

5 MAY 1961

P - 20.679

A 52802  
Case 47/61 LH(LJR)



264586

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 2 de Febrero de 1961, con el Núm. 264.586

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de GOODRICH-GULF CHEMICALS, INC., entidad norteamericana, establecida en 1717 East Ninth Street, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN COMPLEJO CATALITICO DE TRES COMPONENTES".

La presente invención se refiere en general a un nuevo catalizador y a un proceso que lo utiliza para la polimerización dirigida de hidrocarburos de butadieno-1,3. Más concretamente, la presente invención se refiere a un método para la polimerización de butadieno-1,3 e isopreno hasta obtener homopolímeros de estructura cis-1,4 esencialmente en su totalidad.

En años recientes se han venido desarrollando catalizadores del tipo "Ziegler" capaces de polimerizar una amplia variedad de hidrocarburos alfa-monocolefinicamente insaturados,



264586

tales como etileno y propileno, hasta obtener polímeros altamente valiosos de una linealidad y cristalinidad grandemente acrecentadas. Algunas variantes de este tipo de catalizador, según se ha demostrado, tienen una gran actividad directiva en la polimerización de hidrocarburos de 1,3-dieno hasta obtener homopolímeros y copolímeros de estructura 1,4 en su totalidad. Asimismo, se ha demostrado que los compuestos litioalquílicos tienen una apreciable actividad catalítica directiva con el isopreno, para producir homopolímeros que contienen un 85-88% de la estructura cis-1,4.

Todos estos catalizadores vienen necesitando al menos un ingrediente que es un compuesto organometálico en el que al menos un grupo hidrocarburado va unido a través de un átomo de carbono a un átomo de aluminio, metal alcalino, cinc, magnesio, estaño, plomo o similar. Tales ingredientes catalíticos son costosos de hacer y extremadamente sensibles y peligrosos de manejar debido a su carácter, frecuentemente pirofórico en el aire. Sería muy ventajoso que pudiera habilitarse un procedimiento a base de utilizar un efecto catalítico directivo pero que no necesitara para su preparación un ingrediente organometálico, caro y peligroso.

Estos y otros objetos se logran, conforme a la presente invención, merced a unas soluciones de catalizador de tres componentes que contienen un compuesto de coordinación en el cual un átomo de un metal divalente de transición, tal como se define más adelante, es coordinado con dos átomos de aluminio por medio de puentes de átomos de halógeno que tienen un peso atómico mayor que 19 (esto es, cloro, bromo y yodo), y el compuesto de coordinación resultante se hace reaccionar, se asocia o se combina de otro modo en solución con al menos 0,5 mo-

264586



les, más preferiblemente de 1 a 4 o más moles, de un material elegido de entre la clase consistente en tiofeno, vinyl-tiofeno, hidrocarburos aromáticos alquilados, y aminas alquílicas por cada mol de aluminio en la solución. Tales soluciones de catalizador de tres componentes son catalizadores directivos de cis-1,4, únicos en su género, para la polimerización de butadieno-1,3, y la producción, partiendo de éste, de polímeros cauchoides comercialmente valiosos, en los cuales al menos un 90% de unidades monoméricas del hidrocarburo de butadieno-1,3 se unen en estructura 1,4 y, de manera fuertemente predominante, (esto es, al menos un 50%), en cis-1,4, con una baja proporción de unidades estructurales en 1,2.

Tales catalizadores se utilizan en un procedimiento según el cual un hidrocarburo monomérico de butadieno-1,3 se mezcla con un medio de reacción estable contra la combustión espontánea en aire y que contiene la solución de catalizador de tres componentes, llevándose a cabo la polimerización del monómero en el mismo a una temperatura inferior a unos 75°C, y de preferencia entre aproximadamente -30°C y 60°C, en atmósfera inerte. El manejo de tal medio de reacción no implica mayor riesgo del normalmente asociado al manejo de disolventes y diluyentes, y el monómero empleado para el catalizador no contiene grupos de hidrocarburo unidos a átomos metálicos por uniones de valencia normal (esto es, por uniones directas de metal con carbono). Con el butadieno-1,3 el procedimiento produce a buenas velocidades de reacción unos homopolímeros lineales y cristalinos que tienen una estructura en la cual más del 95% de las unidades de butadieno están unidas en 1,4, y más del 90% de las uniones 1,4 son cis-1,4. Cuando se lleva a cabo en las condiciones preferidas, con los catalizadores

264586



preferidos de cobalto:aluminio, el procedimiento produce unos polibutadienos de elevado peso molecular y con una estructura en la cual del 90 al 99% o más de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4. Con el isopreno, se producen homopolímeros cauchoides de una estructura en la cual hasta el 90% o más de las unidades de isopreno están unidas en 1,4. Los poliisoprenos cauchoides de valor comercial tienen una estructura en la cual hasta el 85% o más de las unidades de isopreno están unidas en cis-1,4, con poca proporción de trans-1,4 y cantidades de estructura 3,4 ligeramente superiores a las que se encuentran en la goma natural. Estos resultados se obtienen sin ingredientes de catalizador metal-hidrocarburo.

#### PREPARACION DEL CATALIZADOR

Se ha descubierto que los metales divalentes de transición, cuyo ion divalente existente en estado de máxima multiplicidad en un campo ligando débil (tal como el producido por el ion  $AlCl_4^-$ ), contiene sólo un electrón en cualquiera de sus dos penúltimos niveles orbitales d de máxima energía, forma complejos con los haluros de aluminio que contienen halógenos de un peso atómico mayor de 19. Dicho de otro modo, cuando el ión de forma divalente de un metal de transición de este género se coordina con ligandos tales como átomos de halógenos, sus electrones de órbita d se ven sometidos a campos electrostáticos que dan lugar a una escisión o división de los electrones de órbita d, por la cual estos últimos se disponen en niveles energéticos altos y bajos, con sólo un electrón en cualquiera de los dos penúltimos niveles orbitales d de máxima energía. Así, los metales divalentes de transición cuyos iones no contienen electrones de órbita d, o que tienen una envoltura más o menos completa (de 9 o 10 en número) de electrones

264586



de órbita d, no forman catalizadores de efecto directivo a cis-1,4 en la polimerización de los hidrocarburos de butadieno-1,3.

5 Los metales divalentes de transición que caen dentro de la anterior definición son el cobalto (preferido), el níquel, hierro, manganeso, cromo, paladio y platino.

La solución de catalizador directivo a cis-1,4 de tres componentes puede sintetizarse directamente en una sola etapa haciendo reaccionar los tres ingredientes esenciales, o bien  
10 puede prepararse mediante un procedimiento de dos etapas en el cual se prepara primero un compuesto de coordinación de dos componentes (metal de transición y aluminio), y luego se combina este compuesto con el tercer ingrediente constitutivo del catalizador. El procedimiento de una sola etapa, llevado a  
15 efecto en un hidrocarburo aromático alquilado tal como el xileno, conduce a la obtención de un "aceite" de tres componentes (análogo al coacervato formado entre un trihaluro de aluminio y un hidrocarburo aromático) que contiene aluminio y un metal de transición combinados, y el cual es insoluble en la  
20 mayoría de los medios hidrocarburos. En los medios hidrocarburos que contienen un hidrocarburo monomérico de butadieno-1,3, el "aceite" es usualmente soluble.

En cualquiera de los procedimientos arriba descritos, la formación bien del compuesto de coordinación de dos compo-  
25 nentes o bien de la solución final de catalizador de tres componentes exige que los ingredientes se reúnan de manera que permita la reacción a escala molecular. Así, se pueden combinar los compuestos metálicos y caldear la mezcla hasta permitir, o producir, la mutua solubilidad o absorción del uno en  
30 el otro, o en un disolvente mútuo. Los compuestos metálicos

264586



anhidros pueden mezclarse y caldearse hasta derretirlos o efectuar la fusión en estado sólido; pueden ser mezclados en un medio diluyente o disolvente que tenga al menos una pequeña acción como tal para con uno de los ingredientes; o bien pueden vaporizarse los más volátiles de los dos compuestos metálicos (usualmente el haluro de aluminio), y ponerse sus vapores en contacto con el otro ingrediente metálico a una temperatura superior al punto de condensación de los vapores, hasta que se produzca la absorción (quimisorción) evidenciada por una ganancia de peso del sólido. Cualquiera de las formas sólidas resultantes del compuesto de coordinación puede caldearse para sublimar el compuesto de coordinación de dos componentes y obtenerlo en forma cristalina relativamente pura, libre de los ingredientes de catalizador no coordinados.

Los procedimientos de disolución implican la dispersión del metal de transición o compuesto de éste, y la del haluro de aluminio, en un hidrocarburo aromático líquido, o en un medio hidrocarburado seco que contenga al menos un 5% en peso de un hidrocarburo aromático, y el caldeo de la mezcla resultante. Los ingredientes pasan al estado de disolución. Si se persiste en el caldeo de la mezcla, se observa que en el fondo de ésta se va sedimentando gradualmente un material de apariencia oleosa y de color oscuro. Este último es un catalizador de tres componentes, de esta invención, en el cual el compuesto del metal de transición y el haluro de aluminio resultan haberse unido en una relación molar de 1:2 (respectivamente). Cuando se utiliza un hidrocarburo aromático alquilado, éste se asocia o "coacerva" (en las formas "oleosas" del catalizador) con el compuesto de coordinación, pues el hidrocarburo aromático puede ser separado del "aceite" por

204586



destilación, aunque con dificultad.

El metal divalente de transición puede utilizarse, en cualquiera de estos u otros procedimientos, en forma de metal propiamente dicho, de preferencia finamente dividido, y en forma de cualquiera de sus compuestos, tales como sus sales de ácidos inorgánicos y orgánicos, sus óxidos, hidróxidos, y complejos y otras muchas. Por ejemplo, los catalizadores de cobalto-aluminio conforme a esta invención pueden prepararse partiendo de cobalto metálico finamente dividido, pues este último pasa a disolución en el haluro de aluminio, o en una solución de un haluro de aluminio en un disolvente hidrocarburado. De modo semejante, pueden utilizarse haluros cobaltosos anhidros, tales como el fluoruro cobaltoso, el cloruro cobaltoso, el bromuro cobaltoso, el yoduro cobaltoso, el clorobromuro cobaltoso, el clorofluoruro cobaltoso y otros; el sulfato cobaltoso, nitrato cobaltoso, ortofosfato cobaltoso, ortotitanato de cobalto, y sales de otros ácidos inorgánicos; el hidróxido de cobalto, el acetato cobaltoso, octoato cobaltoso ("secante" comercial de pinturas y barnices); palmitato cobaltoso, estearato cobaltoso, tartrato cobaltoso, benzoato cobaltoso, ftalato cobaltoso, naftenato cobaltoso (otro "secante"), maleato cobaltoso, y sales de otros ácidos orgánicos; complejos cobalamínicos tales como los complejos de cobalto y piridina, acetilacetato de cobalto y muchos otros. Los haluros cobaltosos son muy preferidos.

