



25 3709

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DEL BUTADIENO-1,3",  
a favor de la firma italiana MONTICASSINI, SOCIETA' GENERALE  
DEL L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Ita-  
lia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la polimerización  
del butadieno-1,3 para obtener valiosos polímeros que tienen  
un muy alto contenido de producto que posee estructura 1,4-cis.

5. Ha sido descrito ya el empleo de catalizadores basados  
en metales del grupo VIII de la Tabla Periódica, particularmen-  
te cobalto, y de monohaluros de alquilaluminio para polimerizar  
butadieno para obtener polímeros que consisten substancialmente  
de la forma 1,4-cis, y que tienen valiosas propiedades elastóme-  
ras.

10. Particularmente es conocido el empleo de compuestos de  
metal del grupo VIII disueltos en el disolvente empleado para

3709

2 1/2



la reacción; para este propósito son adecuados diversos compuestos y complejos de metales pertenecientes al grupo VIII, solubles en los disolventes que pueden ser empleados en la polimerización.

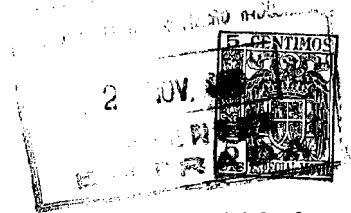
5. En este procedimiento el catalizador se forma rápidamente por reacción entre el haluro de aluminio dialkílico y el compuesto de metal del grupo VIII (en contraste con lo que ocurre cuando se parte de compuestos insolubles de metales del grupo VIII, en cuyo caso se observa un cierto período de inducción de la reacción que conduce a la formación del catalizador, cuya reacción prosigue entonces durante cierto tiempo).

10. La disponibilidad de una cantidad conocida de catalizador activo precisamente al principio de la polimerización es útil en tanto que se refiere al control del promedio del peso molecular del polímero.

15. En el caso del polibutadieno obtenido con la ayuda de catalizadores de este tipo, el peso molecular depende principalmente de la cantidad de catalizador empleada y de la cantidad de monómero que se polimeriza. El peso molecular varía efectivamente en proporción inversa a la cantidad de catalizador empleado (metal del grupo VIII) y aumenta en proporción a la cantidad del butadieno polimerizado.

20. Durante un curso de polimerización se observa, por consiguiente, que el peso molecular del polímero aumenta regularmente con la conversión.

25. Esta característica del procedimiento de polimerización requiere un sencillo control del peso molecular, cuyo control es muy importante ya que muchas características mecánicas y tecnológicas del polímero, el cual tiene importantes empleos prácticos, dependen del peso molecular.
- 30.



5. El control del peso molecular, basado en la cantidad de catalizador introducida, no obstante, da resultados satisfactorios solamente si se emplean en la polimerización materiales de partida perfectamente puros; efectivamente, la sensibilidad del catalizador con respecto a un número de sustancias es muy grande, pequeñísimas cantidades de aire, agua, alcoholes, aldehidos, ácidos, sustancias oxigenadas en general, muchos compuestos sulfurados y compuestos acetilénicos, son de hecho suficientes para destruir o inactivar una parte del catalizador. Solamente una parte del catalizador introducido permanece, por tanto, efectivamente activa y el peso molecular promedio del polímero es, por consiguiente, muy diferente del previsto.

10. Incluso muy pequeñas cantidades de impurezas adsorbidas en las paredes de los reactores pueden producir la inactivación de una parte del catalizador y, por consiguiente, las mismas desventajas. Estas desventajas, que difícilmente pueden ser evitadas aún en ensayos de laboratorio, se hacen prácticamente inevitables cuando se opera en una escala comercial; además, 15. la purificación de los materiales de partida para alcanzar la pureza de los reactivos de laboratorio implicaría demasiado gasto. 20.

Ahora bien, hemos encontrado, y ello es un objeto de la presente invención, que en la polimerización de butadieno con los catalizadores antes mencionados, el peso molecular del polímero puede ser regulado como se desea dentro ciertos límites, independientemente de la cantidad de catalizador empleado y de la cantidad de monómero transformado y, por consiguiente, independientemente también de la presencia de pequeñas cantidades de impurezas que pudieran reducir la actividad del cataliza- 25. 30.

23 8709



dor, mediante adición al sistema de polimerización de diversas sustancias que, desde otros puntos de vista, no tienen influencia en el sistema catalítico, o en las características, aparte del peso molecular, del polímero obtenido.

5. La invención proporciona un método de preparar polímeros de butadieno-1,3 que tienen alto peso molecular y una estructura substancialmente 1,4-cis, polimerizando en presencia de un catalizador soluble obtenido de compuestos metaloalquílicos y compuestos o complejos de metales del grupo VIII de la Tabla Periódica según Mendeleiev, en la que la polimerización se efectúa en presencia de una alfa-olefina o diolefina no conjugada.

10. Las sustancias capaces de ejercer esta acción comprenden muchos hidrocarburos insaturados, que son escasamente o no polimerizables a altos polímeros con los catalizadores antes mencionados, a saber: etileno, alfa-olefinas superiores, más particularmente el propileno y el buteno-1, y algunas diolefinas no conjugadas, más particularmente aquellas que tienen enlaces dobles acumulados, particularmente aleno (propadieno) y sus derivados tales como el 1,2-butadieno, etil-aleno y otros homólogos superiores.

15. La actividad varía sensiblemente de una sustancia a otra, y para cada sustancia es aproximadamente proporcional a su concentración en el sistema líquido de polimerización.

