

252831

10 NOV. 1958

P - 18.843.-

F/MC
58-3. s



252831

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED, entidad canadiense,
establecida en Sarnia, Ontario, Canadá, por:

"UN PROCEDIMIENTO QUE COMPRENDE LA POLIMERIZACION DE BUTADIENO-
1,3"

Se ha establecido y se acepta de una manera general que la configuración de cadenas polímeras preparadas a partir de diolefinas conjugadas ejerce una profunda influencia sobre las propiedades físicas del producto. Por ejemplo, el caucho de Hevea, que tiene una configuración cis 1,4, posee las cualidades de elasticidad y baja acumulación térmica que se necesitan para aplicaciones tales como neumáticos de camiones de tareas fuertes. Por otra parte, la Balata tiene una configuración trans 1,4 y es un polímero duro, que resulta inadecuado para uso en neumáticos. Se ha dedicado mucho tiempo y muchos esfuerzos a la investigación de un

5

10

25 283 1



método para la polimerización de butadieno-1,3 que conduzca a un polímero con predominio de material cis 1,4. Cuando se polimeriza butadieno en emulsión acuosa, la cantidad de unidades de monómero presentes en el producto en la configuración cis no pasa de 20 %, aproximadamente. Si se realiza la polimerización empleando el catalizador denominado alfin, o empleando un catalizador de metal alcalino, el producto contiene igualmente solo de 10 a 20 %, aproximadamente, de material cis 1,4.

Trabajos más recientes en este sector se han centrado en el uso de sistemas catalíticos que contienen alquilos metálicos, hidruros metálicos o hidruros de alquilos metálicos en combinación con un trihaluro o un tetrahaluro de un metal pesado tal como titanio. Algunos de estos esfuerzos han logrado un éxito limitado, pero no se ha desarrollado ningún método completamente satisfactorio para producir el polímero deseado en escala comercial. Se ha encontrado que, en ciertas condiciones, puede obtenerse un producto con proporción elevada de isomero cis, utilizando un alquilo metálico y un haluro de metal pesado pero, desgraciadamente, los resultados no son reproducibles y el rendimiento es muy pequeño. Dicho con otras palabras, parece que el contenido de cis del producto varía en razón inversa con el rendimiento. La razón de los resultados no reproducibles no se conoce, pero se supone que es debida a variables incontroladas en el sistema de polimerización que nacen del monómero o del catalizador. Cualquiera que sea la razón, el rendimiento y la composición del producto varían en tal grado que no podría establecerse una operación comercial satisfactoria hasta ahora, a base de tales sistemas catalíticos.

Ahora se ha encontrado que la polimerización de butadieno-1,3 para dar un polímero que contiene un porcentaje elevado de polímero en la configuración cis 1,4 puede realizarse por un proce-

25 28 3 1



dimiento que se describe más adelante, que da un rendimiento elevado del producto cis para una elevada conversión del monómero. Los resultados del proceso pueden también reproducirse.

5 De acuerdo con la invención, un proceso para la polimerización de butadieno-1,3 comprende polimerizar el butadieno-1,3 en presencia de un nuevo sistema catalítico constituido por una mezcla de un yoduro de un metal pesado del grupo IV, V o VI de la Tabla Periódica, estando el metal en su estado de valencia máxima, un compuesto orgáno-metálico de un metal del grupo III de la Tabla
10 periódica y un compuesto éter orgánico que contiene la estructura -C-O-C-, un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroxil, un ácido carboxílico o una mezcla de dichos compuestos.

Los compuestos orgáno-metálicos que se usan en los sistemas catalíticos de la presente invención son los que tienen radicales
15 orgánicos unidos directamente a un metal seleccionado del grupo III de la Tabla Periódica. Estos compuestos pueden representarse por la fórmula general $\text{Me} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{---} \\ \text{R}_2 \\ \text{---} \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ donde Me es un metal del grupo III; R_1 y R_2 son hidrógeno, radicales hidrocarburo alquilo, arilo, alquil arilo o cicloalquilo; R_3 es hidrógeno, radicales hidrocarburo alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo y, en el caso en
20 que se use un éter, pueden ser también radicales oxihidrocarbonados o aciloxihidrocarbonados. Ejemplos de tales compuestos son aluminio trietilo, aluminio triisobutilo, aluminio trimetilo, aluminio trihexadecilo, monometil aluminio dietilo, monoetilaluminio dimetilo, monoetil aluminio dihexadecilo, monohexadecil aluminio diisobutilo, aluminio trifenilo, aluminio tribencilo, dihidruro de aluminio monoetilo, monohidruro de aluminio dietilo, etóxido de aluminio dietilo, isobutóxido de aluminio diisobutilo y otras
25 varias combinaciones de los metales del grupo III con grupos análogos y otros grupos hidrocarbonados u oxihidrocarbonados. Los me-
30

25 283 1



tales que son de máxima utilidad en estos compuestos organo-
metálicos son: aluminio, galio, indio y talio y, entre estos,
el preferible es el aluminio. La magnitud de los radicales orgá-
nicos unidos al metal no es fundamental aunque, en general, con-
viene emplear radicales que tengan menos de unos 20 átomos de
5 carbono, siendo preferible que tengan menos de 8 átomos de car-
bono.

