

26-1111-101

P.-21.029
Case 5731, Darcy et al



266508

266508

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 12 de Abril de 1961, con el número 266.508

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS DE HIDROCARBUROS OLEFINICOS".

El presente invento se refiere a la polimerización de hidrocarburos olefinicos. Se refiere, en particular a la copolimerización iónica de isobutileno con hidrocarburos poliolefinicos, formando copolímeros de los mismos.

5

Es sabido que pueden obtenerse copolímeros de peso molecular elevado de isobutileno e isopreno mediante la copolimerización de estos monómeros en solución en un diluyente inerte a temperaturas muy bajas, esto es, de, aproximadamente, -100° C, con el auxilio de catalizadores de Friedel Crafts. Estos copolímeros, conocidos más frecuen

10



266508

temente como butil-cauchos, pueden vulcanizarse y se caracterizan por su escasa insaturación y elevada impermeabilidad a los gases. Han alcanzado una amplia aceptación comercial; en particular para la fabricación de cubiertas que conserven el aire para neumáticos de automóviles.

Recientemente, se han desarrollado nuevos procedimientos para la polimerización de alfa-olefinas en disolución en diluyentes inertes, como el pentano y hexano, utilizando catalizadores especialmente preparados. Estos catalizadores se designan ordinariamente como catalizadores estereoespecíficos y pueden definirse, en líneas generales, como que son complejos formados mezclando compuestos de metales pesados reducibles con agentes reductores organometálicos. Los metales pesados más frecuentemente utilizados son los de los grupos IVB, VB, y VIB de la Tabla Periódica, como, por ejemplo, titanio, vanadio y cromo. Son compuestos típicos de metales pesados reducibles los halogenuros, oxihalogenuros, alcóxidos, acetatos, etc., de titanio, vanadio y cromo. Los agentes reductores organometálicos más frecuentemente utilizados son los compuestos de los metales del grupo IIIA de la Tabla Periódica, siendo preferido el aluminio. Son ejemplos de dichos agentes reductores los trialcóhilos, dialcoholmonohalogenuros, monoalcoholdihalogenuros, hidruros, etc., de aluminio, galio, indio y talio.

Para estas reacciones de polimerización, se hallan presentes invariablemente como medios disolventes diluyentes inertes, como el pentano, hexano, heptano y benceno, y se han empleado en cantidades generalmente mayores del 200% en peso y que normalmente varían de 300-900% o más en peso, con respecto al peso total de los productos reaccionantes monó-



266508

meros.

5 Cuando se realizaron ensayos de copolimerización de isobutileno con hidrocarburos poliolefinicos en estos sistemas, se encontró no sólo que los rendimientos fueron bajos, sino que no pudieron obtenerse copolímeros. En otras palabras, se encontró que la mayor parte del producto polímero obtenido estaba formado principalmente por homopolímeros del hidrocarburo poliolefinico, quedando el isobutileno esencialmente sin reaccionar.

10 El objeto principal de este invento es proporcionar un procedimiento para obtener rendimientos elevados de copolímeros de isobutileno con hidrocarburos poliolefinicos.

15 Otro de los objetos es preparar copolímeros tipo caucho, vulcanizables, de peso molecular elevado, de isobutileno, con hidrocarburos poliolefinicos, utilizando un catalizador de polimerización, formando mezclando un compuesto reducible de metal pesado con un agente reductor organometálico.

20 Estos y otros objetos del presente invento se lograrán mediante un procedimiento que comprende poner en contacto 75,0-99,9 partes en peso de isobutileno con 0,1-25,0 partes en peso de un hidrocarburo poliolefinico, en presencia de un catalizador formado mezclando un compuesto reducible de un metal pesado de los grupos IVB, VB y VIB de la Tabla Periódica con un compuesto reductor organometálico de un metal del grupo IIIA de la Tabla Periódica, siendo la relación molar de dicho compuesto reductor organometálico al citado compuesto reducible de metal pesado menor de 25 1,3, a una temperatura inferior a 0°C, en presencia de me- 30

266508



nos de 200 partes en peso de diluyente inerte de la reacción por 100 partes en peso de hidrocarburo polimerizables.

5 Para llevar a cabo la copolimerización de isobutileno con el hidrocarburo poliolefínico, es conveniente mezclar previamente los monómeros reaccionantes y preformar el catalizador antes de poner en contacto los monómeros con el catalizador. Por otra parte, el catalizador puede formarse en el seno de los productos reaccionantes líquidos por adición de los componentes del catalizador individualmente a los productos reaccionantes, en ausencia de diluyente. Cuando la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un diluyente, puede ser más conveniente preformar el catalizador en parte o en todo el diluyente antes de ponerlo en contacto con los monómeros.