20. Se puede suponer que estas sustancias actúan desplazando del catalizador la cadena polimérica del butadieno en desarrollo, produciendo así la iniciación de una nueva cadena. La frecuencia media de estos desplazamientos, que determina el peso molecular del polibutadieno obtenido, depende de la concentración y de la naturaleza de la sustancia añadida. Resulta

25 3709



que el peso molecular medio del polibutadieno puede ser establecido con notable precisión mediante la adición de una adecuada substancia en una proporción molar dada con respecto al butadieno, debiendo ser las condiciones de reacción establecidas obviamente, por ejemplo la cantidad de catalizador empleado y la conversión del monómero, de tal manera que conducen teóricamente a un polímero que tiene un peso molecular considerablemente superior que el deseado, mediante la adición de la substancia en cuestión. La acción ejercida por esta substancia es de hecho solamente una reducción del peso molecular que normalmente pudiese ser esperado de la cantidad de catalizador empleado y en el grado de conversión alcanzado.

En relación con el grado de actividad de las diversas substancias, observamos que, entre las olefinas, la máxima actividad es mostrada por el etileno; esta actividad decrece rápidamente y gradualmente con un aumento en el peso molecular de la olefina empleada; las olefinas que tienen más de 4 átomos de carbono presentan una muy baja actividad en cuanto se refiere a rebajar el peso molecular del polímero. Como lo más activo de la substancia antes mencionada se manifiesta el aleno, la acción del cual, tal como resulta evidente de los ejemplos expuestos a continuación, es ejercida aún a concentraciones muy bajas.

Cuando la polimerización es efectuada en presencia de una de las substancias antes citadas, se aprecia que la variación del peso molecular medio del polímero con el tiempo es muy diferente del que ocurre en ausencia de dichas substancias. Mientras que de hecho, en ausencia de estas substancias el peso molecular del polibutadieno aumenta regularmente según va procediendo la polimerización, en presencia de etileno



23 3709

o de otra de las substancias antes citadas, el peso molecular del polímero en un procedimiento discontinuo por partidas aumenta inicialmente y entonces es estabilizado y queda constante hasta que la polimerización es completada; se observa aún, en la última fase, una tendencia a disminuir; ello es debido al hecho que en la polimerización del butadieno la proporción entre butadieno y la substancia añadida disminuye regularmente.

10. Puesto que el peso molecular en este procedimiento de polimerización depende principalmente de la proporción molar entre el butadieno y la substancia añadida en la fase líquida (además de la actividad específica de la substancia), resulta que para cada una de las substancias en cuestión es posible preparar un diagrama experimental, en el que los pesos moleculares son reseñados como función de la proporción butadieno/  
15. /substancia.

De esta manera, por conveniente regulación de aquella proporción, será posible obtener a voluntad el deseado peso molecular en forma muy reproducible, prácticamente en forma independiente de la cantidad de catalizador empleado y del grado de conversión.  
20.

La adición de etileno, aleno u otra de las substancias antes mencionadas, puede ser efectuada simultáneamente con la introducción de butadieno, o separadamente, tanto antes de añadir la solución del compuesto de metal del grupo VIII (particularmente un compuesto de cobalto), el monocloruro de aluminio dialkílico, como después de la preparación del catalizador.  
25.

La edición puede ser efectuada también después de iniciada la polimerización; en este caso, la acción de reducir el peso molecular tiene lugar desde el mismo momento de la edición  
30.

25 3709



y el peso molecular del polímero es ligeramente mayor que el del polímero que se hubiera obtenido, introduciendo la substancia en el mismo principio; operando de esta manera se obtiene una considerable reducción en la proporción de polímeros inferiores en el producto.

5.

Los porcentajes de substancia a añadir pueden variar dentro muy amplios límites, dependiendo del valor medio deseado del peso molecular.

10.

Puesto que, según se indica antes, la efectividad en el control del peso molecular del polímero varía muchísimo de una substancia a otra, la proporción a añadir para obtener un valor dado del peso molecular variará de conformidad.

15.

En la práctica, la proporción molar más baja que es necesaria en la fase líquida entre las diversas substancias y el butadieno, a fin de tener un notable efecto en el peso molecular del polímero, es como sigue:

	para el etileno	1:500
	" " propileno	1:10
	" " buteno-1	1:5
20.	" " 1,2-butadieno	1:25 000
	" " aleno	1:50 000

El límite superior de las diversas proporciones varía de modo correspondiente, y su selección depende del promedio de peso molecular deseado para el polímero.

25.

Los catalizadores que pueden ser empleados en el procedimiento de la presente invención, son aquellos a base de compuestos y complejos de metales solubles pertenecientes al grupo VIII de la Tabla Periódica según Mendeleiev y los compuestos metaloalcalínicos.

30.

Uno de los catalizadores preferidos, en virtud de su fácil y simple preparación, es el basado en un complejo cloruro

25 3709



cobaltoso-piridina y un cloruro de aluminio dialkílico, y en los siguientes ejemplos se emplea únicamente este catalizador.

- Sin embargo, el procedimiento puede efectuarse con la ayuda de cualquier otro catalizador soluble basado en compuestos orgánicos o inorgánicos de metales pertenecientes al grupo VIII de la Tabla Periódica, más particularmente del cobalto y del níquel, y de compuestos metaloalkílicos, los cuales son útiles para obtener polímeros de butadieno con un muy alto contenido de macromoléculas que tiene una estructura 1,4-cis, las cuales son cristalizables a temperatura ambiente con estiramiento.
- 5.
- 10.