Pueden utilizarse mezclas de los metales divalentes de transición. En algunos casos, los compuestos disponibles de estos metales de transición contienen indicios de cobalto y níquel.

La formación de complejos se facilita, y se preparan

264586



complejos muy activos, a base de compuestos de metales divalentes de transición que son sales o complejos de un ácido, el cual posee, de por sí, una constante de disociación (para el primer hidrógeno) mayor de aproximadamente  $4 \times 10^{-2}$ , medida entre 18° y 25°C. Esta clase preferida de compuestos de metales de transición incluye las sales de la mayoría de los ácidos inorgánicos fuertes, y de los ácidos orgánicos de mayor disociación. Así, además de las sales de los ácidos halohídricos, pueden utilizarse las sales de metales divalentes de transición del ácido nítrico, del ácido sulfúrico, de los ácidos carboxílicos perhalogenados tales como el ácido perfluorobutírico (ácido heptafluorobutírico), ácido perfluorooctanoico (ácido pentadecafluorooctanoico) y otros muchos, y de los ácidos sulfónicos hidrocarburoados, ácido halosulfónicos hidrocarburoados y muchos otros.

Del mismo modo, puede utilizarse níquel metálico finamente dividido en la preparación de estos catalizadores, así como las sales de níquel(osas) divalente correspondientes a las anteriormente indicadas, y en particular el cloruro níqueloso, bromuro níqueloso, yoduro níqueloso, como también el fluosilicato níqueloso, hidróxido níqueloso, benceno sulfonato níqueloso, acetato níqueloso, estearato níqueloso, sales níquelosas de los ácidos perfluorocarboxílicos y otras muchas.

Lo mismo es el cromo, y puede utilizarse de modo semejante. Se prefieren los haluros cromosos, tales como el cloruro cromoso, bromuro cromoso y yoduro cromoso.

El manganeso es similar, y pueden utilizarse cualesquiera compuestos correspondientes a cualquiera de los anteriores y otros compuestos que incluyen el cloruro manganeso, bromuro manganeso, yoduro manganeso, hidróxido manganeso, sulfato man-



264586

una actividad Friedel-Crafts (esto es, actividad en reacciones de Friedel y Crafts y/o aptitud para inducir una polimerización de hidrocarburos de butadieno-1,3 formantes de polímeros de estructura heterogénea, usualmente de forma resinosa como distintos de los polímeros gomosos) y en el cual el halógeno tiene un peso atómico mayor de 19. También pueden emplearse mezclas de tales haluros. Así, se pueden utilizar el tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, triyoduro de aluminio y cualquiera de los trihaluros mixtos de aluminio. El trifluoruro de aluminio es tan escasamente soluble y de un punto de fusión tan alto (1040°C) que es difícil preparar catalizadores a base del mismo. Tampoco se ha encontrado evidencia de que el fluor entre en los compuestos de coordinación. No obstante, el haluro de aluminio puede contener uno o dos átomos de fluor por aluminio, y pueden formarse compuestos de coordinación siempre que se emplee un exceso suficiente del fluor-haluro mixto de aluminio o un haluro de metal de transición para proporcionar los halógenos de coordinación por intercambio de halógenos. Como el triyoduro de aluminio es un material costoso y difícil de obtener, de dudosa estabilidad, el haluro inorgánico de aluminio preferido es aquél en el cual el halógeno tiene un peso atómico comprendido entre 35 y 80 (esto es, cloro y bromo).

La relación en que se combinan el compuesto de metal divalente de transición y el haluro de aluminio no es crítica, ya que los dos se combinan aparentemente tan sólo en la relación de 1:2 (respectivamente). Todo exceso de uno u otro ingrediente se encuentra presente en forma no coordinada, y la mezcla puede separarse por sublimación del compuesto de coordinación más volátil, sacándolo del residuo, o separando de

264586



la matriz por disolución el compuesto de coordinación. Ahora bien, los mejores resultados se obtienen cuando el haluro de aluminio es doble del compuesto de metal de transición, en proporciones molares.

5 En todos los métodos arriba indicados para obtener estos catalizadores, existe amplia evidencia de la formación de un compuesto de coordinación. En la descripción que sigue se utilizará el cobalto como metal divalente de transición ilustrativo, aun cuando se sobrentiende que los compuestos de coordinación de los otros metales divalentes de transición arriba  
10 descritos se comportan de modo semejante.

Por ejemplo, cuando el  $\text{CoCl}_2$  (anhidro) de color azul característico se expone a los vapores sublimados de  $\text{AlBr}_3$ , el color cambia a un verde claro. De modo semejante, la fusión de  
15  $\text{AlBr}_3$  sólido y  $\text{CoCl}_2$  produce el mismo cambio de color. De modo semejante, una mezcla de fusión de  $\text{CoCl}_2$  anhidro y  $\text{AlCl}_3$  anhidro es un sólido de color azul que, disuelto en benceno, forma una solución de color verde. La mezcla azul por fusión de un mol de  $\text{CoCl}_2$  y dos moles de  $\text{AlCl}_3$  se sublima a temperatu-  
20 ras de 400 a 500°C más bajas que el  $\text{CoCl}_2$  anhidro de color azul, y se condensa formando cristales en aguja de color azul que, analizados, dan un átomo de cobalto por cada dos átomos de aluminio. Los cristales sublimados constituyen catalizadores muy activos.

25 Los estudios realizados son sólidos obtenidos por fusión y quimisorción, aceites y con las soluciones arriba mencionadas han confirmado además la formación de complejos en relaciones de cobalto a aluminio de 1:2. Por ejemplo, los complejos de cobalto; aluminio exhiben una característica señal  
30 de resonancia paramagnética de electrones (señal de RPE) no



204586

presentada por la mayoría de las formas de cobalto no componentes de complejo. La señal de RPE observada se debe a la división o escisión del campo cristalino, arriba indicada. El análisis de los espectros de RPE obtenidos de catalizadores sólidos, congelados a  $-196^{\circ}\text{C}$  indica que el campo cristalino de alrededor del núcleo de cobalto tiene una simetría más próxima a la octaédrica. En disolución, el catalizador de tres componentes presenta una simetría más próxima a la cuadrada plana, alrededor del cobalto. Según parece, el campo cristalino alrededor del aluminio presenta una simetría tetraédrica. Se sobrentiende que en muchos casos la simetría del campo cristalino alrededor del cobalto y el aluminio puede deformarse.

A continuación se consignan unos datos de RPE medidos y calculados, que incluyen el factor g paralelo ( $g^{\parallel}$ ) y el factor g perpendicular ( $g^{\perp}$ ), ambos medidos, respecto al eje de simetría alrededor del cobalto en: (1) un compuesto sólido de coordinación de dos componentes; y (2) una solución de catalizador de tres componentes. La columna designada ( $\Delta$ ) expresa la medida de la deformación del campo cristalino octaédrico puro ( $\Delta = 0$  representa el octaedro puro).

Catalizador	Disolvente	Intensidad señal RPE	Factor g $g^{\perp}$ $g^{\parallel}$	$\Delta$	Simetría
(1) vapores de $\text{AlCl}_3$ absorbidos en $\text{CoCl}_2$ sólido	ninguno	fuerte	4,6	4 ~ -4	octaédrica
(2) lo mismo	benceno	media	4	4 ~ -4	octaédrica

Las soluciones de catalizador de tres componentes, y las formas sólidas por fusión y quimisorción de los compuestos de coordinación de dos componentes utilizados en este invento, presentan espectros ópticos característicos de complejos coor-

264386



5 dinados 4- y 6-. La fig. 2 de los dibujos es una representación gráfica de tales espectros ópticos. La curva "A" representa los espectros ópticos de un catalizador sólido altamente activo, de color azul, conforme a la presente invención, preparado por fusión de aproximadamente un mol de  $\text{CoCl}_2$  anhidro con dos a tres moles de  $\text{AlCl}_3$  anhidro. La curva "B" representa los espectros de una solución de color verde preparada por extracción del sólido azul de la curva "A" con benceno. Ambas curvas de la fig. 2 muestran tres inflexiones (señaladas con los círculos) en la región visible, tipo de espectro que como se sabe es característico de complejos que tienen simetría más o menos cúbica, siendo la curva "A" característica de un complejo de simetría más próxima a la octaédrica, y la curva "B" característica de un complejo más próxima a la cuadrada plana.

10 De modo semejante, los espectros a rayos X de formas sólidas por fusión y quimisorción de los catalizadores del presente invento muestran que la interacción de los ingredientes de cobalto y haluro de aluminio da lugar a la formación de un complejo en el cual se asocian dos moles del ingrediente de aluminio y un mol del ingrediente de cobalto. La semejanza de estos espectros a los de complejos ya conocidos indica claramente que sólo se forma el complejo de 2:1 Al/Co, estando presente en forma no asociada todo exceso de uno u otro ingrediente. Como cada uno de los ingredientes de catalizador no asociados es incapaz de polimerización directiva, se cree que el compuesto de coordinación de 2:1 forma parte de la especie activa, siendo este último un material de tres componentes en solución, como antes se ha dicho.

30 El compuesto de coordinación de 1:2 de dicloruro de co-

264586



balto: tricloruro de aluminio (dos componentes) en solución presenta unas señales de resonancia magnética nuclear (RMN) en las cuales la resonancia del  $Al^{27}$  es desplazada en 316 ppm (partes por millón) a un campo más alto (véase fig. 1), desplazamiento muy distinto a todos los desplazamientos de resonancia de  $Al^{27}$  conocidos con anterioridad por el hecho de que tal desplazamiento o traslado se produce con un desplazamiento químico de + 216 ppm con respecto al  $Al(H_2O)_6^{+3}$ . La resonancia de  $Al^{27}$  observada en campo superior es explicable a base de la presencia de cobalto coordinado, de simetría cuadrada plana en su mayor parte, en la solución. En estado sólido, esta misma resonancia en campo superior queda oscurecida por la falta de resolución con respecto al  $Al^{27}$ . Los compuestos de aluminio conocidos presentan valores negativos de desplazamiento con respecto al  $Al(H_2O)_6^{+3}$ .

Quando el compuesto de coordinación de 1:2 de cloruro de cobalto:tricloruro de aluminio se disuelve en benceno, y la solución resultante se valora con vapor de butadieno-1,3, la "cresta" de resonancia de  $Al^{27}$  en campo superior, antes mencionada, desaparece gradualmente, mientras que la resonancia en campo inferior, atribuida a  $AlCl_3$  "libre" o sin coordinar, queda esencialmente incólume. Estas últimas observaciones se toman como indicación de: (1) formación de un compuesto de coordinación; (2) que el compuesto de coordinación forma parte de la especie catalítica activa; y (3) que la polimerización se efectúa en lugares asociados con el aluminio y no con el metal divalente de transición, que constituyen el catalizador.