Los yoduros que pueden emplearse en el sistema catalítico
en la práctica de la invención son yoduros de los metales pesa-
dos de los Grupos IV, V y VI de la Tabla Periódica con los meta-
les en su estado de valencia máxima. Se consideran aquí como me-
tales pesados los que tienen un número atómico de 22 o mayor.
Ejemplos de compuestos que pueden utilizarse son: tetrayoduro
de titanio, tetrayoduro de circonio, pentayoduro de vanadio y
15 hexayoduro de molibdeno. El compuesto preferido es tetrayoduro
de titanio.

Los compuestos éter orgánico que pueden utilizarse en el
sistema catalítico de la presente invención abarcan éteres al-
cohólicos saturados simples representados por la fórmula general
20 $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot C_nH_{2n+1}$, donde n es un número entero, tal como éter
metílico, éter etílico, éter propílico normal, éter isopropílico,
éter butílico normal, éter octílico, así como éteres alifáticos
mixtos representados por la fórmula $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot C_mH_{2m+1}$, donde m
y n son números enteros diferentes, tal como éter metiletílico,
25 éter étíl isopropílico, éter metil isopropílico, éter isopropil-
butílico, así como otras varias combinaciones de grupos alquilo,
también pueden emplearse alquil éteres insaturados tales como
éter vinílico. Desde el punto de vista teórico, parece que no hay
límite en cuanto al número de átomos de carbono en los grupos al-
30 quilo, aunque es conveniente emplear líquidos que se separen fá-

- 4 -

25 28 3 1



oilmente de los productos de reacción. Por esta razón, conviene que el éter tenga menos de unos 20 átomos de carbono y se prefiere emplear aquellos que tienen menos de 8 átomos de carbono, aproximadamente.

5 Otros compuestos éter orgánico que pueden emplearse en la práctica de la presente invención abarcan éteres aromáticos, de los que son ejemplos típicos el éter metilfenílico y el éter difenilico, y éteres alicíclicos, ejemplos de los cuales son el óxido de etileno, el furano, el furfural, el tetrahidrofurano, el dioxano, la morfolina y el 1,4-epoxibutano. Como es natural, se sobrentiende que pueden emplearse mezclas de cualquiera de los éteres anteriores en la práctica de la invención.

10 Los hidroxicompuestos orgánicos que pueden añadirse a la receta de polimerización en la práctica de la presente invención pueden ser cualquiera dentro de un gran número de compuestos que
15 contienen el grupo OH. Por ejemplo, pueden ser monoles alifáticos de cadena normal o ramificada, bien conocidos, tales como: metanol, etanol, propanol normal, isopropanol, butanol normal, isobutanol, butanol terciario, así como alcoholes de cadena más larga, como
20 por ejemplo, alcohol amílico, alcohol octílico, alcohol decílico, y alcohol dodecílico. Pueden incluirse también dioles, tales como los glicoles, incluyendo etilenoglicol, propilenoglicol, butileno-
25 glicol, así como glicoles de peso molecular alto, y dióle tales como 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,10-deca-
30 nodiol. O también, pueden abarcar otros polialcoholes, tales como glicerol, eritritol y manitol. Otros hidroxicompuestos que pueden utilizarse son hidroxicompuestos aromáticos, tales como fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona y pirogalol. Ejemplos de los ácidos carboxílicos que pueden utilizarse son ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido salicílico y otros. Se observará, pues, que la variedad de hidroxicom-

25 28 3 1



10 N

5 compuestos que pueden utilizarse es muy amplia. No existe teóricamente límite en cuanto al peso molecular de los citados compuestos que pueden utilizarse pero, para fines prácticos, conviene que no contengan más de unos 20 átomos de carbono y preferiblemente no más de unos 12 átomos de carbono.

10 La relación molar del compuesto organo metálico al compuesto de yoduro en la combinación catalítica puede variar entre los límites de aproximadamente 2/1 a aproximadamente 10/1, aunque se prefiere, para conseguir resultados óptimos en la práctica de la presente invención, emplear una relación molar comprendida entre aproximadamente 4/1 y 8/1. El rendimiento de polímero disminuye cuando la relación es demasiado baja o demasiado alta y la relación óptima real, bajo las diferentes condiciones operatorias, puede determinarse fácilmente.