- El polibutadieno obtenido en presencia de una de estas substancias muestra siempre un contenido muy alto de estructura 1,4-cis y, desde este aspecto, no difiere substancialmente del obtenido bajo las condiciones antes previamente descritas.
- 15.

- No obstante, sometiendo el polibutadieno obtenido por el procedimiento de la invención a masticación, se ha encontrado sorprendentemente que su posibilidad operatoria es considerablemente perfeccionada comparada con la de los polímeros que tienen el mismo peso molecular y el mismo contenido de estructura 1,4-cis, obtenidos por los procedimientos descritos previamente, los cuales pueden ser calendrados solamente con dificultad.
- 20.

- El polímero obtenido en presencia de etileno, u otra de las substancias anteriormente indicadas, puede ser, a paridad de las otras características, elaborado en menos de la mitad de tiempo que se necesita para los polímeros obtenidos con los procedimientos previamente conocidos.
- 25.

- Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención:
- 30.



25 3709

EJEMPLO 1.

Un litro de benceno anhidro, monocloruro de aluminio dietílico, cloruro cobaltoso en forma de una solución bencénica de un complejo de cloruro cobaltoso de piridina en una concentración de 0,124 g por litro, y butadieno grado caucho Phillips, son introducidos, en las cantidades indicadas en la Tabla 1, en un autoclave de 3 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de agitador y una camisa para la circulación de fluido refrigerante.

10. Una cierta cantidad de etileno es introducida entonces en el autoclave midiéndole por el cambio de presión en el autoclave determinada con la ayuda de un manómetro de mercurio.

Se hace reaccionar la mezcla a 15° durante varias horas con agitación, y la polimerización es entonces detenida por introducción de 50 cc de metanol en el autoclave.

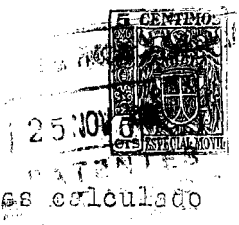
15. El polímero es recuperado de la masa reaccional por precipitación con metanol, lavado con metanol, secado al vacío a 40°. Se determina el contenido de estructura 1,4-cis y la viscosidad intrínseca.

20. La composición del polibutadieno, desde el punto de vista de su distribución en las formas estereoisómeras 1,4-trans 1,4-cis y 1,2, es determinada por examen infrarrojo del polímero sólido en la forma de una lámina. Las densidades ópticas son determinadas por el método de líneas 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.

25. Los coeficientes de extinción molecular aparente utilizados son 10; 6 y 12 respectivamente para los enlaces 1,4-trans, 1,4-cis y 1,2. La viscosidad intrínseca es determinada en soluciones de polibutadieno en tolueno a 26°, por medio

30.

25 3709



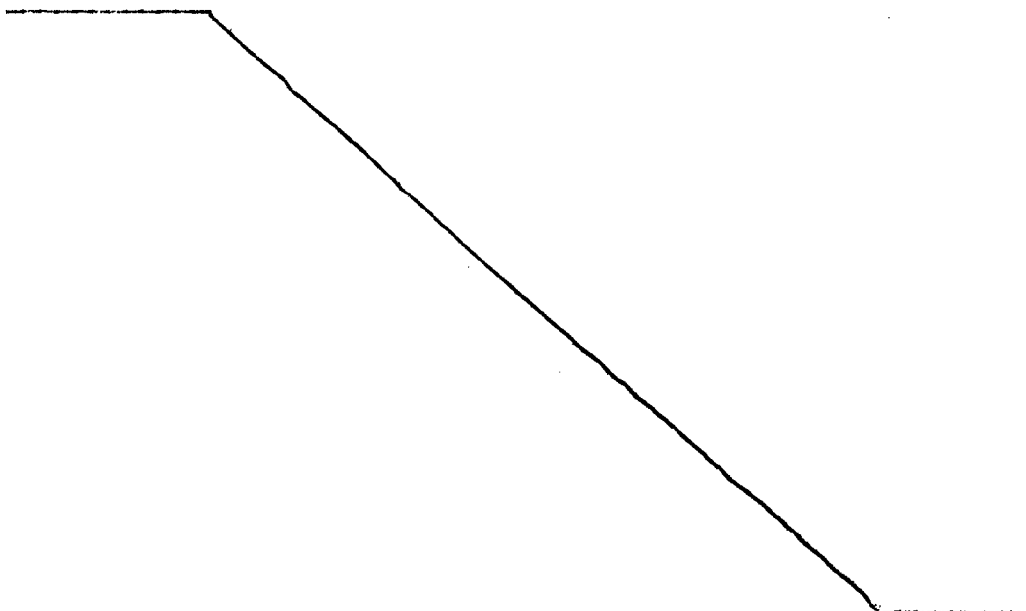
de viscosímetros de Biscoff. El peso molecular es calculado de la viscosidad intrínseca por la fórmula:

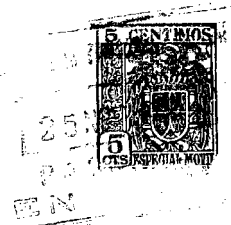
$$[\eta] = 1,55 \times 10^{-4} M^{0,8}$$

(Johnson y Wolfangel = Ind. Chem. Eng. 44, 752 (1952).

Las cantidades de los diversos reactivos usados, el tiempo reaccional y las características de los polibutadienos obtenidos son indicadas en la Tabla I, de la que es evidente que el peso molecular decrece a medida que va aumentando la cantidad de etileno, mientras que en presencia de esta olefina, se hace casi independiente de la cantidad de catalizador usado y de la cantidad de monómero transformado.