Asimismo, se descubre que los polímeros producidos por medio del catalizador de tres componentes hecho con tiofeno contienen azufre combinado. El análisis de azufre indica que a cada cadena polimérica va unido por término medio aproxima-



264586

5 damente un grupo de tiofeno. Por ejemplo, un cis-1,4 polibutadieno hecho de tal manera, con una viscosidad inherente de 2,16 (peso molecular, 90.500) tiene un contenido de azufre de 0,038%, 0,044% que coincide, dentro los errores experimentales, con el correspondiente valor calculado (0,035%). El polímero resultante es muy resistente a la gelación.

10 Los compuestos de coordinación de dos componentes arriba descritos tienen actividad catalítica en la polimerización de hidrocarburos de butadieno-1,3. Ahora bien, parecen funcionar mediante dos mecanismos en competencia. Un mecanismo es la conveniente reacción dirigida a cis-1,4 y el otro es una polimerización del tipo heterogéneo de Friedel y Crafts. Además, el compuesto de coordinación de dos componentes tiene poder para "alquilar" el polímero. En disolventes aromáticos, el

15 polímero presentará una "fenilación". Como consecuencia, el compuesto de coordinación de dos componentes produce de por sí unos polímeros inferiores, en insaturación, y en los cuales no más del 50% aproximadamente de la insaturación disponible se halla presente en la conveniente estructura de cis-1,4.

20 Ahora bien, cuando se agrega el tercer ingrediente esencial, o agente de formación de complejo, el contenido de cis-1,4 del polímero sube bruscamente, y la alquilación y/o arilación se reduce, indicando con ello una supresión de la actividad Friedel-Crafts del catalizador. Al principio se consideraba que la actividad Friedel-Crafts a veces observada era atribuible al ha-

25 luro de aluminio "libre" o sin coordinar. Se creía también que la adición de tiofeno suprimía la actividad Friedel-Crafts por reacción con tal haluro de aluminio libre. Como más adelante se desprende, sin embargo, el tiofeno parece reaccionar preferentemente con el compuesto de coordinación de dos componen-

30



264586

tes.

CATALIZADOR DE TRES COMPONENTES

Cuando una masa derretida de  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{AlCl}_3$  por fusión se disuelve en benceno, y se observa el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) mientras se valora con tiofeno, la resonancia de  $\text{Al}^{27}$  en campo superior va desapareciendo gradualmente. La fig. 3 es una gráfica de datos obtenidos de esta manera, representándose la intensidad de resonancia en las ordenadas y las unidades de una disolución normal de tiofeno ( $3,4 \times 10^{-3}$  moles por litro de benceno) como abcisas. Nótese que la resonancia en campo inferior del  $\text{Al}^{27}$  libre no cambia hasta que el  $\text{Al}^{27}$  en complejo ha reaccionado casi completamente con el tiofeno. Estas observaciones indican claramente que la especie activa es un compuesto o complejo de tres componentes, de: (1) el metal divalente de transición; (2) el haluro de aluminio; y (3) el tiofeno. El tiofeno tiene una fuerte reactividad para con el compuesto de coordinación, presentando una reactividad 10 veces superior a la del butadieno, por ejemplo. Los hidrocarburos aromáticos alquilados, en particular los bencenos alquilados tales como el xileno o el tolueno, se asocian también con el compuesto de coordinación. Las aminas alquiladas, según se cree, hacen lo mismo.

La fig. 4 de los dibujos es una gráfica compuesta de datos obtenidos en la polimerización del butadieno con el mismo catalizador preparado por caldeo de una mezcla de  $\text{CoCl}_2$  anhidro granular y  $\text{AlCl}_3$  anhidro granular en benceno, a  $80^\circ\text{C}$ . Al cabo de unas 16 horas se obtiene una disolución verde que sobrenada o queda en la parte superior. Esta última es extraída y agregada al benceno, añadiéndose luego tiofeno y finalmente butadieno para efectuar la polimerización. La reacción se termina en cada

264586



caso a las 7 horas, independientemente del grado de conversi3n alcanzado. La fig. 4 muestra el contenido de cis-1,4 de los polibutadienos resultantes, representado en abscisas (curva superior) en funci3n de la relaci3n molar de tiofeno:aluminio (representada en ordenadas). La curva inferior es una gr3fica del porcentaje de conversi3n en 7 horas en funci3n de la relaci3n molar de tiofeno:aluminio. N3tese que la adici3n de tan s3lo 0,5 mol de tiofeno por mol de aluminio en el catalizador incrementa el contenido de cis-1,4 del polibutadieno, desde aproximadamente el 50% hasta alrededor del 70%, reduci3ndose la fenilaci3n del pol3mero. Para una relaci3n de tiofeno:aluminio de 1:1, el pol3mero tiene una estructura en la cual m3s de un 90% de las unidades de butadieno est3n unidas en cis-1,4. Para relaciones de 1:1 a 4:1, el contenido de cis-1,4 del pol3mero es superior al 95%. Se prefiere, por consiguiente, utilizar relaciones de tiofeno:aluminio de 1:1 a 6:1 o mayores. Con relaciones superiores a 1:1 no se descubre fenilaci3n del pol3mero.

N3tese asimismo que al crecer la relaci3n de tiofeno:aluminio, la conversi3n decae primero bruscamente, y luego vuelve a aumentar con gran rapidez. Esto indica que se est3 suprimiendo uno de los dos mecanismos de polimerizaci3n en competencia.

De modo semejante, el vinil-tiofeno y otros sencillos derivados alquilados del tiofeno tienen un efecto similar.

La adici3n, a la soluci3n del compuesto de coordinaci3n (de preferencia en un hidrocarburo alif3tico), de 0,5 a 4 (y m3s preferiblemente de 1 a 2) moles de una alquil-amina por mol de aluminio, mejora el contenido de cis-1,4 del pol3mero.

Como ejemplo de aminas que pueden utilizarse se incluyen la



trietilamina, tri-n-butilamina, trihexilamina, tri-2-etil-  
hexilamina, tridecilamina y otras. Se prefieren las trial-  
quil-aminas superiores que contienen 4 o más átomos de car-  
bono por grupo alquílico. Las aminas tienen asimismo el efec-  
to de solubilizar el catalizador. Por ejemplo, los "aceites"  
normalmente insolubles en hidrocarburos se hacen más solubles  
después de la adición de una amina.

Las formas "oleosas" de los catalizadores de tres com-  
ponentes tienen mucha menos actividad Friedel-Crafts que la  
forma correspondiente de solución del compuesto de coordina-  
ción. La formación del aceite se facilita, y su actividad  
Friedel-Crafts se reduce aún más, cuando el aceite se prepara  
en presencia de un material auxiliar aceptor de protones, tal  
como aluminio finamente dividido, magnesio finamente dividido,  
y otros. En presencia de estos últimos, el "aceite" se forma  
mucho más rápidamente y se separa más limpiamente del disol-  
vente hidrocarbonado. El metal finamente dividido puede captar  
el protón liberado cuando el hidrocarburo aromático alquilado  
reacciona o se asocia con el compuesto de coordinación, sien-  
do el protón neutralizado y liberado en forma de hidrógeno o  
de haluro de hidrógeno que, a su vez, reacciona con el metal.  
De esta manera, la reacción entre el compuesto de coordinación  
y el hidrocarburo aromático alquilado es impulsada hacia su  
terminación. Del tiofeno se sabe que tiene aptitud para ligar  
el protón en forma que no queda disponible. Las aminas son en  
cierto modo similares en este aspecto, ya que tienen una pro-  
nunciada reactividad con los ácidos halohídricos.

Una mayor "coacción" del "aceite" en presencia de un hi-  
drocarburo aromático alquilado reduce la actividad Friedel-  
Crafts aún más, quizá debido a un mayor grado de arilación del



2045

compuesto de coordinación. Tales "aceites" producen unos polibutadienos que tienen 97-98% o más de la estructura cis-1,4.

El tercer componente de la solución de catalizador, esto es, el material aceptor de protones o material coordinador o formador del complejo, elegido de entre la clase que consta del tiofeno, vinil-tiofeno, hidrocarburos aromáticos alquilados y alquilaminas, se agrega de preferencia al compuesto de coordinación de dos componentes precisamente muy poco antes de agregar el monómero al medio de polimerización. La razón para ello reside en que el catalizador de tres componentes a veces no es estable en solución en ausencia de un monómero polimerizable. Por ejemplo, si se agrega tiofeno a una solución preparada partiendo de una mezcla por fusión de un mol de  $\text{CoCl}_2$  y dos moles de  $\text{AlCl}_3$ , y se deja en reposo la resultante solución de catalizador, se separa por sedimentación un precipitado oscuro gomoso. Tal precipitado resulta ser un condensado o polímero de tiofeno:catalizador. Este último tiene una reducida actividad catalítica, y no se encuentra en forma de fácil manejo en la polimerización.

Del mismo modo, la forma "oleosa" del catalizador es propensa a la congelación, solidificación o cristalización de manera imprevisible. Por estas razones, la preparación preferida de catalizador consiste en preparar el compuesto de coordinación mediante procedimientos de disolución, en los que el compuesto anhidro de metal divalente de transición y el haluro de aluminio anhidro se combinan en un medio diluyente hidrocarburado inerte (seco y exento de oxígeno) que contiene al menos de 5 a 10% en peso de un hidrocarburo aromático, de preferencia de un hidrocarburo aromático de punto de ebullición inferior a  $100^\circ\text{C}$  y más preferiblemente de ben-



234500

ceno, y la mezcla se agita a una temperatura comprendida entre los límites de 50° a 90°C para efectuar la disolución de los ingredientes. Se obtiene así una solución de compuesto de coordinación de dos componentes a la cual se le agrega tiofe-  
5 no o una amina, antes de la mezcla con el monómero.

#### EL PROCESO DE POLIMERIZACION

La solución de catalizador de tres componentes de esta invención se utiliza en la polimerización combinando la solución de catalizador y el monómero en atmósfera inerte (seca  
10 y exenta de oxígeno), tal como en alto vacío o en atmósfera de nitrógeno, argón, helio o vapores de hidrocarburo. La reacción de polimerización progresa del mejor modo cuando el monómero está diluido en un total de 0,5 a 20 volúmenes de un disolvente o diluyente hidrocarbonado inerte (por volumen de  
15 monómero), tal como cualquiera de los hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, en estado líquido y de preferencia aquellos cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C. Como medios diluyentes se prefieren el benceno, xileno y tolueno, así como las mezclas de éstos con uno o más hidrocarburos distintos tales como el butano, buteno-1, buteno-2, pen-  
20 taño, hexano, heptano, ciclohexano, vinyl-ciclohexeno-1, y similares. También son diluyentes preferidos el buteno-1, buteno-2 y las mezclas de éstos, obtenibles en el comercio, que contengan una cantidad justamente suficiente de hidrocarburo  
25 aromático líquido de punto de ebullición inferior a unos 100°C, para asegurar la solubilidad del polímero en el medio disolvente o diluyente. A este último objeto basta usualmente con un 5 a 40% en peso del hidrocarburo aromático. Cuando precipita el polímero, hay mayor oportunidad para la formación de  
30 geles y depósito de polímero sólido en las superficies de los



264386

aparatos.