15 La cantidad del compuesto éter o del compuesto hidroxí o la de ácido carboxílico que se utiliza en la receta de polimerización se expresa del modo más conveniente en relación con la cantidad del yoduro y del compuesto organometálico del sistema catalítico. La cantidad necesaria para la producción de los polímeros con proporción elevada de isomero cis de la invención varía según sea el
20 compuesto éter, el compuesto hidroxí o el ácido carboxílico que se utilicen en cada caso particular, y su concentración conviene expresarla en moles por mol del compuesto organometálico. Es conveniente emplear por lo menos 0,3 moles por mol del compuesto organometálico. En el caso de los hidroxícompuestos o de los ácidos
25 carboxílicos no debe emplearse más de 1,0 mol por mol del compuesto organometálico, siendo los límites preferidos de 0,5 a 0,9 moles por mol del compuesto organometálico. No hay límite superior en cuanto a la cantidad del éter que puede usarse, puesto que las
30 cantidades en exceso parece que actúan simplemente como diluyen-

25 28 3 1



tes. Parece que se consiguen pocas ventajas con el empleo de más de 5 ó 6 moles por mol del compuesto organometálico y la cantidad óptima de cada éter particular puede determinarse fácilmente por los especialistas en esta técnica. Como las cantidades en exceso funcionan únicamente como diluyentes, se prefiere emplear la cantidad mínima que proporciona un producto con elevada riqueza en cis con rendimiento satisfactorio, siendo los límites preferidos desde 0,4, aproximadamente a 1,2 aproximadamente, moles por mol del compuesto organometálico.

El compuesto éter, el compuesto hidroxí o el ácido carboxílico pueden añadirse al reactor de polimerización en cualquier fase en el proceso de carga. Por ejemplo, puede añadirse al reactor antes de los otros reaccionantes; puede agregarse bien sea sobre el yoduro o sobre el compuesto organometálico antes de mezclar estos dos componentes; puede añadirse a una mezcla del yoduro y el compuesto organometálico antes de que entren en contacto con el butadieno; o puede añadirse incluso a la vasija de polimerización durante la reacción de polimerización.

Se cree que el éter reacciona con el compuesto organometálico para formar un eterato y, por tanto, el componente éter puede añadirse como eterato órgano-metálico preformado. Análogamente, un hidroxí compuesto o un ácido carboxílico reacciona con el compuesto órgano metálico reemplazando uno de los radicales R_1 R_2 y R_3 y puede añadirse así a la mezcla de reacción junto, inicialmente en dicha forma.

La polimerización puede realizarse dentro de límites amplios de temperaturas, aunque conviene, por regla general, operar por encima de unos 100° C. Asimismo, no hay temperatura baja fundamental y la polimerización puede realizarse a una temperatura tan baja como -75° C. o menor. Los límites de temperatura de trabajo que

25 28 3 1



se prefieren están comprendidos entre -15° C. y $+70^{\circ}$ C. La
reacción puede realizarse estando los reaccionantes dispersados
en un medio líquido no reactivo tal como pentano, hexano, hepta-
5 vente no-reactivo de punto de ebullición relativamente bajo que
pueda separarse fácilmente del producto de reacción. La proporción
del disolvente no es crítica pero, por regla general, debe ser tal
que la viscosidad del contenido del reactor sea suficientemente
baja para que pueda conseguirse un mezclado a fondo y un control
10 de temperatura adecuado. Sin embargo, el disolvente no debe in-
tervenir en la reacción de polimerización y su presencia no es
necesaria para la práctica de la presente invención.

La invención se describirá con mayor detalle por los ejem-
plos y el experimento que siguen. Los ejemplos se han realizado
15 utilizando un butadieno de calidad comercial que contenía de 96,5
a 98,5 % de butadieno-1,3 siendo el resto butano, buteno-1, bute-
no-2 y agua, mientras no se indique otra cosa. En cada caso, se
añadía el tetrayoduro de titanio en forma de solución al 1% en
heptano normal. El compuesto organometálico se añadía como solu-
20 ción 1 molar en heptano normal. El resto del diluyente era penta-
no normal que se había secado previamente sobre hidruro cálcico.

Experimento I

Este experimento se realizó con intención de polimerizar
butadieno-1,3 con una conversión elevada y obtener un polímero
25 que tuviera un contenido elevado de cis, en ausencia de los com-
puestos éter, los compuestos hidroxí, orgánicos, o los ácidos car-
boxílicos de la presente invención. Se cargaron nueve botellas de
polimerización estándar, con tapa corona, de 0,1984 kg., que se
habían secado perfectamente y barrido con nitrógeno, según la re-
30 ceta siguiente:

- 8 -

25 2831



diluyente total	50 ml.
tetrayoduro de titanio	$0,36 \times 10^{-3}$ moles
aluminio triisobutilo	variable
butadieno-1,3	10 ml.

5 Después de agregar los ingredientes del catalizador en el orden indicado arriba, se tapaban las botellas y se mantenían a 30° C. durante 18 horas. La reacción se paraba luego por inyección de un exceso de etanol. El producto contenido en cada botella se pasaba a un matraz separado y se calentaba a 35-50° C. durante un periodo de una hora para evaporar el diluyente. Se extraía luego el polímero que quedaba, con etanol hirviendo, para destruir los residuos de catalizador y se secaba en vacío a 50° C. durante 16 horas. El análisis estructural del polímero se determinaba por medio de un espectrofotómetro infrarrojo. Los análisis se basan en la hipótesis de que el polímero contiene un enlace insaturado por cada unidad monómera. Los resultados se dan en la tabla 1.

TABLA I

Efecto de la relación molar de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ a TiI_4 sobre Rendimiento y Estructura.