Las cantidades de los diversos reactivos empleados, la duración de la reacción y las características de los polibutadienos obtenidos, se reseñan en la Tabla 2, de la que resulta evidente que el peso molecular disminuye a medida que la cantidad de etileno aumenta, mientras que, en presencia de esta olefina, resulta casi independiente de la cantidad de catalizador empleado y de la cantidad de monómero transformado.





T A B L A 1

Fa- se Nº.	Condiciones de reacción (c)						Características del polímero			
	Dura- ción horas	Moles de Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Milimo- les de CoCl <sub>2</sub>	Presión de eti- leno en mm Hg	Butadie- no g	Relación mo- lar de etile- no/butadieno en la fase líquida	Peso g	Contenido 1,4-cis %	[ $\gamma$ ]	Peso molecular
8	3	0,036	0,0617	38,5	100	1/271	95,5	93,6	4,70	415,000
9	3	0,036	0,0925	44	99	1/219	77,5	95,7	4,47	387,000
10	3	0,025	0,0925	54	102	1/163	97,5	95,4	4,26	366,000
11	3	0,025	0,077	75	99	1/97	80	94,5	3,90	330,000
12	3	0,025	0,1155	120	101	1/51	94	95,4	2,90	227,000
13	4	0,030	0,077	164	99	1/34	78	93,1	2,45	185,000
14	4	0,030	0,077	215	101	1/24	47,5	94,6	2,07	147,000
15	4	0,030	0,166	215	100	1/24	90	95,0	2,02	145,000
16	5	0,025	0,0923	321	101	1/16	91,7	93,6	1,78	123,000
17	5	0,025	0,1155	835	102	1/5,4	81	95,6	1,16	74,000

(c) Todas las fases se efectúan con 1000 cc de benceno a una temperatura de 15°C.



EJEMPLO 2.

25 3709

5. En el autoclave empleado en el ejemplo precedente se efectúan dos fases, mediante introducción en el mismo, bajo las condiciones ya descritas, de 1000 cc de benceno, 2,4 g (0,02 mol) de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y 0,0116 g (0,09 milimoles) de  $CoCl_2$  en la forma de una solución bencénica de un complejo cloruro de cobalto-piridina.

10. En la primera de estas fases se añaden también 101 g de butadieno grado caucho Phillips, y en la segunda fase, 102 g de butadieno del mismo tipo y 107 g de propileno.

15. Después de 3 horas de agitación a  $15^{\circ}C$ , la polimerización es interrumpida mediante introducción en el autoclave de 50 cc de metanol. El polímero es precipitado, lavado y secado como se describe en el ejemplo precedente.

20. En la Tabla 2 se reseñan las características de los polibutadienos así obtenidos. Es evidente que los polímeros obtenidos en presencia de propileno tienen un peso molecular notablemente más bajo; este polímero, al examen infrarrojo, no revela la presencia de cantidades apreciables de polipropileno.

TABLE 2.

Fase No.	Características del polímero			
	Peso g	Contenido 1,4-cis	[ $\eta$ ]	Peso molecular
18 (solamente butadieno)	100	93,2	5,70	528,000
19 (adición de propileno)	99	93,6	2,30	216,000



EJEMPLO 3.

52709

En el autoclave empleado en los ejemplos precedentes se efectúan dos fases de polimerización, bajo condiciones equivalentes, empleando 1000 cc de benceno, 2,4 g (0,02 mol) de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , 0,011 g (0,085 milimoles) de  $CoCl_2$  en la forma de solución bencénica del complejo de  $CoCl_2$ -piridina.

En la primera de estas dos fases se emplean 99 g de butadieno y, en la segunda fase, 100 g de butadieno y 199 g de butadieno-1. Después de polimerización a  $15^\circ C$  durante 3 horas, bajo agitación, el catalizador es destruido mediante la introducción de 50 cc de metanol en el autoclave, y los polímeros obtenidos son precipitados, lavados y secados según se ha descrito previamente.

En la Tabla 3, en la que se reseñan las características del producto obtenido, se puede apreciar que el polibutadieno preparado en presencia de buteno-1 tiene un peso molecular notablemente más bajo que el otro; el examen infrarrojo de este polímero no revela la presencia de cantidades apreciables de polibuteno-1.