La proporción de catalizador utilizada en la polimerización puede variar con gran amplitud según los resultados deseados, la pureza del diluyente y del monómero, el peso molecular deseado en el producto y la temperatura de polimerización. Los monómeros y diluyentes menos puros exigen mayor proporción de catalizador. Al disminuir la temperatura se necesita utilizar el catalizador en mayores proporciones. Del mismo modo, aumentando las proporciones de catalizador se reduce el peso molecular del polímero, aun cuando una disminución de la temperatura de reacción anulará al menos parcialmente la disminución de peso molecular causada por el aumento de catalizador. Dentro de estas consideraciones generales, la proporción de catalizador, expresada en tanto por ciento en peso basado en el peso de monómeros, puede variar desde tan solo un 0,01%, aproximadamente, hasta alrededor del 3% en peso, siendo el margen industrialmente importante el comprendido entre alrededor del 0,05 y 1,5%. Expresado de otra manera, se necesitan usualmente alrededor de al menos 0,0001 mM de cobalto combinado, y más preferiblemente alrededor de al menos 0,0005 mM. En algunos casos, cuando se trabaja con un disolvente o diluyente en el cual el catalizador no es apreciablemente soluble, pueden necesitarse proporciones mayores de las indicadas.

La polimerización puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua (por partidas), con o sin adición intermitente o continua de disolvente, monómero y catalizador. La presión obtenida durante la polimerización no es crítica, ya que pueden utilizarse presiones subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas. Se prefiere la presión autógena debida



364586

a la presencia de los disolventes y monómero o monómeros.

La reacción de polimerización es exotérmica, y exige un enfriamiento para regular la temperatura de reacción en el margen preferido inferior a los 75°C, y más preferiblemente entre los límites de -30°C y +60°C. El enfriamiento puede efectuarse por conducción o por reflujo de disolvente, diluyente y/o monómero.

La reacción de polimerización se realiza de preferencia hasta llegar a completarla esencialmente (esto es, hasta que se polimeriza al menos un 90% aproximadamente del monómero), aun cuando la reacción puede darse por terminada antes, y recuperarse el monómero que no haya reaccionado, para su nuevo tratamiento. La reacción se termina enfriando la mezcla de reacción y "matando" o destruyendo el catalizador. Esto último se efectúa mediante adición de agua, alcohol, acetona, ácido acético, éteres, o cualquier otro compuesto activo hidrogenado capaz de reaccionar con el catalizador. Mientras el catalizador no se destruya, la mezcla de reacción debe protegerse cuidadosamente de la atmósfera para inhibir la gelación y otras formas de degradación del polímero.

Se prefiere asimismo agregar un antioxidante del caucho a la mezcla de reacción, simultáneamente con o después de la destrucción del catalizador y antes de que el polímero pueda entrar en contacto con el oxígeno. La mezcla de reacción puede tratarse entonces con agua, alcohol o acetona para extraer los residuos de catalizador. Dos o tres lavados con agua, que puede contener un agente superficialmente activo, bastan para reducir el contenido de cenizas del polímero a un 0,1% en peso, o menos. A este punto, queda en el diluyente hidrocarburoado una papilla o solución de polímero.



264586

Simultáneamente con o a continuación de la extracción del catalizador, se trata la mezcla de reacción para separar el disolvente. Esto último se hace del mejor modo en presencia de agua suficiente para formar partículas o migas del polímero. En esta etapa, los agentes superficialmente activos facilitan la formación de migas. Después de separado el disolvente, el sólido elastomérico puede lavarse de nuevo, agregándose más antioxidante si así conviene, y secándose luego el polímero. Alternativamente, se puede efectuar la separación del disolvente en un medio orgánico tal como un alcohol o acetona, con lo cual el polímero se obtiene exento de agua y se seca fácilmente exprimiéndolo y/o por secado del disolvente.

#### MONÓMEROS

Los catalizadores y el procedimiento de esta invención son específicos para la polimerización del butadieno-1,3 y sus homólogos tales como el isopreno, piperileno, 2,3-dimetil butadieno, 2-etil-butadieno-1,3, 2-fenil-butadieno-1,3, 2-isopropil-butadieno-1,3, 2-neopentil-butadieno-1,3, pentadieno-1,3 y otros muchos. Pueden emplearse mezclas de uno o más de éstos y otros hidrocarburos de butadieno-1,3. Las monoolefinas no son polimerizadas por estos catalizadores.

Los monómeros preferidos son el butadieno y sus derivados 2-sustituídos que contengan no más de alrededor de 6 átomos de carbono, tales como el isopreno y 2-etil-butadieno-1,3. El butadieno es el más preferido.

Los polímeros producidos mediante el procedimiento descrito tienen un gran valor comercial debido a la nada común combinación de propiedades. Como clase, estos polímeros tienen mayor resistencia a la tracción, mayores módulos y mejor elasticidad, con inferiores cargas de negro de humo, que los políme-

264586



ros heterogéneos correspondientes. En ciertas propiedades no  
tienen rival en las gomas elásticas sintéticas y naturales co-  
nocidas hasta ahora. Por ejemplo, los polibutadienos de un con-  
tenido de cis-1,4 del 93-98% o superior, son elastómeros de  
5 baja histéresis, siendo casi tan buenos en este aspecto como  
el caucho natural (Hevea). Estos mismos polibutadienos de ele-  
vado cis-1,4 tienen una extraordinaria resistencia a la abra-  
sión cuando se utilizan en bandas de rodadura de cubiertas  
de neumático, siendo mejores en este aspecto, en un 50 a 500%  
10 o más, que la mejor de las gomas elásticas naturales. Los po-  
liisoprenos de muy elevado cis-1,4 igualan o sobrepasan al  
caucho natural Hevea en casi todas y cada una de sus propie-  
dades, y además tienen fuerte "garra" en compuestos o prepa-  
rados para armazones de cubiertas de neumáticos, acelerando  
15 muy apreciablemente las operaciones de construcción de la cu-  
bierta y permitiendo la obtención de cubiertas de neumáticos  
notablemente superiores en resistencia al fallo por separa-  
ción de capas. Estos dos homopolímeros sintéticos de elevado  
cis-1,4 de hidrocarburos de butadieno-1,3 son completamente  
20 compatibles uno con el otro, o con el caucho natural, y uti-  
lizables en tales mezclas para construir cubiertas de neumá-  
ticos de resistencia superior.

La invención se describirá a continuación con mayor de-  
talle, con referencia a varios ejemplos específicos que deben  
25 tomarse sólo a título ilustrativo.

#### EJEMPLO 1

En este ejemplo, se deshidrata un dicloruro cobaltoso  
hexahidrato (57,5 gramos, 0,225 moles) en un recipiente de  
resina calentándolo durante toda la noche a 140<sup>o</sup>-150<sup>o</sup>C. Al  
30 residuo (CoCl<sub>2</sub>) seco, característicamente azul, se le agre-

264586



gan alrededor de 0,25 gram-moles de tricloruro de aluminio anhidro, una pizca de aluminio metálico en polvo, y alrededor de 1,5 litros de xileno seco, de destilación "relámpago" o instantánea. Se aplica entonces calor, separándose por destilación alrededor de 1/3 del xileno. Durante la destilación, la mezcla en ebullición se oscurece gradualmente, formándose en el fondo una capa oleosa.

Se prepara un recipiente de polimerización secándolo durante largo tiempo en una estufa al vacío, a 130°C-150°C, y sejiéndolo enfriar mientras por su interior se hace pasar una corriente de nitrógeno seco y exento de oxígeno. A este recipiente, seco y lavado con nitrógeno, se le agregan (sin dejar de hacer pasar el nitrógeno) 88 gramos de benceno seco y 8 gramos de un monómero de butadieno-1,3 altamente purificado. El recipiente se cierra luego herméticamente y se le da presión, a través de un tapón de perforación hermético, con nitrógeno seco a 1,36 atmósferas. Entonces se introduce, por medio de una jeringa hipodérmica calibrada, un mililitro (1 ml) del material catalizador oleoso preparado de la manera indicada. El recipiente se voltea o hace girar entonces sobre sí mismo en un baño de agua a 30°C durante toda la noche. Por la mañana, al cabo de unas 18 horas, se observa que el contenido del recipiente se ha espesado de modo notable. Entonces se saca del baño el recipiente y se agregan 5 ml de tetrahidrofurano para insensibilizar la mezcla contra el oxígeno. A continuación se agregan aproximadamente 0,5%, basado en el peso del polímero, de "Stalite" (difenilamina heptilada) como antioxidante, más una cantidad suficiente de una solución de ácido picolínico (en un disolvente mixto de benceno, éter, dietilo y alcohol) para formar complejo con el contenido de

264586



cobalto de la mezcla. Estas soluciones se dispersan íntimamente en la mezcla de reacción antes de trasladar el contenido del recipiente a alcohol etílico para efectuar simultáneamente la extracción del catalizador y la precipitación del polímero.

5 El precipitado en forma de migas se lava varias veces con etanol renovado y se recoge en láminas para secarlo. Al propio tiempo, se incorpora al polímero una cantidad usual (de 0,5 a 1,5% en peso del elastómero) de fenil-beta-naftilamina como antioxidante. Las láminas u hojas se secan en una estufa de  
10 vacío a 50°C.

El polímero desecado es tenaz y de naturaleza parecida al caucho. Analizado con el espectrofotómetro de infrarrojos, muestra contener alrededor de un 91,3% de la estructura cis-1,4, aproximadamente un 7,4% de trans-1,4 y sólo un 1,3% de la estructura 1,2. Así, el 98,7% de las unidades de butadieno de  
15 este polímero están unidas en 1,4. Vulcanizado con azufre y negro de humo, este polímero desarrolla las propiedades físicas característicamente excelentes de un polibutadieno de elevado peso molecular, altamente lineal y totalmente cis-1,4, destacando entre ellas las de una reducida histéresis (intermedia entre el caucho natural Hevea y el SBR) y una extraordinaria resistencia a la abrasión. El polímero presenta evidencia de una cristalinidad al menos tan elevada como la del caucho natural.

25 Cuando el citado experimento de polimerización se repite utilizando diversas cantidades de la capa transparente que sobrenada (anteriormente designada como "aceite") no se obtiene polímero alguno. Toda la actividad catalítica reside en el "aceite".

30 Cuando se repite el procedimiento del ejemplo 1, pero



prescindiendo del compuesto de cobalto, no se separa "aceite" de la solución, aun cuando se observan cristales flotando en el xileno. Cuando se utiliza esta solución en la polimerización del butadieno, se obtiene un polímero insoluble, pulverulento, de elevado punto de fusión. Al examinarlo, se ve que el polímero es de estructura heterogénea, probablemente más o menos ciclizada, a la vista de su elevado punto de ablandamiento. El ingrediente de cobalto, utilizado por sí solo, no tiene actividad catalítica alguna.