Botella No.	Relación molar de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{TiI}_4$	Conversión (%)	Contenido Cis 1,4 (% del total)	Contenido 1,2 (% del total)
1	3,2	100	50	5
2	3.5	80	40	5
3	3.7	74	40	5
25 4	4.4	62	46	5
5	5.0	77	44	5
6	6.1	25	47	5
7	6.7	6	62	18
8	8.3	5	78	19
30 9	10.0	5	73	21



25 28 3 1

Los resultados indican que las relaciones catalíticas entre aproximadamente 3 y 6 producen polímero que tiene una riqueza de isómero cis comprendida entre aproximadamente 40 y 50 %. Las relaciones de catalizador de 6,7 a 10 dan un polímero que tiene un contenido cis mayor, pero el rendimiento disminuye considerablemente aumentando el contenido 1,2 del polímero. Por ejemplo, el contenido cis es superior a 60 % solamente para aquellos polímeros en los que se ha polimerizado 6 % o menos del butadieno.

Ejemplo 1

La polimerización de butadieno-1,3 se realiza de acuerdo con la presente invención haciendo polimerizaciones como en el experimento 1, utilizando cantidades diversas de éter dietílico en la siguiente receta:

Diluyente total	140 ml.
Tetrayoduro de titanio	$0,90 \times 10^{-3}$ moles
Aluminio triisobutilo	$6,0 \times 10^{-3}$ moles
Eter dietílico	variable
Butadieno-1,3	30 ml.

Los ingredientes de la receta se cargan en el orden indicado. Después de haber añadido el aluminio triisobutilo, se envejecen los contenidos de las botellas a 25° C. durante 1 hora antes de añadir el éter. Una vez añadido el éter, se envejece el contenido durante periodos diferentes de tiempo a 25° C. Cada polimerización se realiza a 30° C. durante 42 horas, después de lo cual se para la reacción y se extrae el producto y se analiza como en el experimento I. Los resultados se dan en la tabla II.

- 10 -



25 2831

TABLA

Efecto del éter dietílico sobre el rendimiento y la estructura

Botella No.	Relación molar de éter a $Al(i-C_4H_9)_3$	Tiempo de envejecimiento (min)	Conversión (%)	Contenido cis 1,4 (% del total)	Contenido 1,2 (% del total)
1	0.64	20	70	79.0	5
2	0.80	20	55	72.4	5
3	0.64	60	71	76.4	6
4	0.80	60	65	65.1	6
5	0.32	180	12	69.0	10
6	0.48	180	44	87.8	7
7	0.64	180	65	83.0	6
8	0.80	180	51	68.2	7

Estos datos muestran que la presencia del éter da como resultado un incremento sustancial en el contenido cis del producto mientras que la conversión se mantiene en un nivel satisfactorio. El tiempo de envejecimiento del complejo catalítico no parece que ejerce una influencia importante sobre el rendimiento ni sobre la estructura del producto.

Ejemplos 2-6

Se polimeriza butadieno-1,3 como se ha descrito en el ejemplo 1, a excepción de que se emplea éter butílico normal en el Ejemplo 2, éter diisopropílico en el Ejemplo 3, tetrahidrofurano en el ejemplo 4, dioxano en el 5 y éter difenílico en el 6. En cada uno de estos ejemplos el complejo catalítico se envejece durante 1 hora a la temperatura ambiente antes de adición del éter y durante 1 hora más después de añadido el éter. La reacción de polimerización se realiza a 30° C. durante 16-18 horas, después de lo cual se para la reacción y el polímero se extrae y se analiza como en el experimento I. Los resultados se indican en la tabla III.

- / / -



TABLA III

25 2831

10 NOV

Efecto de varios éteres sobre el rendimiento y la estructura del polibutadieno

Ejemplo No.	Botella No.	Eter añado	Relación molar éter a Al $(i-C_4H_9)_3$	Conversión %	Contenido cis 1,4 (% del total)	Contenido 1,2 (% del total)
2	1	Eter but n.	0	33	59,2	14
	2	"	0.20	34	56.2	8
	3	"	0.39	70	82.0	6
	4	"	0.49	30	65.8	8
	5	"	0.59	78	77.3	6
	6	"	0.69	87	71.4	5
	7	"	0.79	83	70.4	5
	8	"	0.89	66	75.2	5
	9	"	0.98	77	70.4	5
	10	"	1.18	73	66.0	5
3	1	Eter diisopropílico	0.47	75	77.0	9
	2	"	0.70	67	86.8	6
	3	"	0.93	84	84.8	6
	4	"	1.17	84	85.8	6
	5	"	1.63	84	82.4	8
	6	"	2.10	84	83.0	6
	7	"	2.92	77	80.2	6
	8	"	5.83	73	73.8	7
4	1	Tetrahidrofurano	0.46	78	80.9	5
5	1	Dioxano	0.39	44	86	6
	2	"	0.59	32	67	5
6	1	Eter difenílico	0.60	54	71	5
	2	"	0.80	79	75	5
	3	"	1.10	72	72	5
	4	"	2.5	77	78	5
	5	"	5.0	71	76	5

25 28 31



Los datos indican que puede utilizarse una gran variedad de éteres, que comprenden éteres cíclicos y aromáticos, para conseguir un rendimiento elevado en producto cis.

