Se obtiene resultados muy convenientes con 100 moles aproximadamente por mol del metal de transición. Posteriormente, 25 30 las ventajas son menos pronunciadas y para 1.000 moles por mol

250164



del metal de transición solo pueden conseguirse ventajas pequeñas.

El catalizador puede prepararse en cualquier vasija conveniente que esté cerrada a la atmósfera. Es conveniente lavar la vasija con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, antes de cargar los distintos ingredientes. Hay que tomar precauciones ya que la formación del complejo puede ir acompañada de desprendimiento de calor y puede ser necesario enfriar.

Al realizar las polimerizaciones de esta invención pueden emplearse temperaturas comprendidas entre unos -40°C y unos 150°C . La temperatura particular escogida variará dependiendo de ciertas variables inherentes al proceso. Por ejemplo, la presente invención se caracteriza por velocidades de polimerización rápidas. En algunos casos, por tanto, puede ser conveniente realizar la polimerización a temperaturas menores para hacer más lenta la polimerización. La disminución de la velocidad de polimerización en tales casos facilita el control de producción y reduce al mínimo el peligro de daño del aparato de polimerización. En otros casos, particularmente cuando el catalizador es menos activo, puede ser conveniente operar a la temperatura más alta, es decir, del orden de 40 a 100°C o incluso 150°C . Otra ventaja notable de esta invención es que las polimerizaciones, en la mayoría de los casos, pueden realizarse fácilmente a temperaturas próximas a la ambiente reduciendo así al mínimo el coste del equipo de transferencia térmica.

Otro medio para controlar la velocidad de polimerización es ajustar la cantidad de catalizador empleado, cuya cantidad varía según sean los componentes contenidos en el catalizador en cada caso particular. En los aspectos más preferidos, es decir, utilizando un catalizador preparado a partir de cloruro de cobalto y cloruro de aluminio, por ejemplo, se obtienen polimerizaciones muy rápidas con cantidades de solamente 20 ppm. de cobalto

250164



calculadas con respecto al peso de la mezcla de reacción total. Reduciendo la cantidad, por ejemplo, a 1 ppm., se obtienen velocidades más lentas. Con cantidades mayores, por ejemplo, del orden de 50 ppm., la reacción es tan rápida que presenta el peligro de daño para el aparato. Con otras especies de haluros metálicos, las velocidades diferirán de manera que, en general, la cantidad de complejo que se emplea puede variar desde 0,1 a 200 ppm. del metal de transición calculado sobre la mezcla de reacción total.

Si se usa un alquil aluminio como componente catalítico, se obtienen polimerizaciones muy rápidas con solo 1 ppm de cobalto calculado con respecto al peso de la mezcla de reacción total. Disminuyendo la cantidad, por ejemplo, a 0,1 ppm., se obtienen velocidades menores. Con cantidades mayores, por ejemplo, del orden de 20 ppm., la reacción puede ser tan rápida que presente el peligro de perjuicio para el aparato. Con otras especies de haluros metálicos, las velocidades serán diferentes de manera que en general, la cantidad de complejo que se emplea puede variar desde 0,01 a 200 ppm. del metal de transición basado en la mezcla de reacción total. El componente alquil-aluminio estará presente, como parte de los reaccionantes totales, en las proporciones anteriormente indicadas.

Otra ventaja del procedimiento presente para la polimerización de dienos conjugados es que las polimerizaciones se realizan a bajas presiones en los procedimientos preferidos. En la práctica real, todo lo que se necesita normalmente es que el reactor de polimerización esté cerrado de manera que se excluya la atmósfera del reactor. Esto es conveniente porque el oxígeno y la humedad son perjudiciales para la polimerización. Por esto, en el aspecto preferido se encontrará que son convenientes presiones atmosféricas cuando la polimerización se realiza aproxi-

250164



medamente a las temperaturas del ambiente. Cuando la polimerización se hace a temperaturas mayores, hay que crear presiones más altas en el interior del reactor pero en casi todos los casos es innecesario aumentar la presión desde fuentes externas. Las presiones preferidas se definen convenientemente como "presiones autógenas" que se refieren a la presión originada por el sistema bajo las condiciones de reacción. Tales presiones variarán, según sea la temperatura, la naturaleza y la cantidad del diluyente y otros factores análogos.