T A B L A 3

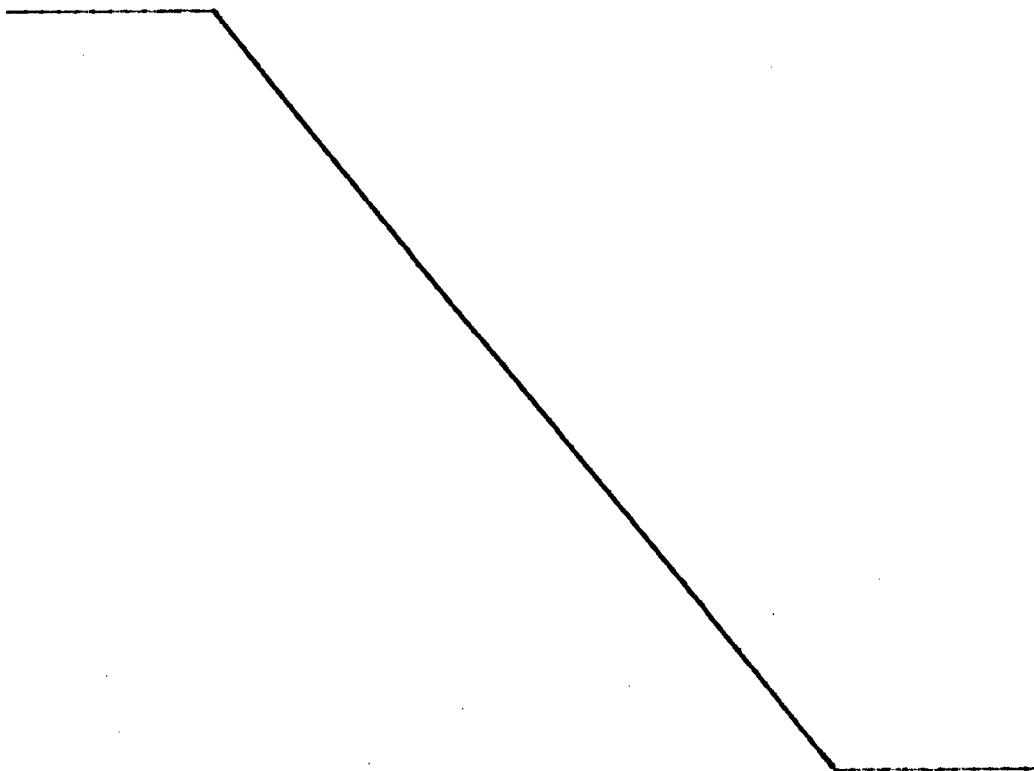
Ejemplo No.	Características del polímero			
	Peso g	Contenido 1,4-cis %	$[\eta]$	Peso molecular
20 (butadieno solo)	98	94,4	6,03	570,000
21 (edición de buteno)	94,8	95,3	2,85	221,000



EJEMPLO 4

En el autoclave empleado en los ejemplos precedentes y adoptando el mismo procedimiento, se efectúa una serie de fases de polimerización caracterizadas porque, junto con el butadieno, se introduce en el autoclave una pequeña cantidad de aleno medida en la fase gaseosa por medio de una bureta. Después de reacción a 15°C durante 2 1/2 horas, el catalizador es destruido mediante introducción en el autoclave de 50 cc de metanol. Después de precipitación, lavado y secado de modo usual, son determinadas las viscosidades intrínsecas de los polibutadienos y son sometidas al examen infrarrojo.

En la Tabla 5 se reseñan las cantidades de los diversos reactivos empleados y las características de los polibutadienos obtenidos; el efecto reductor ejercido por el aleno en el peso molecular es evidente.



Fase No	Condiciones de reacción (o)					Características del polímero			
	Moles de Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Milimoles de CoCl <sub>2</sub>	Aleno N cm <sup>3</sup>	Butadieno g	peso g	Contenido 1,4-cis	[ $\eta$ ]	peso molecular	
22	0,036	0,077	0	103	101	93,8	6,60	640.000	
23	0,036	0,077	5	102	95,5	94,0	4,37	379.000	
24	0,036	0,077	9	99	96,7	95,1	4,09	349.000	
25	0,036	0,077	27	100	92,6	94,9	2,85	221.000	
26	0,036	0,0923	60	99	93,5	94,2	1,90	132.000	
27	0,036	0,1155	90	99	96,8	95,3	1,46	96.000	

(o) Todas las fases se efectúan a 15°C, durante 2 1/2 horas, en 1000 cc de benceno.