Ejemplo 7

5 El efecto del tiempo de adición del éter sobre la receta de polimerización se ha estudiado utilizando la receta del ejemplo I a excepción de que se emplea éter butílico normal en lugar de éter dietílico. Los ingredientes de la receta se cargan en el mismo orden que en el Ejemplo 2, excepto en lo que se refiere al éter
10 que se añade de acuerdo con los datos de la tabla IV, que indica también los resultados del análisis de los productos. El catalizador se envejece a la temperatura ambiente durante 1 hora después de la adición del segundo componente y durante 1 hora después de la adición del tercero.

15

TABLA IV

Efecto del orden de adición de los componentes catalíticos

Botella No.	Orden de adición			Relación molar de éter a $Al(i-C_4H_9)_3$	Conversión %	Contenido cis 1,4 (% del total)
	1º	2º	3º			
1	TiI ₄	éter but. normal	AlR ₃	0,25	10	75
2	"	"	"	0,74	77	80
3	TiI ₄	AlR ₃	éter but.n.	0,49	70	85
4	"	"	"	1,97	26	54
5	AlR ₃	éter but. normal	TiI ₄	0,15	11	61
6	"	"	"	0,44	42	74
7	"	"	"	0,59	86	82
8	"	"	"	0,74	81	80

El orden de adición del éter parece que no ejerce influencia importante sobre la relación a que se produce la proporción
20 óptima cis del producto ni sobre el nivel real cis.

25 28 3 1



Ejemplo 8

El experimento que se indica en el Ejemplo 7 se repite, a excepción de que se utiliza éter diisopropílico en lugar de éter butílico normal. Los resultados se dan en la tabla V.

5

TABLA V

Efecto del orden de adición de los componentes catalíticos

Botella nº	Orden de adición			Relación molar de éter a $(Al(i-C_4H_9)_3)$	Conversión (%)	Contenido cis 1,4 (% del to- tal)
	1º	2º	3º			
1	TiI ₄	AlR ₃	Eter diiso propílico	0,75	44	86
2	"	"	"	2.0	77	-
3	"	"	"	3.0	80	85
4	TiI ₄	Eter diiso propílico	AlR ₃	0.75	38	81
5	"	"	"	1.0	36	82
6	"	"	"	2.0	40	-
7	"	"	"	3.0	43	83
8	AlR ₃	Eter diiso propílico	TiI ₄	0.75	83	85
9	"	"	"	1.0	85	-
10	"	"	"	2.0	82	-
11	"	"	"	3.0	43	81

Estos datos muestran que, independientemente del orden de mezclado del éter con los componentes catalíticos, se consigue un rendimiento satisfactorio de producto que tiene un contenido de cis elevado.

10

Ejemplo 9

Se realiza una serie de polimerizaciones en las que se mezcla éter diisopropílico con aluminio triisobutilo antes de la adición del tetrayoduro de titanio. De este modo se forma eterato de aluminio triisobutilo y se varía su relación molar con la de tetrayoduro de ti-

- 14 -

25 28 3 1



5 t tanio para estudiar el efecto sobre la polimerización del butadieno-1,3. La relación molar de éter a alquil-aluminio es 1,0. La polimerización se realiza a 30° C. durante 18 horas después de lo cual se para la reacción y el producto se extrae y se analiza como en el experimento 1. Se usa la siguiente receta. Los resultados se dan en la tabla VI.

Diluyente total 150 ml.
 Aluminio triisobutilo variable
 Eter diisopropílico variable
 Tetrayoduro de titanio $1,08 \times 10^{-3}$ moles
 Butadieno-1,3 30 ml.

TABLA VI

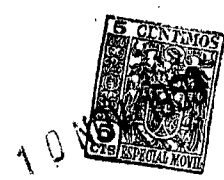
Efecto de la variación de la relación de eterato de aluminio triisobutilo a TiI_4

Botella N°	$Al(i-C_4H_9)_3$ (moles $\times 10^{-3}$)	Relación molar eterato/ TiI_4	Conversión (%)	Contenido cis 1,4 (% del total)	Contenido 1,2 (% del total)
1	2	1.9	0	-	-
2	3	2.8	82	93	6
3	4	3.7	90	90	6
4	5	4.6	88	-	-
5	6	5.6	73	88	8
6	8	7.4	68	-	-
7	10	9.3	37	90	8

Estos datos muestran que, para una relación de eterato de aluminio triisobutilo a tetrayoduro de titanio que varíe entre 2 y 9, no hay variación apreciable en el contenido cis del producto, aunque la conversión pasa por un máximo a una relación de 4-5, aproximadamente.

10

-15-



25 28 3 1

Ejemplo 10

El efecto de las variaciones en la relación de alquil alu-
minio a tetrayoduro de titanio sobre el rendimiento y la estruc-
tura del polibutadieno se determina mediante reacciones como en
5 el Ejemplo 9, a excepción de que el aluminio triisobutilo y el
tetrayoduro de titanio se mezclan y envejecen durante 1 hora a
25° C. antes de adición del éter. La relación molar de éter diiso-
propílico a aluminio triisobutilo se mantiene en 1,0. Los resul-
tados se dan en la tabla VII, por la que se ve que se consiguen
10 resultados óptimos para relaciones desde 3,7 a 7,4.