10

#### EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 utilizando tolueno en lugar del xileno en la preparación del "aceite" catalizador. Se obtiene un buen rendimiento de un polibutadieno cauchoide, esencialmente 1,4 en su totalidad, que al análisis da un 90,7% de cis-1,4; un 8,1% de trans-1,4 y 1,2% de la estructura 1,2 (98,8% de estructura 1,4).

15

#### EJEMPLO 3

En este experimento, la etapa de formación del catalizador se llevó a cabo en un tubo de ensayo abierto, caldeando una mezcla de sales de cobalto y aluminio sobre un mechero Bunsen abierto. Se agregaron pequeñas cantidades de dicloruro cobaltoso y tricloruro de aluminio anhidros en un pequeño tubo de ensayo medio lleno, aproximadamente, de xileno comercial seco. Se aplica calor hasta que se forma y sedimenta un aceite oscuro. Durante los primeros pocos momentos del caldeo se detectan vapores de ácido clorhídrico. Se agrega después una pizca de aluminio en polvo y se agita la mezcla durante algunos minutos. Dejándolo en reposo, se retira por medio de una jeringa hipodérmica una capa oleosa oscura, de "aceite" de separación neta, y se echan en una botella seca de bebidas

20

25

30



2

que contiene 100 ml de benceno (en corriente de  $N_2$ ) seguidos de 8 gramos de butadieno líquido de "pureza especial" (reducido contenido de agua, oxígeno e impurezas acetilénicas). La botella se tapa entonces, se le aplica una presión de aproximadamente 1,36 atmósferas con nitrógeno y se coloca en un baño de agua a 30°C. Al cabo de sólo 40 minutos, el contenido de la botella se ha hecho moderadamente viscoso. Transcurridas 18 horas, el contenido de la botella es completamente viscoso. La condición de viscosidad se trabaja como en el ejemplo 1, obteniéndose 2,56 gramos de un polímero muy semejante al caucho, algo glutinoso y que analizado da un 94,6% de cis-1,4; 0,9% de trans-1,4; y 4,5% de 1,2. El polímero se trabaja con toda facilidad, y acepta de manera igualmente fácil antioxidantes y otros ingredientes de composición o preparación. Al ser vulcanizado, el polímero se convierte en un producto de vulcanización fuerte y muy elástico. La capa de disolvente flotante obtenida en la preparación del catalizador no llega a polimerizar el butadieno-1,3.

EJEMPLO 4

En este ejemplo se toman 14 gramos de tricloruro de aluminio anhidro (0,5 moles más 5% de exceso sobre el cobalto), 5,9 gramos de cobalto metálico finamente dividido, y 250 ml de un xileno de calidad comercial que había sido destilado partiendo de sodio metálico, y se combinan en un frasco que a continuación se calienta durante toda la noche haciendo refluir el xileno. A la mañana se había formado una solución oscura homogénea. Retirando de la parte alta del frasco una muestra y agregándole agua se desarrolló un fuerte color azul, indicativo de la presencia de cobalto disuelto. Una botella de bebidas, seca y lavada con nitrógeno se carga con 88 gramos de benceno seco, 8



gramos de butadieno-1,3 de "pureza especial" y en él se inyectan 1,5 ml de la solución catalítica preparada como antes se ha dicho. Al cabo de 16 horas a 30°C, el contenido de la botella herméticamente cerrada se ha espesado considerablemente.

5 Trabajando como en el ejemplo 1, se obtienen aproximadamente 4 gramos de un polímero elástico (elastomérico). En el análisis con infrarrojos, se ve que este polímero contiene 77,7% de estructura cis-1,4, 20,1% de trans-1,4 y sólo un 2,2% de estructura 1,2. Así, pues, se ha obtenido un polímero de 97,8%  
10 de estructura 1,4 utilizando cobalto metálico como manantial de procedencia de cobalto. Cuando se agrega tiofeno al catalizador citado más arriba, justamente muy poco antes de la adición del butadieno, el polímero contiene más de un 90% de estructura cis-1,4.

15

#### EJEMPLO 5

En este ejemplo se combinan cantidades aproximadamente equimolares de tricloruro de aluminio y estearato de cobalto anhidro, con una pizca de aluminio metálico en polvo y un exceso de tolueno. Al cabo de alrededor de una hora de reflujo,  
20 jo, se ha separado en el fondo un "aceite". Cuando se ensaya 1 ml de este "aceite" como catalizador, en el procedimiento de los ejemplos precedentes, se obtiene un polibutadieno elastomérico y tenaz que al análisis da un 72,0% de estructura cis-1,4, 25,5% de trans-1,4 (97,5% de 1,4) y 2,3% de estructura 1,2. Es de notar que este polímero contiene un 34% de  
25 gel insoluble en tolueno. Del mismo modo, la adición de 1 ml de tiofeno justamente muy poco antes de la adición del butadieno incrementa el contenido de cis-1,4 del polímero hasta alrededor del 90%, y reduce la proporción de gel a un pequeño  
30 no valor.

264586



ganoso, nitrato manganoso, fluosilicato manganoso, acetato manganoso, valesianato manganoso, tartrato manganoso y otros muchos. Se prefieren los haluros manganosos.

5 Del mismo modo puede utilizarse el hierro en compuestos semejantes, y particularmente como cloruro ferroso, bromuro ferroso, yoduro ferroso, sulfato ferroso, hidróxido ferroso, ferrocianuro ferroso, tartrato ferroso y otros muchos. Se prefieren los haluros ferrosos.

10 El platino metálico tiene un punto de fusión tan alto y una solubilidad tan reducida (aparte de su elevado precio), que es difícil de utilizar. No obstante, la formación de catalizadores se facilita empleando cloruro de platino (platinoso), bromuro de platino (platinoso), sulfato de platino (platinoso) y otros. Se prefieren los haluros platinosos.

15 Ha de sobrentenderse que el compuesto de metal divalente de transición debe encontrarse en forma anhidra antes de ser utilizado en la preparación de catalizadores. Muchas de las sales de estos metales se encuentran con suma facilidad en formas hidratadas, que se deshidratan fácilmente antes de  
20 su uso. Calentando la sal hidratada, en una estufa al vacío a temperaturas de 75°C a 500°C, se obtendrá usualmente una deshidratación. Otro método conveniente consiste en poner en suspensión el compuesto de metal de transición finamente dividido, en un hidrocarburo aromático que forma azeotropo con  
25 agua y se separa luego por destilación del azeotropo hasta la deshidratación. La papilla de sal deshidratada resultante necesita ser protegida solamente por una atmósfera inerte hasta su empleo en la fabricación del catalizador.

30 El ingrediente de haluro de aluminio puede ser cualquier compuesto anhidro inorgánico de haluro de aluminio que tenga



26458

EJEMPLO 6

En los anteriores experimentos se ha utilizado el tipo "oleoso" de catalizador. Es posible preparar soluciones de catalizador directamente sin formación de "aceite". Por ejemplo, se toman 0,53-gramos de tribromuro de aluminio anhidro (calidad de reactivo) disueltos en 94,5 ml de benceno seco de destilación instantánea, y se mezclan con  $\text{CoCl}_2$  anhidro granular, dejándolos en reposo hasta que la solución llega a saturarse de  $\text{CoCl}_2$ . De la solución resultante, de color verde transparente, se toma una porción de 10 ml y se diluye con benceno seco hasta 35 ml, formando una solución que al análisis da un contenido de 0,018 milimoles (mM) de  $\text{AlBr}_3/\text{ml}$ , y 0,00049 mM de  $\text{CoCl}_2/\text{ml}$ . A esta última solución se le agregan 0,2 ml de tiofeno y 2,2 gramos de butadieno, y la mezcla resultante se encierra herméticamente con nitrógeno seco. La solución es suavemente agitada durante 3 1/2 horas a la temperatura ambiente. Se observa que la polimerización empieza casi inmediatamente, como lo demuestra el aumento de viscosidad. Se obtiene un rendimiento de 1,69 gramos de un elastómero tenaz, que tiene una estructura de 94% de cis-1,4, 38% de trans-1,4 y 2,2% de 1,2.

La solución de color verde arriba mencionada se diluye progresivamente con benceno para determinar las cantidades mínimas de catalizador capaces de producir la polimerización. Los experimentos se conducen de la manera indicada más arriba, excepto en la dilución del catalizador:

	<u>mM de <math>\text{CoCl}_2/\text{ml}</math></u>	<u>Tiempo: horas</u>	<u>Gramos de polímero</u>
	0,00097	3 1/2	1,58
	0,00024	2 1/2	1,33
	0,00012	20	0,72
30	0,00005	20	0,10



204806

Resulta claro que se necesita una cantidad pequenísima de catalizador. Un disolvente y un monómero aún más puros y secos pueden permitir reducir todavía más la proporción de catalizador.

5

EJEMPLO 7

En este ejemplo, se demuestra que ciertos codisolventes, o disolventes auxiliares, pueden tener un efecto beneficioso sobre el contenido de cis-1,4 del polímero. Se prepara un "aceite" catalizador a base de bromuro cobaltoso (preparado por deshidratación de bromuro cobaltoso hexahidrato a 140°C durante 16-18 horas) combinando 33 gramos (0,1 moles) del bromuro de cobalto, 70 gramos de  $AlCl_3$  anhidro y 1,5 litros de xileno seco (destilado a partir del sodio) y poniendo en reflujo la mezcla durante varias horas. Se separa un "aceite" acompañado de liberación de vapores de ácidos bromhídrico y clorhídrico. Se agrega una pizca de aluminio en polvo, y se reanuda el reflujo durante varias horas más. En el fondo del frasco de destilación se observa una capa de "aceite" claramente definida. La mezcla se mantiene en reflujo durante varias horas más hasta asegurar que se completa la reacción de formación del catalizador. Del "aceite" oscuro resultante se aparta una muestra, bajo nitrógeno, para uso en el experimento "A" de control conducido más abajo, en un medio disolvente de benceno puro, en una botella de bebidas de 170 gramos. Del mismo "aceite" catalizador se utilizan otras muestras, en experimentos "B", "C" y "D", en un medio disolvente mixto de benceno y buteno-1. Los materiales utilizados y los resultados obtenidos son los siguientes:

10

15

20

25

264580



Experimento nº:	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	(Control)			
Catalizador	0,5 ml	0,5 ml	1,0 ml	0,5 ml
Benceno		20 gramos	20 gramos	20 gramos
5 Buteno-1		150 "	150 "	150 "
Butadieno		30 "	30 "	30 "
Rendimiento (%)	75%	23,3	100	47

<u>Infrarrojos</u>					
	% cis-1,4	83,5%	93,5	93,6	94,5
10	% trans-1,4	14,4%	3,5	4,5	2,8
	% 1,2	2,1%	3,0	1,9	1,7

En los espectros de infrarrojos no hubo evidencia de que los polibutadienos resultantes contuvieran grupos buténicos. El polímero "C" arriba indicado es un polímero sólido, glutinoso, que según se ha visto se puede moler muy fácilmente en un molino de caucho.