La polimerización se comienza preferiblemente cargando sencillamente el catalizador en una solución de un dieno conjugado en el diluyente hidrocarbonado mientras se agita el contenido del reactor. La solución catalítica se agrega al reactor de tal manera que no entre en contacto con la atmósfera. Un procedimiento típico comprende preparar una solución del dieno conjugado en una vasija separada y medir después la solución así preparada que se añade al reactor. Si se desea, la solución del dieno conjugado en el diluyente hidrocarbonado puede prepararse en el reactor de polimerización. Lo más conveniente es que el dieno conjugado monómero y el catalizador se mezclen a fondo desde el principio y en un reactor discontinuo, esto se consigue sencillamente agitando mientras se añade el catalizador. Cuando se trabaja de modo continuo, empleando, por ejemplo un reactor tubular, esto puede realizarse cargando el catalizador soluble en el mismo en un punto próximo al conducto de entrada para el dieno. En operaciones discontinuas y continuas el tiempo de permanencia de la mezcla de polimerización se controla por cualquier medio adecuado de los que se conocen en esta técnica.

A medida que transcurre la polimerización, se formará el polímero y quedará disuelto de modo que, al final del ciclo de

250164



polimerización, se obtiene un líquido viscoso. El polímero se recupera añadiendo un agente de coagulación tal como acetona, un alcohol inferior, tal como metanol, etanol o análogo, con lo cual se forma un coágulo del polímero. El polímero se recupera después separando simplemente el polímero sólido del líquido. Otra ventaja de esta invención es que el coágulo no necesita tratarse más para separar los residuos de catalizador, puesto que los residuos son suficientemente insignificantes después de la primera coagulación. Esto es de importancia considerable, puesto que hasta ahora se necesitaban varios lavados del polímero.

Además de butadieno e isopreno, pueden polimerizarse otros dienos conjugados de acuerdo con la presente invención entre los cuales figuran: 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 4-metil-1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2-isopropil-1,3-butadieno, 2,4,6-octatrieno, 2-amil-1,3-butadieno, piperileno y análogos, así como mezclas de los mismos.

La presente invención se describe con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

En un matraz de 100 mililitros, que se purga con nitrógeno para expulsar el aire, se añaden 11 gramos de cloruro de aluminio y 1 gramo de cloruro de cobalto seguido de 80 mililitros de benceno. Después de calentar a reflujo durante varias horas en presencia de nitrógeno, se enfría a la temperatura ambiente el contenido del matraz. Se obtiene una capa sólida en el fondo del matraz, y una capa líquida superior que tiene un color verde esmeralda claro. La capa líquida es el catalizador preferido de esta invención. Después se añaden 2 mililitros de la solución verde

250164



27

5 en un matraz que contiene 30 mililitros de benceno. La solución verde y el benceno se excluyen del contacto del aire durante su traslado al matraz. Posteriormente, se hace burbujear butadieno a través de la mezcla del benceno y la solución verde durante unos 50 minutos para efectuar la polimerización. Después se añade un volumen igual de metanol, con lo cual coagula un sólido. Este coágulo se identifica como polibutadieno que tiene un contenido de isómero cis 1,4 de aproximadamente 78%, un contenido de isómero trans 1,4 de 17% aproximadamente. El resto está constituido por 1,2-polibutadieno. El análisis se hace por el espectro infrarrojo.

EJEMPLO II

15 En un matraz que contiene 100 cc. de benceno se añaden 20 gramos de cloruro de cinc y 2 gramos de CoCl_2 . La mezcla se agita brevemente y se deja en reposo durante varios días. Después se añade butadieno al líquido que sobrenada dando una solución al 10% del butadieno. Después de agitar durante varias horas, se coagula el polímero con isopropanol y luego se separa. El producto contiene 79% del producto de adición 1,4-trans y 21% del producto de adición 1,4-cis.