TABLA VII

Efecto de la relación de AlR_3 a TiI_4 sobre el rendimiento y la estructura

Botella Nº	Relación molar AlR_3/TiI_4	Conversión (%)	Contenido cis 1,4 (% del total)	Contenido 1,2 (% del total)
1	1.8	0	-	-
2	2.8	14	-	-
3	3.7	73	87	5
4	4.6	79	89	6
5*	5.6	77	95	5
6*	7.4	82	94	5
7*	9.3	56	95	6
8*	11.1	39	95	6

*Se utilizó una carga de butadieno-1,3 de 50 ml. en las botellas 5, 6, 7 y 8.

Ejemplo 11

El efecto de la temperatura sobre la polimerización de bu-
tadieno-1,3 se estudia realizando reacciones a temperaturas de
15 13° C., 0,5° C., -12° C. y -75° C., empleando éter diisopropílico,
aluminio triisobutilo y tetrayoduro de titanio. Las condiciones de
la polimerización y los análisis del producto se dan en la tabla
VIII.



TABLA VIII

25 28 3 1

A- ComposiciónPolimerización de butadieno-1,3 a varias temperaturas

Botella Nº	TiI ₄ (moles x 10 ⁻³)	Relación molar		Butadieno (ml.)
		AlR ₃ /TiI ₄	Eter/AlR ₃	
1	1.44	5.56	1.0	60
2	1.44	5.56	2.0	60
3	2.18	5.56	2.0	40
4	4.50	5.56	0.7	40
5-9*	2.7	5.0	1.0	300
10	0.72	5.56	1.0	60
11	0.72	5.56	1.0	60

B- Resultados

Botella Nº	Tiempo	Temperatura (°C.)	Conversión (%)	Contenido cis,1,4 (% del total)
1	3 días	-12	68	91
2	3 días	-12	31	92
3	18 horas	-12	39	85
4	40 horas	-75	20	75
5-9*	42 horas	+0.5	80	94
10	3 días	+13	59	93
11	3 días	+13	54	92

* Estas polimerizaciones se realizaron en 5 botellas de 0,9 kg. y los contenidos se mezclaban en una sola muestra antes del análisis.

Ejemplo 12

5

Se realiza una reacción de polimerización en la que el único diluyente presente es una cantidad muy pequeña de n-heptano que se utiliza como disolvente para aluminio tri-isobutilo. Los reaccionantes se cargan de acuerdo con la siguiente receta:



10

butadieno-1,3 125 ml. **25 28 3 1**
 aluminio triisobutilo $2,25 \times 10^{-3}$ moles (como solución 1 molar en heptano normal)
 éter diisopropílico $2,25 \times 10^{-3}$ moles
 tetrayoduro de titanio $0,45 \times 10^{-3}$ moles.

5

La reacción se realiza a $0,5^{\circ}$ C. y alcanza una conversión de 80 % en 18 horas. Se para entonces la reacción y el producto se extrae y se analiza como en el Experimento 1. Se encuentra que contiene 93 % de material cis 1,4 y 4 % de 1,2.

10

Ejemplo 13

La polimerización de butadieno-1,3 se realiza de acuerdo con la presente invención verificando las polimerizaciones como se describe en el Experimento I utilizando varias cantidades de etanol en la siguiente receta:

15

pentano normal 90 ml.
 tetrayoduro de titanio $1,08 \times 10^{-3}$ moles (como solución al 1% en heptano normal).
 aluminio triisobutilo $7,2 \times 10^{-3}$ moles (como solución 1 molar en heptano normal).
 etanol variable
 butadieno-1,3 30 ml.

20

La relación molar de aluminio triisobutilo a tetrayoduro de titanio es, pues, 6,6:1 y la reacción de polimerización se realiza durante 16 horas a 30° C. Los productos se terminan y analizan como en el Experimento I. Los análisis de los polímeros obtenidos se indican en la tabla IX.

25

- 18 -

25 28 3 1



TABLA IX

Botella N ^o	<u>Efecto del etanol</u>			
	<u>Etanol (moles)</u>	<u>Relación molar de etanol a $Al(i-C_4H_9)_3$</u>	<u>Conversión (%)</u>	<u>Contenido cis (% del total)</u>
1	1.80	0.25	16	33
2	3.60	0.50	78	43
3	4.10	0.57	78	62
4	4.36	0.61	80	75
5	4.56	0.63	57	87
6	4.62	0.64	80	82
7	4.87	0.68	64	89
8	5.13	0.71	48	88
9	5.64	0.78	23	90

Estos datos muestran que la presencia de etanol en la receta de carga da como resultado un aumento sustancial en el contenido cis del producto para relaciones molares de etanol a aluminio triisobutilo comprendidas entre aproximadamente 0,61 y 0,78 y que, para relaciones entre aproximadamente 0,61 y 0,71, tanto el contenido cis como el nivel de conversión son satisfactorios. Por lo tanto, estos datos indican que se logra un equilibrio mejorado entre conversión y contenido cis en presencia de etanol.