= 15 =

8709

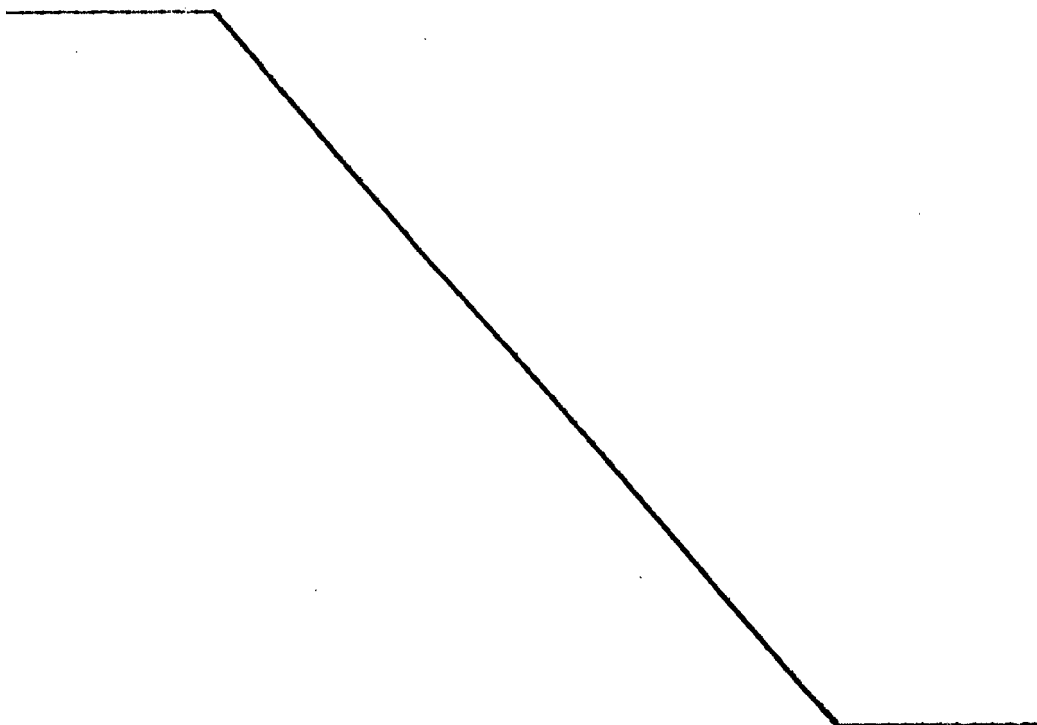


25 3709



EJEMPLO 5

- En el autoclave empleado en los ejemplos precedentes y usando el mismo procedimiento, se efectúan una serie de fases de polimerización mediante la introducción en el autoclave, juntamente con el butadieno-1,3, de una pequeña cantidad de butadieno-1,2 medida en estado gaseoso por medio de una bureta. Después de reacción a 15<sup>0</sup>C durante 2 1/2 horas, el catalizador es destruído mediante introducción en el autoclave de 50 cc de metanol.
- 5.
10. Después de precipitación, lavado y secado como es usual, se determina la viscosidad intrínseca del polibutadieno obtenido y el polímero es sometido al examen infrarrojo.
- En la Tabla 6 se reseñan las cantidades de los diversos reactivos empleados y las características de los polibutadienos obtenidos; la reducción del peso molecular producida por la presencia del butadieno-1,2 es evidente.
- 15.



F A B L A 5

= 17 =

25 3709



Fa se Nº	Condiciones de reacción (o)				Características del polímero			
	Moles de Al(O <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Millimoles de CoCl <sub>2</sub>	Butadieno- -1,2 Mcm <sup>3</sup>	Butadie- no-1,3 g	Peso g	Conteni- do 1,4-cis %	[ $\eta$ ]	Peso moleculat
32	0,036	0,077	0	100	97	94,3	6,40	617.000
33	0,036	0,077	9	100	98	93	4,56	400.000
34	0,036	0,077	36	102	97,4	94,1	3,46	400.000
35	0,036	0,1	93	99	95,5	94,9	4,10	151.000

(o) Todas las fases se efectúan a 15°C, durante 2 1/2 horas, en 1000 cc de benceno.



EJEMPLO 6

Se efectúa una fase de polimerización del butadieno-1,3 en un reactor continuo. Esta fase se continúa durante 50 horas en presencia de etileno.

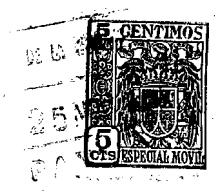
5. El reactor está constituido por una torre vertical, que tiene un diámetro de 100 mm y una altura de 2.500 mm. Está provista de agitador y de camisa para la circulación de líquido refrigerante.

10. Los reactivos son alimentados de dos tanques, el primero de los cuales contiene  $2/3$  del benceno empleado en la reacción, monocloruro de aluminio dietílico y el complejo de cloruro de cobalto-piridina. El segundo tanque contiene  $1/3$  del benceno empleado, todo el butadieno y el etileno. Asimismo hay un par de tanques que son empleados alternativamente con el primer par, y son llenados y almacenados, mientras trabaja el primer par.

15. El contenido de los tanques es enviado al reactor por medio de dos pequeñas bombas de inyección. En el reactor, que tiene un volumen libre de 16 litros, se bombean por hora:

20. 4,00 litros de benceno  
12,0 g de monocloruro de aluminio dietílico  
44,0 mg de  $\text{CoCl}_2$ , en forma de solución bencénica  
de un complejo de cloruro de  
25. cobalto-piridina  
400 g de butadieno  
4,2 g de etileno.

30. Durante la fase el reactor es mantenido a entre  $14^\circ$  y  $17^\circ\text{C}$ , haciendo circular por la camisa de fluido refrigerante a  $12-13^\circ\text{C}$ .



3709

La solución viscosa de polibutadieno que sale del reactor es recogida en tanques y el catalizador es inmediatamente destruído mediante adición de pequeñas cantidades de metanol.

- 5. Después de haber separado el polímero obtenido durante las primeras horas de la fase, se recoge el producto obtenido en 45 horas de reacción, que importa 16.350 kg.

Sus características medias son :

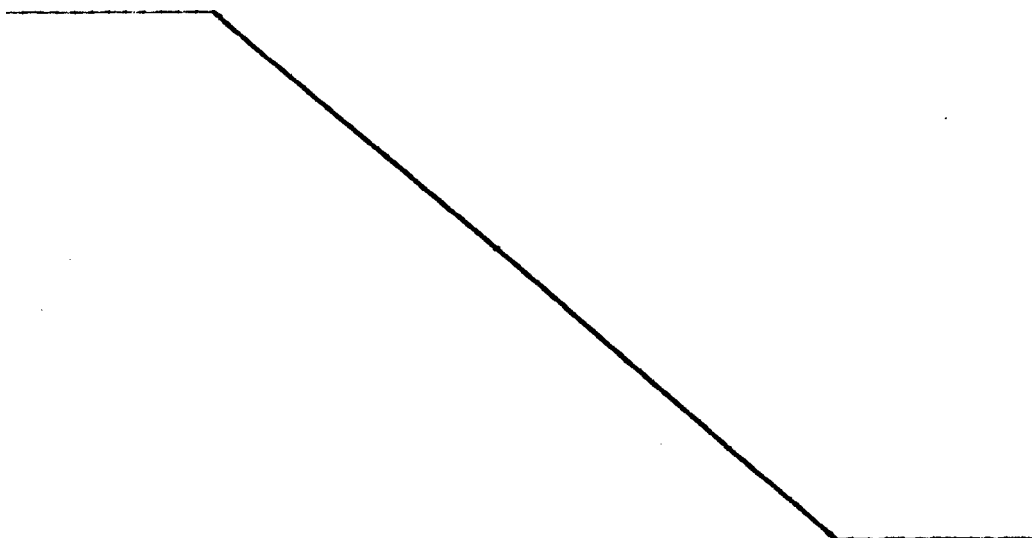
- gel = 0%

$[\eta]$  = 2,59

peso molecular 195.000

examen infrarrojo:	1,4- <u>cis</u>	94,5%
	1,4- <u>trans</u>	2,9%
	1,2	2,8%

- 10. Durante la fase se retiran muestras de la solución que sale del reactor, a intervalos de 5 horas. Las características de estas muestras quedan resumidas en la Tabla siguiente :