EJEMPLO III

25 Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo I para la preparación del catalizador líquido, a excepción de que se preparad a partir de 0,2 gramos de cloruro de cobalto y 0,5 cc. de tetracloruro de titanio, en forma de solución bencénica al 21%, en peso. Los componentes catalíticos se calientan a refl-

30

250164



27

jo en 60 mililitros de benceno durante 2 horas y 40 minutos. La fracción líquida es una solución de color verde claro como en el ejemplo I. Se añaden 2 mililitros de la solución verde sobre 300 mililitros de benceno en un matraz que está exento de aire, después de lo cual se hace burbujear benceno a través del líquido durante 2 horas y 20 minutos a la temperatura ambiente. Después se agrega alcohol isopropílico en un volumen igual resultando un coágulo. En este caso el polibutadieno contiene aproximadamente 54% del producto de adición 1,2, estando constituido el resto por los productos de adición cis 1,4 y trans 1,4.

EJEMPLO IV

En un matraz de litro provisto de agitador y tuberías convenientes de entrada y salida, se agregan 4,2 gramos de cloruro de cobalto, 12,6 gramos de cloruro de aluminio resublimado y 500 cc. de benceno. Se calienta el contenido del matraz a reflujo, agitando constantemente, en una atmósfera inerte, durante unas 10 horas. El calentamiento a reflujo durante 10 horas tiene por objeto asegurar que se consigne una solución saturada del producto de reacción del cloruro de cobalto y cloruro de aluminio. Experimentos subsiguientes indican que son igualmente satisfactorios periodos sustancialmente menores de 10 horas. Después de reposo durante un breve periodo, se obtiene una solución de color verde intenso, clara como fracción superior, con una fracción sólida en el fondo del matraz. Después de enfriar, se separan las dos fracciones haciendo pasar nitrógeno a presión por la vasija para obligar a que la porción líquida del catalizador pase a otro recipiente de manera que no entre en contacto con la atmósfera ni con oxígeno. El análisis de la fracción líquida indi-

250164

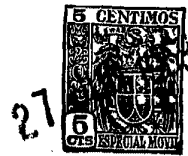


ca un contenido de 3 moles, aproximadamente, de cloruro de aluminio por mol de cloruro de cobalto y, en este caso la solución contiene aproximadamente 1000 partes por millón de cobalto. Se realiza una polimerización cargando un matraz con una solución saturada de butadieno en benceno bajo condiciones que excluyen el oxígeno y la humedad de la atmósfera. Se añade, mientras se agita constantemente, una cantidad de la fracción líquida anterior para dar 20 partes por millón de cobalto, calculado con respecto al peso total de la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción aumenta por ser exotérmica, hasta unos 35-40°C., y al cabo de unos 10 minutos, la solución de polímero en el benceno se hace muy viscosa y difícil de agitar, después de lo cual la polimerización se termina añadiendo aproximadamente 1 a 2 veces el volumen total de alcohol isopropílico. Se forma en estas condiciones un coágulo de polibutadieno. El polímero, después de separación de la fase líquida por filtración, contiene 97% del producto de adición cis 1,4 estando constituido el resto por los productos de adición 1,2 y trans 1,4. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 3,2 determinada en tolueno a 25° C. La estructura del polímero se determina por el espectro infrarrojo.

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento del Ejemplo IV, a excepción de que se emplea el catalizador líquido en una cantidad tal que resulten 5 partes por millón de cobalto, basado en el peso total de la mezcla de reacción. En este caso, la polimerización exige unos 15 minutos antes de que el líquido se haga muy viscoso y difícil de agitar. El producto contiene 97% del producto cis de

250164



adición 1,4.

EJEMPLO VI

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo IV, a excepción de
que la cantidad del cobalto contenido en el catalizador líquido
alcanza unas 50 partes por millón, calculado con respecto al pe-
so total de la mezcla de reacción. En este caso, la reacción es
10 extraordinariamente rápida y termina al cabo de unos pocos minu-
tos. El polímero contiene aproximadamente 96% del producto cis
de adición 1,4.

EJEMPLO VII

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo IV para la pre-
paración del catalizador, a excepción de que se sustituye el
cloruro de aluminio por un peso equivalente de bromuro de alu-
minio. Posteriormente, la polimerización se verifica del mismo
modo pero se encuentra que se necesitan unos 30 minutos para
20 conseguir una conversión análoga en polibutadieno. En un expe-
rimento idéntico en los demás aspectos, la cantidad de cobalto
contenida en el catalizador líquido, calculada sobre el peso to-
tal de la mezcla de reacción, es de unas 100 partes por millón.
En este caso, la solución se hace muy viscosa en unos 15 minu-
25 tos.