EJEMPLO 8

En este experimento se pone de manifiesto el empleo de tri-n-hexilamina. Una mezcla de 13,34 gramos (0,1 moles) de tricloruro de aluminio anhidro, 4,33 gramos (0,033 moles) de dicloruro cobaltoso anhidro, y una pizca de aluminio metálico en polvo, se combinan en 250 ml de xileno comercial seco, y la mezcla se pone en reflujo cuidadosamente hasta observarse la separación de un "aceite" oscuro. A continuación se agregan 20 ml de la amina (relación molar de amina:Al de 1,5) y se reanuda el reflujo. Al cabo de un breve tiempo, desaparece la capa oleosa separada y se forma una solución oscura.

264586



y de apariencia homogénea. Esta última se utiliza en la polimerización del butadieno-1,3 por agitación de las mezclas de materiales que a continuación se indican, en frascos herméticamente cerrados y llenos de nitrógeno, durante unas 16 horas a 50°C;

	<u>Experimento A</u>	<u>Experimento B</u>
Benceno (gramos)	88	20
Solución de catalizador (ml)	3	3
Buteno-1 (gramos)	-	150
10 Butadieno-1,3 (gramos)	8	30
<u>Análisis con infrarrojos:</u>		
Cis-1,4 (%)	92,4	96,5
Trans-1,4	8,7	2,3
1,2	0,9	1,2
15 Rendimiento (%)	25%	33%

Phillips Petroleum Co., "Calidad Especial" destilación instantánea.

#### EJEMPLO 9

En este experimento, 3,17 gramos (0,033 moles) de hidróxido cobaltoso y 14,25 gramos (0,066 moles) de ácido perfluorobutírico (ácido heptafluorobutírico) se combinan en 250 ml de xileno recién destilado, y la mezcla se pone en reflujo durante alrededor de media hora. De ello resulta una mezcla de color azul púrpura, oscura. A continuación se comienza una destilación lenta del xileno para eliminar agua. El destilado es bastante ácido al principio, pero la acidez va disminuyendo rápidamente hasta un valor reducido. Se agrega un volumen igual de xileno seco y se repite la operación de extracción de agua con una temperatura de cabeza de alambique de 130°C. A este punto, se agregan 13,34 gramos (0,1 moles) de tricloruro de

264586



aluminio anhidro y se pone en reflujo la mezcla durante 6 horas más. La mezcla se clarifica (esto es, no hay sólidos) hasta formar dos fases líquidas muy oscuras y muy difíciles de distinguir una de otra a simple vista. La capa inferior de apariencia oleosa se utiliza en la polimerización de butadieno-1,3 mediante un procedimiento similar al de los ejemplos precedentes, empleando los siguientes materiales:

	Benceno (gramos)	16
	■ Solución de catalizador (ml)	5
10	Buteno-1 (gramos)	120
	Butadieno-1,3 (gramos)	27

■ Alrededor de 6 milimoles de aluminio, y 2 mM aprox. de cobalto.

El frasco lleno de nitrógeno se voltea sobre sí mismo durante 16 horas a 5°C. Incluso a los diez minutos de la adición del butadieno, hay formación de espuma y otros signos evidentes de una reacción vigorosa. La mezcla se pone viscosa rápidamente. El resultado final es un 100% de un polibutadieno elastomérico y tenaz, de excelente agarre. El análisis con rayos infrarrojos muestra que el polímero contiene 90,7% de cis-1,4; 8,3% de trans-1,4; 1% de 1,2 y ningún signo de polimerización de buteno. Este polímero se muele con gran facilidad en un molino de caucho de dos rodillos que constituye un excelente grupo de laminación, y acepta con facilidad ingredientes de composición o tratamiento. Al vulcanizarlo, se logran excelentes propiedades físicas.

#### EJEMPLO 10

En este experimento se polimeriza isopreno utilizando un catalizador preparado por combinación de 27 gramos (0,2 moles) de  $AlCl_3$  anhidro, 1,3 gramos (0,05 moles) de aluminio en polvo fino, 0,57 gramos (0,066 moles) de  $CoCl_2$  anhidro, y 250 ml de

264586



xileno en un frasco lavado con nitrógeno. Al cabo de varias horas de agitación se forma un "aceite" oscuro, que se sedimenta. Este "aceite" se utiliza en la polimerización como sigue:

	<u>Material</u>	<u>Partes</u>
5	Benceno	40 gramos
	Tiofeno	0,5 ml
	"Aceite" catalizador (según composición arriba indicada)	2 ml
	Isopreno	12 gramos
10	Buteno-1	130 gramos

La polimerización se lleva a cabo a 5°C, en botellas que se cargan en atmósfera de nitrógeno. Se obtiene un buen rendimiento de un polímero muy elástico de alto peso molecular, que no tiene gel y presenta una viscosidad en solución diluida

15 (VSD) de 3,87. El análisis con infrarrojos muestra que el polímero tiene una estructura en la cual no puede detectarse estructura trans-1,4, y la relación de las densidades ópticas para el polímero de 3,4 a 1,4 es de 3,30. Esto significa que en el polímero predomina muy fuertemente (esto es, en 60% o más) la estructura cis-1,4. (Nota: la estructura 3,4 es mucho más fuertemente absorbente que la estructura cis-1,4).

20 Otro experimento en el cual se utiliza una proporción mayor de tiofeno, produce un poliisopreno que tiene una relación de 3,4/1,4 igual a 2,5 (contenido de cis-1,4 estimado: 80-85%).

25 En el experimento que se acaba de describir se agregó tiofeno para inhibir la polimerización Friedel-Crafts, siendo el isopreno mucho más susceptible que el butadieno a este tipo de polimerización. Sin él, se obtiene un polímero pulverulento, resinoso, insoluble y de muy alto punto de fusión.



264586

EJEMPLO 11

Para poner aún más de manifiesto los efectos inhibidores de reacción Friedel-Crafts del tiofeno, se prepara un catalizador por fusión, bajo nitrógeno y en tubo herméticamente cerrado, de 4 gramos (0,03 M) de  $AlCl_3$  anhidro; 3,90 gramos (0,03 M) de  $CoCl_2$  anhidro; y 0,107 gramos (0,004 M) de aluminio en polvo. Los tubos herméticamente cerrados se envuelven en tela de fibras de vidrio y se montan en un autoclave oscilante caldeado a  $200^{\circ}C$ . Al cabo de varias horas, el material enfriado (de color azul) del tubo tiene el aspecto de una solución uniforme del  $CoCl_2$  en el  $AlCl_3$ . Se saca del tubo un cuarto de gramo del sólido fundido, y se agrega a un frasco de bebidas lavado con nitrógeno que contiene 16 gramos de benceno, 52 gramos de buteno-1, 0,2 ml de tiofeno y 12 gramos de butadieno. La botella, rellena de nitrógeno y herméticamente cerrada, se voltea en un baño de agua a  $5^{\circ}C$  durante una hora. Después de una elaboración como la indicada en los ejemplos anteriores, se obtiene un rendimiento cuantitativo de un polibutadieno elastomérico. Su estructura es de cis-1,4 en un 97,7%, trans-1,4 en un 1,7%, y sólo un 0,6% de 1,2. La presencia del tiofeno eleva de un modo muy definido el contenido de cis-1,4, a expensas del contenido estructural del polímero de butadieno.

EJEMPLO 12

En este ejemplo, se prepara otro catalizador homogéneo (sin "aceite") partiendo de una sal orgánica de cobalto. En la preparación del mismo, se agregan 23,79 gramos (0,2 M) de carbonato cobaltoso ( $CoCO_3$ ), lentamente y agitando, a una mezcla de 124 gramos (0,4 M) de "Sulfonic 100" (fabricado por Stepan Chemical Co., de Chicago, Ill. U.S.A. y que, según se



26

dice, es el sulfonato de un condensado de polipropileno/benceno), unos pocos mililitros de metanol y algunos mililitros de agua. La mezcla se agita durante un corto tiempo, y se calienta luego a ebullición hasta que deja de producirse efervescencia de  $\text{CO}_2$ . Después se agregan aproximadamente 1,5 litros de xileno comercial, y se destila la mezcla azeotrópicamente para separar el alcohol y el agua. En el proceso de secado, el volumen total de solución se reduce a menos de 1 litro.

Una parte alícuota, de quinientos mililitros, de la solución de sal de cobalto y ácido sulfónico se traslada a un embudo de goteo con corriente de nitrógeno fijado a un frasco de tres cuellos, de un litro, que contiene una mezcla de 200 ml de xileno, una pizca de aluminio en polvo y 13,34 gramos (0,1 moles) de  $\text{AlCl}_3$  anhidro. Se pone en marcha el agitador y se van agregando porciones de 25 ml de la solución de cobalto mientras el xileno del frasco se encuentra a la temperatura de reflujo. Después de haber añadido 50 ml de la solución de cobalto, todo el  $\text{AlCl}_3$  parece haberse disuelto, y la solución a este punto es oscura y homogénea. Ahora bien, en el enfriamiento, se sedimentan cristales de la solución, de modo que se va agregando solución de cobalto por incrementos de 25 ml. Después de cada adición de 25 ml de solución de cobalto se observa formación de cristales, hasta llegar a añadirse un total de 200 ml de solución de cobalto. La solución es entonces homogénea, aunque de color oscuro. La solución resultante se utiliza en la polimerización como a continuación se indica:



207500

	<u>Material</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Benceno (ml)	440	40	40
	Sol. de catalizador indicada (ml)	10	10	10
	Tiofeno (ml)	-	-	0,3
5	Buteno-1 (gramos)	-	130	130
	Butadieno (gramos)	30	30	30

Se observa, en el experimento "B", una reacción inmediata y vigorosa indicativa de que el catalizador está reaccionando con el diluyente de buteno-1. En cambio, los experimentos "A" y "C" reaccionan normalmente, con los resultados siguientes:

	<u>A</u>	<u>C</u>
Rendimiento (% peso)	23,3	100

Análisis con infrarrojos:

15	Cis-1,4 (%)	97,0	96,6
	Trans-1,4 (%)	2,2	2,6
	1,2 (%)	0,8	0,8
	Contenido de gel (% peso)	5	0
	VSD	1,839	2,252

20 El polímero del experimento "C" arriba indicado es un elastómero particularmente bueno. Su viscosidad Mooney 212/10 minutos es de 60 ml. Este elastómero se muele muy fácilmente y tiene muy buenas propiedades de histéresis y extraordinaria resistencia a la abrasión, una vez vulcanizado en formas normales de banda de rodadura y armazón de cubiertas de neumáticos.