T A B L A 6

Retirada después de horas	Concentración en peso de polibutadieno en la solución %	gel %	$[\eta]$	Peso molecular	Contenido de 1,4-cis en el polímero %
5	8,82	0	2,58	195,000	91,7
10	8,95	0,5	2,87	212,000	92,8
15	9,13	0	2,45	182,000	94,2
20	9,28	0	2,57	202,000	93,9
25	8,60	0	2,75	211,000	95,1
30	9,18	0	2,34	173,000	94,6
35	9,01	0	2,56	193,000	95,7
40	8,94	0	2,78	215,000	93,5
45	9,36	0	2,67	202,000	94,2

EJEMPLO 7

Se preparan dos polímeros de polibutadieno que tienen un peso molecular casi igual y un porcentaje similar de enlaces 1,4-cis. El primero de ellos es preparado mediante regulación del peso molecular por medio de la cantidad de catalizador y la cantidad de monómero que es polimerizado; el segundo polímero, por el contrario, se prepara en presencia de etileno y, por consiguiente, su peso molecular se determina por la proporción butadieno-etileno en la masa reaccional.

Las condiciones de reacción y las características de ambos productos se reseñan en la Tabla 8.

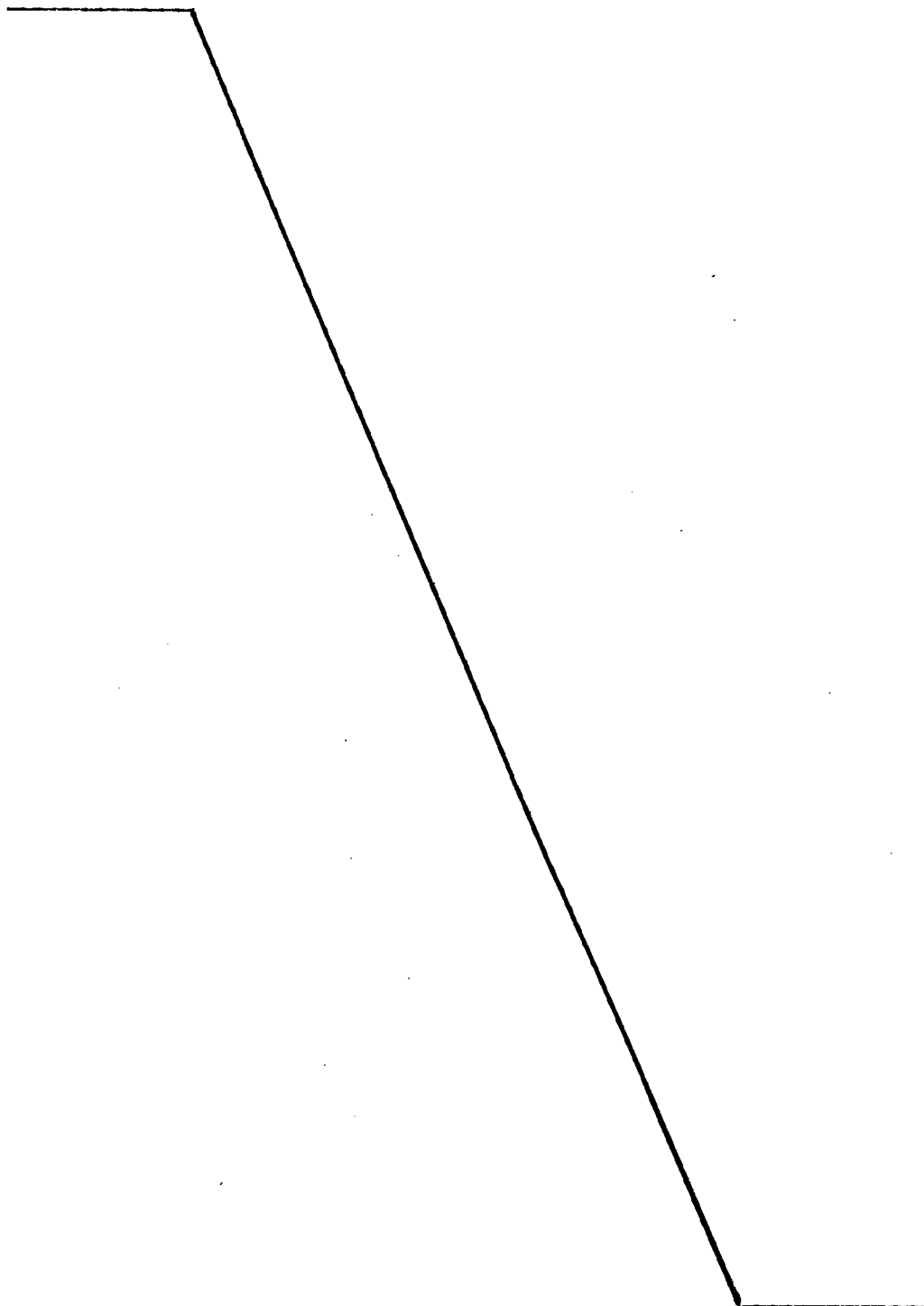
Estos dos polibutadienos son trabajados en una mezcladora de cilindros con cilindros de 150 x 300 mm a 40°C, utilizando 90 g de polímero. El tiempo requerido para obtener un grado bueno de plastificación es de 20 minutos para



25 3709

el producto preparado en presencia de etileno, y de 40 minutos para el otro producto.