EJEMPLO VIII

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo V, a excepción de
que, en lugar de emplear la fracción líquida clara como catali-

250164



zador, se emplea una mezcla de la fracción líquida y la fracción
sólida en una cantidad tal que proporcione un total de 20 partes
por millón de cobalto en la mezcla de polimerización. En este
caso, la polimerización transcurre de modo prácticamente idénti-
co obteniéndose un producto de reacción sustancialmente idénti-
co. Sin embargo, el contenido de ceniza del polímero, por com-
bustión, es sustancialmente mayor.

EJEMPLO IX

Se prepara un catalizador mezclando 2 gramos de cloruro
de níquel y 6 gramos de cloruro de aluminio en 300 gramos de
benceno en un matraz seco. La adición se hace de manera que la
atmósfera no entre en contacto con los componentes. Se cierra
el matraz y se deja en reposo durante 3 días, sin agitación, des-
pués de lo cual, se observa que un líquido amarillo claro está
contenido como capa superior y en el fondo del matraz queda una
fracción sólida. Se realiza una polimerización bajo condiciones
que excluyen el oxígeno y la humedad de la atmósfera en presen-
cia de nitrógeno añadiendo 12 cc. de la fracción líquida ante-
rior sobre 300 mililitros de benceno que está saturado con bu-
tadieno. La polimerización se verifica a la temperatura ambien-
te, aproximadamente, durante un período de 24 horas. Posteri-
ormente, se añade un volumen igual de alcohol isopropílico, con
lo que el polímero coagula. El análisis infrarrojo indica que
el polímero contiene 91,8% del producto de adición cis 1,4 y el
resto está constituido principalmente por el producto de adición
trans 1,4.

250164



EJEMPLO X

Se repite el procedimiento del ejemplo IX, a excepción de que, en este caso, se emplean 300 cc. del catalizador líquido. Se observa que la polimerización conduce a una solución espesa, viscosa, en unas 3 horas. Además, el producto final contiene una mayor proporción del isómero cis 1,4.

EJEMPLO XI

Se repite el procedimiento del ejemplo IX, a excepción de que se sustituye el cloruro de níquel por un peso equivalente de bromuro de níquel. En este caso, el líquido que sobrenada es de color pardo intenso, claro, y cuando se emplean 12 cc. del mismo para polimerizar 300 mililitros de benceno saturado con butadieno, se obtiene un polímero que contiene una proporción de isómero cis 1,4 de 90%, aproximadamente, en unas 24 horas.

EJEMPLO XII

Se repite el procedimiento del ejemplo V, a excepción de que se sustituye la solución de butadieno por una solución saturada de isopreno en benceno. En este caso, el producto de adición cis 1,4 es sustancialmente menor y las conversiones totales son comparables.

EJEMPLO XIII

En un matraz de 100 ml., que se purga con nitrógeno para eliminar el aire, se añaden 11 gramos de cloruro de aluminio y 1 gramo de cloruro de cobalto, seguido de 80 mililitros de ben-

250164



ceno. Después de calentar a reflujo durante varias horas en presencia de nitrógeno, se enfría el contenido del matraz a la temperatura ambiente. Se obtiene una capa sólida en el fondo del matraz y una capa líquida encima, de color verde esmeralda claro. Se mezclan luego 10 mililitros de la solución verde con 0,5 ml. de una solución 3 molar de etil sesquicloruro de aluminio en benceno. Posteriormente, se añade 1 mililitro de la mezcla sobre 50 mililitros de una solución saturada de butadieno en benceno con lo cual comienza la polimerización. La polimerización tiene lugar a temperatura ambiente y presión normal con agitación constante. Al cabo de unos 3 minutos, la solución de polímero se hace muy viscosa y la polimerización se termina añadiendo unos 50 ml de metanol, con lo cual coagula un sólido. El coágulo se identifica como polibutadieno con un contenido de isómero cis 1,4 de 97,7%, aproximadamente, estando constituido el resto por cantidades aproximadamente iguales de las unidades 1,2 y tras 1,4. El análisis se hace por espectro infrarrojo de la película de polímero. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 4,45 dl/gm, determinada en tolueno a 25° C.