Ejemplo 14

10

Se realizan polimerizaciones exactamente como en el ejemplo 13, a excepción de que se utiliza butadieno-1,3 de calidad para investigación, en lugar de butadieno-1,3 de calidad comercial. Se obtienen los resultados que se indican en la tabla X.



25 2831

TABLA X

Efecto del etanol sobre la polimerización de butadieno de calidad
para investigación

<u>Botella Nº</u>	<u>Etanol (moles)</u>	<u>Relación molar de etanol a $Al(i-C_4H_9)_3$</u>	<u>Conversión (%)</u>	<u>Contenido cis (% del total)</u>
1	4.87	0.68	73	69
2	5.38	0.75	80	80
3	5.64	0.78	76	82
4	6.16	0.86	79	78
5	6.50	0.90	50	81
6	6.84	0.95	45	82
7	7.18	1.00	20	81

Los datos de la tabla IX y X indican que la cantidad de etanol que se necesita depende, hasta cierto punto, de la pureza del butadieno, necesitándose más etanol para un butadieno de mayor pureza. Por ejemplo, empleando material de calidad para investigación, se consigue el equilibrio más favorable entre conversión y composición del producto empleando una relación molar de etanol a alquilaluminio entre 0,7 y 0,9, aproximadamente. A relaciones menores, el producto tiene una riqueza menor en isomero cis y, para relaciones más altas, la conversión disminuye notablemente. La posibilidad de obtener un producto que tenga un contenido cis muy uniforme se ilustra por el hecho de que, para relaciones molares de etanol a aluminio triisobutilo que varíen desde 0,75 a 1,0, el contenido cis del producto varía solamente entre 78 y 81 %.

Ejemplos 15-18

Se realizan polimerizaciones como en el Ejemplo 13 utilizando diversos alcoholes en lugar de etanol y empleando $0,90 \times 10^{-3}$ moles de tetrayoduro de titanio y $6,0 \times 10^{-3}$ moles de alu-

- 20 -

25 28 3 1

10 NOV 6



minio triisobutilo. En la tabla XI se indica la conversión obtenida en cada ensayo y el porcentaje del material de adición 1,4 en la configuración cis.

TABLA XI

Efecto de varios alcoholes monovalentes

Ejemplo n ^o	Botella n ^o	Tipo de hidroxicom-puesto (moles x 10 ⁻³)	Relación molar hidroxí de com-puesto Al(i-C ₄ H ₉) ₃	Conversión (%)	Conteni-do de cis (% del total)
15	1	metanol 2.45	0.41	75	63
	2	metanol 2.70	0.45	50	87
	33	metanol 2.94	0.49	0	-
	4	metanol 3.43	0.57	16	90
	5	metanol 4.41	0.73	5	88
16	1	butanol n. 2.18	0.36	52	54
	2	butanol n. 3.27	0.55	85	64
	3	butanol n. 4.37	0.73	79	80
	4	butanol n. 5.45	0.91	0	-
17	1	butanol t. 1.07	0.18	88	49
	2	butanol t. 1.60	0.27	71	52
	3	butanol t. 1.87	0.31	73	75
	4	butanol t. 2.14	0.36	81	79
	5	butanol t. 3.21	0.54	0	-
18	1	decanol n. 1.70	0.24	79	54
	2	decanol n. 2.49	0.42	7	81

Estos datos indican que pueden emplearse varios monoles como aditivos en la producción de polibutadieno en la práctica de la invención.



10 NOV. 1965

Ejemplos 19-23

25 28 3 1

Se realizan polimerizaciones como en los Ejemplos 15-18, a excepción de que hay presentes etilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,10-decanodiol, fenol y ácido acético, en lugar de los monoles. Los resultados se dan en la tabla 12.

5

TABLA XII

Efecto de varios hidroxi compuestos

Ejemplo n°	Botella n°	Tipo de hidroxi compuesto (moles x 10 ⁻³)	Relación molar de compuesto hidroxi Al(1-C ₄ H ₉) ₃	Conversión (%)	Contenido cis (% del total)	
19	1	etilenoglicol	0,90	0.15	6	56
	2	"	2.70	0.45	44	58
	3	"	4.50	0.75	100	69
	4	"	5.40	0.90	58	74
	5	"	6.30	1.05	11	72
20	1	1,4-butanodiol	0	-	3	65
	2	"	2.28	0.38	77	58
	3	"	3.42	0.57	87	75
	4	"	3.99	0.66	80	75
	5	"	4.56	0.76	19	71
21	1	1,10-decanodiol	0.86	0.14	21	49
	2	"	2.01	0.33	62	57
	3	"	3.15	0.52	63	64
	4	"	3.73	0.62	11	74
22		fenol	1.82	0.30	86	77
23	1	ácido acético	1.14	0.19	76	47
	2	" ^{co}	1.84	0.31	85c	69
	3	"	2.19	0.37	80	79
	4	"	2.54	0.42	79	79