El grado de plastificación es calculado de la viscosidad según Mooney a 100°C.



T A B L A 7

Pa se n <sup>o</sup>	Condiciones de reacción (o)				Características del polímero			
	Moles de Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Millimoles de CoCl <sub>2</sub>	Etileno mm Hg	Butadieno g	Peso g	Contenido 1,4-cis %	[ $\eta$ ]	Peso molecular
28	0,02	0,167	0	103	96	93,9	3,80	320.000
29	0,02	0,0692	75	100	94	95,9	3,83	323.000

(o) Ambas fases se efectúan a 15°C durante 3 horas, en 1000 cc de benceno.

" 22 "

10  
37  
10





25 3709

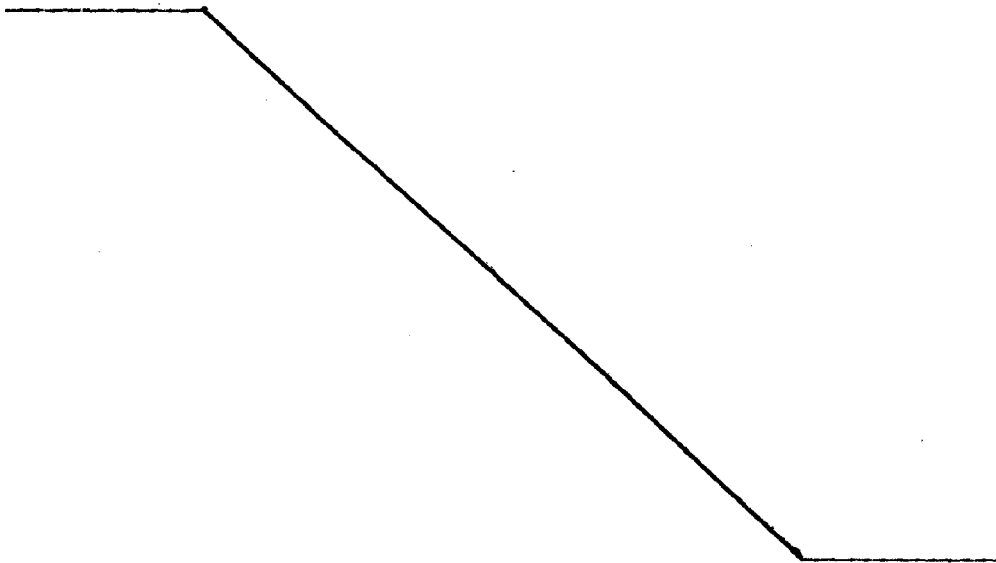
EJEMPLO 8

- En el mismo autoclave y de la misma manera como se describe en el ejemplo precedente, se preparan dos polibutadienos que tienen el mismo peso molecular y un porcentaje similar de enlaces 1,4-cis. El primero se prepara regulando el peso molecular por medio de la cantidad de catalizador y de la cantidad de monómero polimerizado, mientras que el segundo se prepara mediante regulación del peso molecular mediante el uso de una adecuada proporción de butadieno/etileno en el líquido reaccional.
- 5.
- 10.

Las condiciones reaccionales y las características de ambos productos se reseñan en la Tabla 8.

- Ambos polímeros se preparan a 40°C en una mezcladora de cilindros del tipo descrito en el ejemplo precedente, empleando 90 g de polímero, y evaluando el grado de plastificación mediante la viscosidad Mooney a 100°C.
- 15.

El tiempo requerido para obtener un buen grado de plastificación es de 15 minutos para la muestra preparada en presencia de etileno, y de 35 minutos para la otra.



T A B L A 8

Fa- se na	Condiciones de reacción (o)					Características del polímero			
	Moles de Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Milimoles de CoCl <sub>2</sub>	Etileno mm Hg	Butadieno g	Peso g	Contenido 1,4-cis %	[η]	Peso molecular	
30	0,025	0,25	-	100	99	94,2	4,84	220.000	
31	0,025	0,077	130	98	96	94,0	4,88	220.000	

(o) Ambas fases se efectúan a 15°C durante 3 horas, en 1000 cc de benceno.

25 270





NOTA 25 376

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n.º 17 500 del 26 de Noviembre de 1958:

5. 1. Procedimiento para preparar polímeros del butadieno-1,3 que tienen alto peso molecular y substancialmente estructura 1,4-cis, mediante polimerización en presencia de un catalizador soluble obtenido de compuestos metallocénicos y compuestos o complejos de metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica según Mendeleiev, en el que la polimerización se efectúa en presencia de una alfa-olefina, o diolefina no conjugada.
  10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización se efectúa en presencia de etileno, propileno, propadieno o butadieno-1,2.
  15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador se obtiene a base de cloruro de aluminio dialcílico y de un complejo de cloruro cobaltoso-piridina.
  20. 4. Procedimiento para preparar polímeros del butadieno-1,3.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Noviembre de 1959.

MONTECATINI, SOCIETE GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. e.