EJEMPLO XIV

Se repite el procedimiento del ejemplo XIII en todos los aspectos, a excepción de que el catalizador que comprende la solución verde y la solución de etil sesquicloruro de aluminio se envejece durante 5 días a temperatura ambiente antes de emplearse en la polimerización. El producto resultante tiene un contenido de isómero cis 1,4 de 98,1% y la viscosidad intrínseca es prácticamente la misma.

250164



EJEMPLO XV

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII, a excepción de que se prepara el catalizador de polimerización con 45 moles de etil-sesquicloruro de aluminio por mol de CoCl_2 . En este caso, la polimerización es tan rápida que en realidad no puede controlarse.

EJEMPLO XVI

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII, a excepción de que se añaden 2 mililitros de una solución 0,41 molar de triisobutil aluminio sobre 10 cc. del líquido verde esmeralda claro. Después se utilizan 2 cc. de la solución resultante para polimerizar una solución saturada de butadieno en 50 mililitros de benceno. La polimerización se realiza a temperatura y presión normales con agitación constante. Al cabo de 5 minutos, la solución de polimerización es muy viscosa, después de lo cual se agregan unos 15 50 cc. de alcohol isopropílico al líquido y se separa por filtración el coágulo resultante. El polímero contiene 98,3% de polibutadieno cis 1,4 y tiene una viscosidad intrínseca de 6,3.

EJEMPLO XVII

25 Se repite el procedimiento para la preparación del catalizador que se ha descrito en el Ejemplo XIII, a excepción de que la primera solución de catalizadore se prepara partiendo de 0,2 gramos de cloruro de cobalto y 0,5 cc. de tetracloruro de titanio, como solución bencénica al 21%, en peso. Estos compuestos se calientan a reflujo durante varios minutos en benceno y la fracción 30

250164



27

líquida, que es una solución de color verde claro como en el Ejemplo I, se separa. Después se añade sobre la solución verde 1 mililitro de una solución 3 molar de dietil cloruro de aluminio en benceno. Después se polimeriza una solución saturada de butadieno en 50 mililitros de benceno con unos 2 mililitros de la solución del catalizador preparada de este modo. En este caso, la polimerización está terminada al cabo de unos 10 minutos de reacción a temperaturas y presiones normales. El producto que se coagula después contiene aproximadamente el 60% del producto de adición cis 1,4.

EJEMPLO XVIII

En un matraz que contiene 100 cc. de benceno se añaden 20 gramos de cloruro de cinc y 2 gramos de cloruro cobaltoso. La mezcla se deja en reposo durante varias horas y después se añaden 0,5 cc. de dietil hidruro de aluminio. La mezcla se agita durante varios minutos y la fracción líquida se separa. Con 1 mililitro de la fracción líquida, se polimerizan 50 mililitros de una solución saturada de butadieno como en el Ejemplo I. El polímero que se recupera tiene un contenido de isómero cis de 98%, aproximadamente.

EJEMPLO XIX

Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII, a excepción de que el cloruro de aluminio se sustituye por una cantidad equivalente de bromuro de aluminio. En este caso el polímero tiene un contenido de isómero cis 1,4 algo menor.

EJEMPLO XXI

Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII, a excepción

250164



de que el cloruro de cobalto se reemplaza por cloruro de níquel. El polímero que se recupera tiene un contenido de cis 1,4 de 90%, aproximadamente. En un experimento realizado al mismo tiempo, se utiliza una mezcla de porciones aproximadamente equimolares de cloruro de cobalto y cloruro de níquel. En este caso, el contenido de isómero cis es aproximadamente de 98% y la viscosidad intrínseca parece ser menor.

EJEMPLO XXI

Se repite el procedimiento del Ejemplo XIII, a excepción de que se polimeriza isopreno. En este caso, el polímero que se aísla tiene una cantidad sustancialmente menor del producto de adición cis 1,4.