EJEMPLO 13

30 Para polimerizar 2,3-dimetil-butadieno-1,3 se utiliza un catalizador de tipo "oleoso", preparado por reflujo de 27,9 gramos (0,2 M) de  $AlCl_3$  anhidro, 8,5 gramos (0,066 M) de  $CoCl_2$



254388

anhidro y 1,35 gramos (0,05 M) de aluminio en polvo fino, en 250 ml de xileno. La polimerización se lleva a cabo a 52°C, utilizando el procedimiento de los ejemplos precedentes y los siguientes materiales:

5	<u>Material</u>	
	Benceno	16 gramos
	Tiofeno	0,2 ml
	Solución catalizador (indicada)	0,8 ml
	Buteno-1	52 gramos
10	2,3-dimetil-butadieno-1,3	12 gramos

Al cabo de unas 16 horas se obtiene, después de elaboración y secado, un buen rendimiento de un polímero pulverulento que se vuelve elastomérico al ser ligeramente calentado, y da evidentes signos de cristalinidad a la temperatura ambiente.

15 El polímero es soluble en disolventes hidrocarburados. Aun cuando el análisis de este polímero con rayos infrarrojos no es cualitativo ni cuantitativo, debido a la falta de compuestos y polímeros modelo con fines de calibración, el polímero da signos evidentes de poseer una estructura altamente ordenada. Debido a su naturaleza elastomérica al ser ligeramente  
20 calentado, se cree que su estructura es lineal, y de disposición 1,4 en su mayor parte.

#### EJEMPLO 14

En este experimento se prepara un catalizador a base  
25 de  $\text{NiCl}_2$  anhidro y  $\text{AlCl}_3$  anhidro. El compuesto de coordinación se prepara encerrando herméticamente 6,9 gramos de  $\text{AlCl}_3$ , 3,2 gramos de  $\text{NiCl}_2$  y 0,1 gramos de aluminio en polvo en un tubo de vidrio Pyrex, y caldeando el tubo y su contenido a 275-300°C, en un autoclave oscilante, durante 15 ho-  
30 ras. El contenido del tubo resulta ser un producto de fusión

264580



homogéneo que contiene níquel y aluminio en una relación molar aproximada de 1:2.

En una polimerización de butadieno llevada a cabo en una botella de bebida, de vidrio y secada al horno, se disuelven 1,3 gramos del catalizador sólido en 88 gramos de benceno seco, y después se agregan 8 gramos de butadieno de "especial pureza" (desechado con tamices moleculares 4 A). En 17 horas a 30°C, el contenido de la botella herméticamente cerrada (a presión de nitrógeno) se espesa apreciablemente. Una vez elaborado como en el ejemplo 1, se obtienen 4,3 gramos de polibutadieno de una estructura en la cual el 70% de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4, el 27,5% en trans-1,4 y el 2,5% en 1,2, dando un contenido total de 1,4 del 97,5%. El análisis con infrarrojos acusa haberse producido algo de fenilación.

En un experimento de repetición se agregan 0,2 ml de tiofeno. Se obtienen 4,4 gramos de un polibutadieno en el cual el 75% de las unidades de butadieno-1,3 están unidas en cis-1,4, el 23,5% en trans-1,4 y el 1,5% en 1,2. El análisis con infrarrojos indica un acusado descenso en la fenilación del polímero.

En otro experimento todavía, en el cual se ponen en reflujo bajo nitrógeno 6,9 gramos de  $AlCl_3$ , 3,5 gramos de  $NiCl_2$ , 0,8 gramos de aluminio en polvo y 150 ml de xileno seco, se forma una capa de "aceite". El "aceite" (1 ml), 88 gramos de benceno, 0,2 ml de tiofeno y 8 gramos de butadieno se combinan bajo nitrógeno seco y se agitan durante 22 horas a 30°C. Se obtiene un líquido muy viscoso de polibutadieno en total 1,4 que contiene tan sólo un 2% de estructura 1,2. El producto resulta útil en mezclas con caucho natural y en mezclas con

264586



SBR.

EJEMPLO 15

En este ejemplo, se produce un catalizador de cromo/  
aluminio mediante fusión de 4,2 gramos de  $\text{CrCl}_2$  y 9,1 gramos  
5 de  $\text{AlCl}_3$  en un tubo de vidrio herméticamente cerrado, a  $300^\circ\text{C}$ .  
durante 24 horas. El compuesto de coordinación resultante se  
convierte en solución de catalizador disolviendo 0,49 gramos  
del producto de fusión sólido en 87 gramos de benceno seco,  
y agregando luego 1 ml de tiofeno. A la solución resultante  
10 se agregan 3,9 gramos de butadieno seco, y la botella se cie-  
rra herméticamente con atmósfera de nitrógeno. En 24 horas a  
 $30^\circ\text{C}$  se obtienen 0,73 gramos de un polímero blando que tiene  
una estructura en la cual el 84% de las unidades de butadie-  
no están unidas en cis-1,4, el 14% en trans-1,4 y el 2,1% en  
15 1,2.

En repetidos experimentos con 0,25 ml y 0,5 ml de tio-  
feno, el contenido de cis-1,4 es de 78% y 82%, respectivamen-  
te.

EJEMPLO 16

20 De manera semejante, se ponen en fusión 4,4 gramos de  
 $\text{MnCl}_2$  y 9,3 gramos de  $\text{AlCl}_3$  (relación molar de Mn:Al igual  
a 1:2) durante 24 horas a  $300^\circ\text{C}$ . El compuesto de coordina-  
ción resultante se convierte en solución de catalizador di-  
solviendo 0,49 gramos del producto de fusión en 90,2 gramos  
25 de benceno y agregando luego 0,25 ml de tiofeno. A la solu-  
ción resultante se le agregan 4,1 gramos de butadieno y la  
mezcla se cierra herméticamente en una botella de bebida, con  
nitrógeno. En 18 horas a  $30^\circ\text{C}$  se obtienen 0,7 gramos de un  
polibutadieno glutinoso que tiene una estructura en la cual  
30 el 88% de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4,

264586



el 9% en trans-1,4 y el 3% en 1,2. Utilizando mayores niveles de tiofeno, los resultados son los siguientes:

	<u>E s t r u c t u r a</u>			
	<u>Tiofeno (ml)</u>	<u>% cis</u>	<u>% trans</u>	<u>% 1,2</u>
5	0,25	88	9	3
	0,50	90	7	3
	1,0	92	5	3

#### EJEMPLO 17

En este ejemplo, se funden a 300°C durante 24 horas 4,4  
 10 gramos de  $FeCl_2$  y 9,6 gramos de  $AlCl_3$  (relación molar de Fe:Al  
 igual a 1:2) 0,49 gramos del producto de fusión resultante se  
 disuelven en 91,7 gramos de benceno, y se agrega 1 ml de tio-  
 feno. A la solución de catalizador resultante se le incorporan  
 4,1 gramos de butadieno, y la mezcla resultante se pone en agi-  
 15 tación (con nitrógeno) durante unas 40 horas a 30°C. Se obtiene  
 una pequeña cantidad de un polibutadieno elástico y glutinoso  
 que tiene una estructura en la cual el 77% de las unidades de  
 butadieno están unidas en cis-1,4, el 19% en trans-1,4 y el 4%  
 en 1,2. Las concentraciones de tiofeno superiores dan lugar  
 20 a polímeros de mayor contenido en cis-1,4.

#### EJEMPLO 18

En este experimento, se ponen en fusión durante 24 horas  
 a 300-500°C, en un tubo de vidrio herméticamente cerrado, un  
 mol de dicloruro de platino anhidro y 2 moles de  $AlCl_3$  anhi-  
 25 dro. El compuesto de coordinación resultante se convierte en  
 solución de catalizador disolviendo 1 gramo del producto de  
 fusión en 38 gramos de butadieno seco, y agregando luego 1 ml  
 de tiofeno. A la solución resultante se le agregan 8 gramos  
 de butadieno, y la mezcla resultante se encierra herméticamen-

264586



te bajo nitrógeno y se pone en agitación durante 48 horas a 30°C. Después de elaboración como en el ejemplo 1 se obtienen 3 gramos de un polibutadieno sólido que tiene una estructura en la cual el 88,4% de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4, el 9,5% en trans-1,4 y el 2,1% en 1,2.

#### EJEMPLO 19

Se preparará un catalizador mediante un procedimiento de una sola etapa, según el cual 0,76 gramos de triyoduro de aluminio anhidro, 0,27 gramos de  $\text{CoCl}_2$  anhidro y 98 gramos de benceno seco se caldean con agitación a 50°C durante dos horas y media. La mezcla se deja enfriar y sedimentar, obteniéndose una capa superior transparente y de color pardo anaranjado. Esta última constituye la solución de catalizador de tres componentes, utilizada directamente en la polimerización del butadieno por combinación, bajo nitrógeno, en una botella de bebida lavada con corriente de nitrógeno, se 35 ml de la solución de capa superior indicada, 0,2 ml de tiofeno y 2,2 gramos de butadieno de "pureza especial". En 17 horas a 30°C se obtiene un polibutadieno blando y glutinoso en el cual el 77% de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4, el 7% en trans-1,4 y el 16% en 1,2. Aumentando el nivel de tiofeno a 0,5, y después a 1,0 ml, se obtienen polibutadienos de estructura cis-1,4 en más del 90%.

#### EJEMPLO 20

En este ejemplo, se utiliza  $\text{CoF}_2$  en la obtención de un excelente catalizador. El  $\text{CoF}_2$  anhidro se prepara por descomposición de un aducto de  $\text{CoF}_2 \text{NH}_4\text{F}$  a 300-400°C. Una mezcla del  $\text{CoF}_2$  anhidro y un exceso (esto es, más de 2 moles por mol de  $\text{CoF}_2$ ) de  $\text{AlCl}_3$  anhidro se combinan en benceno y caldean a 50°C durante toda la noche. Al día siguiente se ha obtenido

201586  
264586



una solución de color verde que al análisis da un contenido de 0,0203 mM Co/ml. La capa superior transparente que sobrenada da un análisis indicado aproximadamente por  $\text{CoAl}_{3,5}\text{Cl}_{11}$  sin traza alguna de fluor disuelto. Esto indica que la solución contiene un exceso de  $\text{AlCl}_3$  disuelto suficiente para formar una apreciable cantidad de  $\text{CoAl}_2\text{Cl}_8$ . El material transparente que sobrenada se utiliza para polimerizar butadieno combinando 80 ml de la solución de catalizador con 0,5 ml de tiofeno y 114 gramos de buteno-1. A la solución transparente resultante se le agregan de modo inmediato 30 gramos de butadieno, cerrándose herméticamente la botella. Al cabo de 16 horas a 30°C se obtiene un 100% de un polibutadieno sólido que tiene una VSD de 1,762; 0,56% de gel (el gel tiene un índice de hinchazón de 121, indicativo de una estructura altamente hinchada); y una estructura en la cual el 98% de las unidades de butadieno están unidas en cis-1,4, el 1,2% en trans-1,4 y el 0,8% en estructura 1,2.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 3 de Febrero de 1960, bajo el núm. 6.444, y 13 de Enero de 1961, bajo el núm. 82.489, 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 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento para formar un complejo catalítico de tres componentes, caracterizado por la combinación de:

26457680



- (a) uno o más compuestos anhidros de metal divalente de transición, siendo dicho metal divalente de transición aquél cuyo ion divalente existente en un estado de máxima multiplicidad en un campo ligando débil, no contiene más que un electrón en cualquiera de sus dos niveles orbitales penúltimos d de máxima energía, estando dicha solución exenta de materiales agregados en los cuales hay un grupo de hidrocarburo unido a un átomo metálico por un enlace ordinario de carbono con metal;
- (b) un trihaluro de aluminio anhidro en el cual al menos uno de los halógenos tiene un peso atómico superior a 19; y (c) uno o más materiales aceptores de protones, tales como el tiofeno, vinil-tiofeno, hidrocarburos aromáticos alquilados, y/o alquilaminas; y la consecución de combinaciones intermoleculares de las sustancias indicadas hasta formar un complejo de catalizador en el cual cada átomo de dicho metal divalente está coordinado con dos átomos de aluminio por medio de puentes de dichos átomos de halógeno de un peso atómico superior a 19.