- 28 -

25 28 3 1



Los datos de los ejemplos indican que puede usarse una gran variedad de hidroxí-compuestos o de ácido carboxílico para producir polibutadieno con un contenido elevado cis 1,4. La cantidad de estos compuestos necesaria para lograr resultados óptimos depende del compuesto particular que se utilice. Esta cantidad está comprendida entre aproximadamente 0,3 y 0,9 moles de hidroxí compuesto por mol de compuesto organometálico y el valor preferido para un hidroxí-compuesto particular puede determinarse fácilmente por los especialistas en esta técnica.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Canadá el 30 de Octubre de 1958, bajo el número 761.485 y el 8 de Enero de 1959, bajo el número 765.676, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1ª.- Un procedimiento que comprende la polimerización de butadieno-1,3 en presencia de un sistema catalítico constituido por una mezcla de un yoduro de un metal pesado del grupo IV, V ó VI de la Tabla Periódica, estando el metal en su estado de valencia máxima, un compuesto organometálico de un metal del grupo III de la Tabla Periódica y un compuesto éter orgánico que contiene la estructura -C-O-C-, un compuesto que contenga por lo menos un grupo hidroxí, un ácido carboxílico o una mezcla de dichos compuestos

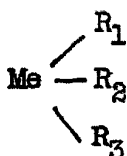
2ª.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el compuesto organometálico y el compuesto éter

25 28 3 1



el compuesto hidroxilo o el ácido carboxílico se mezclan de tal manera que se forma un complejo y la mezcla se añade al sistema de polimerización.

5 3º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto organometálico tiene la fórmula:



10

en la que R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes y son radicales hidrocarbonados aromáticos o alifáticos monovalentes, saturados o insaturados, y Me es aluminio, galio, indio o talio.

15 4º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, en el que R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno, grupos hidrocarbonados alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo, y el metal es aluminio.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el yoduro es tetrayoduro de titanio.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se utiliza en el sistema catalítico un hidroxico compuesto o un ácido carboxílico que no contenga más de 12 átomos de carbono.

25 7º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, en el que el hidroxico compuesto o el ácido carboxílico está presente en una cantidad comprendida entre 0,3 moles y 1,0 mol por mol del compuesto organometálico.

30 8º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, en el que el hidroxico compuesto o el ácido carboxílico es-

- 24 -



25 28 3 1

tá presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 0,9 moles por mol del compuesto organometálico.

5 9^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el hidroxicompuesto es un alcohol monovalente alifático.

10 10^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utiliza en el sistema catalítico un éter orgánico en una cantidad de, por lo menos, 0,3 moles por mol del compuesto organometálico.

11^o.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10, en el que la cantidad de éter orgánico está comprendida entre 0,4 y 1,2 moles por mol del compuesto organometálico.

15 12^o.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 10 u 11, en el que el éter orgánico es un alquil-éter que no tiene más de 20 átomos de carbono.

13^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que el éter orgánico es un alquil éter que contiene no más de 8 átomos de carbono.

20 14^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el alquiléter es un alquil éter simétrico.

25 15^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto organometálico es un aluminio trialquilo en el que los grupos alquilo contienen menos de 8 átomos de carbono.

16^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del compuesto organometálico al yoduro metálico está comprendida entre 2:1 y 10:1 sobre una base molar.

30 17^o.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de

25 28 3 1



las reivindicaciones 1 a 16, en el que la relación del compuesto organometálico al yoduro metálico está comprendida entre 4:1 y 8:1 sobre una base molar.

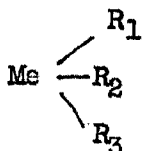
18^a.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto organometálico es aluminio triisobutilo.

19^a.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización se realiza en un medio hidrocarbonado no-reactivo.

20^a.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 19, en el que el medio hidrocarbonado no-reactivo comprende un alcano que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

21^a.- Un sistema catalítico para la polimerización de butadieno-1,3 que comprende una mezcla de un yoduro de un metal pesado del Grupo IV, V o VI de la Tabla Periódica, estando el metal en su estado de valencia máxima, un compuesto organometálico de un metal del Grupo III de la Tabla Periódica y un compuesto éter orgánico que contiene la estructura -C-O-C-, un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroxilo, un ácido carboxílico o una mezcla de dichos compuestos.

22^a.- Un sistema catalítico según se reivindica en la reivindicación 21, en el que el compuesto organometálico tiene la fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y son radicales hidrocarbonados aromáticos o alifáticos monovalentes, saturados o insaturados, y Me es aluminio, galio, indio o talio.

23^a.- Un sistema catalítico según se reivindica en la rei-

- 26 -

25 28 3 1

10



vindicación 22, en el que R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno, radicales hidrocarburoados alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo, y el metal es aluminio.

5 24^a.- Un sistema catalítico según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en el que el yoduro es tetrayoduro de titanio.

10 25^a.- Un sistema catalítico según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en el que la relación del compuesto organometálico a yoduro metálico está comprendida entre 2:1 y 10:1 sobre una base molar.

26^a.- Un sistema catalítico según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, en el que la relación del compuesto organometálico al yoduro metálico está comprendida entre 4:1 y 8:1 sobre una base molar.

15 27^a.- Un procedimiento que comprende la polimerización de butadieno-1,3.

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

20 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 NOV. 1959

P. A.

Alonso del Real
F. A. López