En una serie de experimentos, utilizando diversos haluros de metal de transición con haluros de metal ácidos para la preparación del catalizador, se establecen las características preferidas de esta invención. Hay que advertir, sin embargo, que en todos los casos se produce una polimerización sustancial y que la naturaleza y las cantidades de los productos varían dependiendo principalmente de los componentes escogidos para la formación del catalizador. Entre los haluros de metales de transición que, según se ha encontrado, son más activos cuando se utilizan en la preparación del catalizador, pueden mencionarse cloruros de circonio, cloruros de vanadio, cloruro de cromo, cloruro de manganeso y los correspondientes bromuros. Se comprueba que otros halógenos distintos de los cloruros forman también catalizadores útiles.

Aunque los productos de adición cis 1,4 encuentran utilidad máxima en la fabricación de productos de caucho, particularmente

250164



5 en la fabricación de material para la banda de rodadura para neumáticos de automóvil y camión, los polímeros que tienen cantidades sustanciales del producto de adición 1,4 trans y/o los productos de adición 3,4 son también útiles para la obtención de productos de caucho que no requieren las mismas propiedades físicas.

10 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América el día 16 de Junio de 1.958, bajo el número 742.016 y 9 de Septiembre de 1.958, bajo el número 759.858, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

NOTA

15 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan en España, para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en ESPAÑA, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º. - Un procedimiento para la polimerización de un dieno conjugado, caracterizado porque se pone en contacto un dieno conjugado con un catalizador que es el producto de reacción de un haluro de metal ácido y un haluro de metal de transición.

25 2º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un catalizador en el que la relación molar del metal ácido al metal de transición es mayor de 1.

30 3º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, o 2, caracterizado porque se utiliza un catalizador constituido por un producto de reacción de un haluro de metal ácido, un haluro de metal de transición y un alquil-aluminio.

35 4º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dieno conjugado que se ha de polimerizar tiene de 4 a 8 átomos de carbono, particu-

250164



larmente butadieno o isopreno.

5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un diluyente hidrocarbonado.

5 6º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 5, caracterizado porque el diluyente hidrocarbonado es un hidrocarburo aromático, particularmente benceno.

10 7º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el haluro del metal ácido utilizado en la preparación del catalizador es un haluro de aluminio.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 7, caracterizado porque el cloruro de aluminio se ha utilizado como haluro de aluminio.

15 9º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el haluro de metal de transición utilizado en la preparación del catalizador es un haluro de un metal del Grupo VIII.

20 10º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 9, caracterizado porque el haluro de metal del grupo VIII es un haluro de níquel o cobalto, particularmente cloruro.

25 11º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado porque el alquil aluminio utilizado en la preparación del catalizador es un haluro de alquil aluminio, un haluro del trialquil aluminio o mezclas de los mismos.

30 12º. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 11, caracterizado porque el alquil aluminio tiene la fórmula general $Al(R)_3$, donde R puede representar radicales alquilo, iguales o diferentes, de 1 a 10 átomos de carbono, particularmen-

250164



te de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente trietilaluminio.

5 13a. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 11, caracterizado porque el alquil aluminio tiene la fórmula general AlR_2X o $AlRX_2$ en donde R es un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente de 1 a 4, y X es un átomo de hidrógeno o de halógeno.

10 14a. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 13, caracterizado porque el etil sesquicloruro de aluminio se ha usado como componente del catalizador.

10 15a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se utiliza un catalizador preparado a partir de un haluro de metal ácido y un haluro de metal de transición en una relación molar desde 2:1 a 5:1.

15 16a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, caracterizado porque en el catalizador, el alquil aluminio está presente en una cantidad desde 0 a 100 moles por mol del metal de transición.

20 17a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 16, caracterizado porque el catalizador está presente en una cantidad comprendida entre 5 y 50.000, particularmente entre 5 y 2.000 ppm. del diluyente.

25 18a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre $-40^{\circ}C$ y $150^{\circ}C$, preferiblemente a temperatura ambiente o hasta $100^{\circ}C$.

19a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la polimerización se realiza bajo presión autógena.

30 20a. - Un procedimiento para la polimerización de un dieno conjugado.

250164



27 JUN 1959

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas y la presente, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

27 JUN 1959

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.