2º. - Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la combinación intermolecular se efectúa en presencia de aluminio o magnesio metálicos.

3º. - Un procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que por cada mol de aluminio en dicho complejo de catalizador se agregan de 0,5 a 6 moles del material aceptor de protones.

4º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que los ingredientes se combinan en un medio hidrocarburado inerte, que contiene de preferencia al menos un 5% en peso de un hidrocarburo aromático.

5º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las

204586



reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el cobalto.

5 6º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el níquel.

7º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el cromo.

10 8º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el hierro.

9º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el manganeso.

15 10º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el paladio.

20 11º. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el metal divalente de transición es el platino.

25 12º. - Un procedimiento para polimerizar el butadieno-1,3 o sus derivados hidrocarburoados o copolimerizar mezclas de los mismos, caracterizado por el hecho de que se efectúa la polimerización con un complejo catalizador de tres componentes que comprende:

- (a) uno o más metales divalentes de transición, siendo dicho metal divalente de transición uno de aquellos cuyo ion divalente existente en estado de máxima multiplicidad en un campo ligado débil, no contiene más que un electrón en cualquiera de sus

264586



dos niveles orbitales penúltimos d de máxima energía, estando dicha solución exenta de materiales agregados en los cuales hay un grupo de hidrocarburo unido a un átomo metálico por un enlace ordinario de carbono con metal;

5

(b) 2 átomos de aluminio coordinados con cada átomo de dicho metal divalente de transición por medio de puentes de átomos de halógeno de un peso atómico superior a 19; y

10

(c) uno o más de los siguientes materiales aceptores de protones; un tiofeno, vinil-tiofeno, alquilaminas y/o un hidrocarburo aromático alquilado.

15

13<sup>a</sup>. - Un procedimiento conforme a la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa a una temperatura inferior a los 75<sup>o</sup>C.

20

14<sup>a</sup>. - Un procedimiento conforme a la reivindicación 12 ó 13, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa a una temperatura comprendida entre los límites de -30<sup>o</sup>C y +60<sup>o</sup>C.

25

15<sup>a</sup>. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por el hecho de que el monómero es el butadieno-1,3.

16<sup>a</sup>. - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por el hecho de que el monómero es el isopreno.

17<sup>a</sup>. - Un procedimiento para formar un complejo catalítico de tres componentes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-



264586

presentado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 MAY. 1961

P. A.

*Antonio de los Angeles*  
C. A. L. L. E.

264586

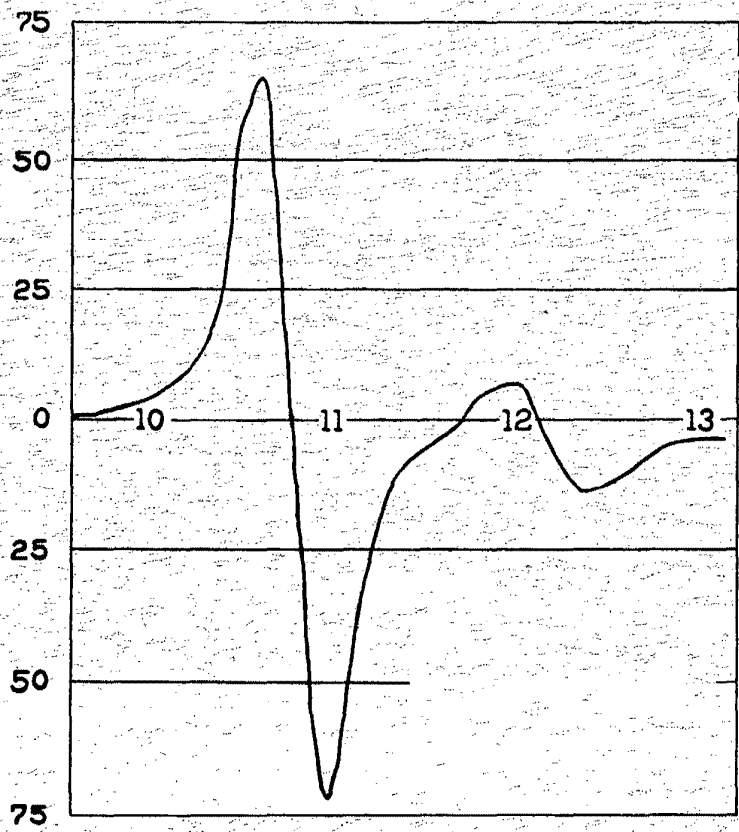


FIG. 1

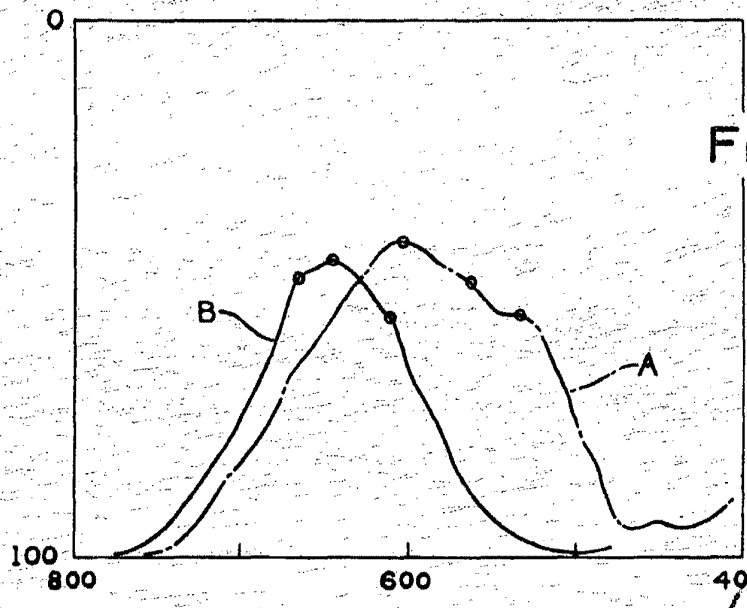


FIG. 2

*Goodrich*  
Goodrich-Gulf Chemicals, Inc.  
The Firm

SPAIN

ESCALA VARIABLE GOODRICH-GULF CHEMICALS, INC

II/11/57

264586

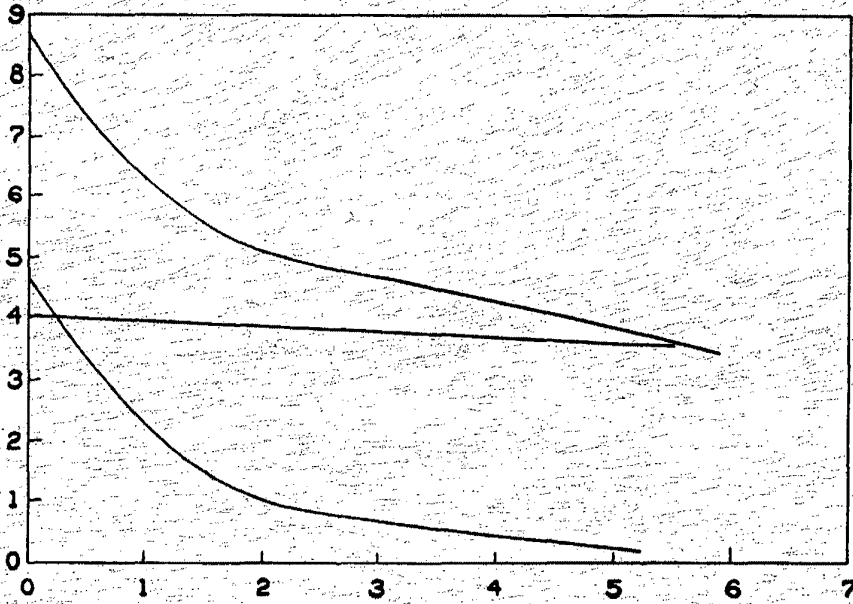


FIG. 3

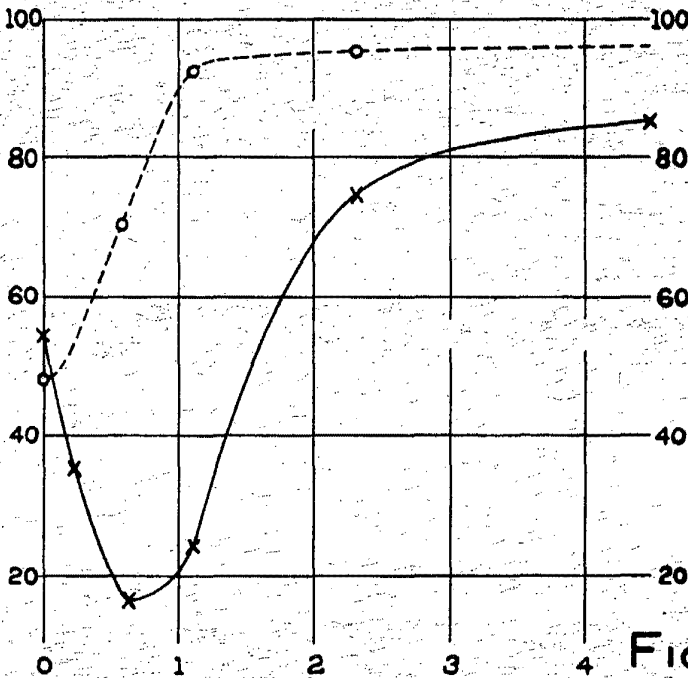


FIG. 4

*Goodrich*  
A Division of Goodrich  
Chemical Company