15 El empleo de un diluyente lleva consigo la necesidad previa de que la cantidad de diluyente esté limitada a menos de 200 partes en peso por 100 partes en peso de hidrocarburos reaccionantes. De preferencia, el empleo de diluyente debe limitarse a menos de 100 partes en peso por 100 partes en peso de productos reaccionantes, ya que el rendimiento en el copolímero disminuye al aumentar las relaciones de disolvente a monómero.

25 Aunque pueden producirse polímeros de utilidad copolimerizando el isobutileno con cualquier hidrocarburo poliolefínico, es conveniente que la poliolefina sea una diolefina conjugada que posea un grupo vinilideno en su estructura molecular. Los copolímeros más útiles se obtendrán con las diolefinas conjugadas que contengan 4 átomos de carbono en la cadena no saturada. Son ejemplos
30 ilustrativos de los monómeros diolefínicos más apropiados



el butadieno-1,3, pentadieno-1,3, 2-metilbutadieno-1,3, 2,3-dimetilbutadieno-1,3 y hexadieno-1,3. Los compuestos preferidos son el 2-metilbutadieno-1,3 y el butadieno-1,3. Se prefiere el empleo de menos de 25,0 partes en peso de poliolefina por cada 100 partes en peso de monómeros totales, ya que la velocidad de reacción disminuye al aumentar las cantidades de poliolefina.

Según se indicó, el catalizador puede prepararse mezclando un compuesto reducible de un metal pesado de los grupos IVB, VB y VIB de la Tabla Periódica con un compuesto reductor organo-metálico de un metal del grupo IIIA de la Tabla Periódica. Son compuestos metálicos típicos reducibles los halogenuros, oxihalogenuros, alcoóxidos, acetatos de titanio, vanadio y cromo. Pueden obtenerse excelentes resultados con tetracloruro de titanio. Son ejemplos de compuestos organo-metálicos reductores los trialcoholos, alcohol-halogenuros e hidruros de aluminio, galio, indio y talio. Se prefieren, en general, los aluminioalcoholos, obteniéndose excelentes resultados con los compuestos menos costosos, como el aluminio-triisobutilo y aluminio-trietilo. La cantidad de catalizador utilizada no es crítica, pero afecta a la velocidad de reacción y al peso molecular del polímero resultante. La velocidad de reacción aumenta y el peso molecular disminuye al aumentar la cantidad de catalizador. Así, la cantidad de catalizador empleada estará influenciada por las condiciones que se deseen para la reacción y las propiedades del producto polímero deseado.

Aunque la cantidad de catalizador utilizada no es crítica, su composición tiene alguna importancia. Así,

26 65 08



al preparar el catalizador, es importante mantener la relación molar de compuesto reductor organo-metálico a compuesto reducible de metal pesado en un valor inferior a 1,3 y, de preferencia, por debajo de 1,0, ya que los rendimientos en copolímero empiezan a descender bastante marcadamente al aumentar la relación de 1,0 a 1,3

La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción afecta al peso molecular de los polímeros obtenidos. Así, cuando la temperatura de reacción se mantiene por debajo de 0°C y, de preferencia, por debajo de -15°C, aproximadamente, se obtienen polímeros sólidos de peso molecular elevado. Cuando las temperaturas de reacción ascienden por encima de -15°C, aproximadamente, y en especial por encima de 0°C, el peso molecular de los polímeros recuperados desciende. Debe esperarse la formación de polímeros líquidos a temperaturas de reacción por encima de 25°C, aproximadamente.

Los ejemplos siguientes servirán para aclarar el invento de modo más completo.

20

EJEMPLO I

Polimerización de isobutileno con isopreno en presencia de grandes cantidades de disolvente

En tres frascos de polimerización de 200 g., previamente evacuados con nitrógeno y provistos de cierre, se agregaron 40,0 cc. de benceno seco, 2,5 milimoles de aluminio tri-isobutileno puro y 2,5 milimoles de tetracloruro de titanio puro. El contenido se dejó estar a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual se hizo una nueva adición de 90 cc. de benceno anhidro a cada frasco. Se agregaron a los frascos diversas cantidades de isobutile-



no e isopreno y se dejó que tuviera lugar la polimerización a 5°C y 50°C, durante 60 horas. Se mezclaron entonces con el contenido de cada frasco 40 cc de etanol, que contenía 0,5% en peso de fenil-beta-naftilamina

- 5 (PBNA) disuelto para detener la polimerización y precipitar el polímero. Cada una de las mezclas se calentó a ebullición para extraer y destruir el resto de catalizador. Se repitió el tratamiento con solución de alcohol-PBNA para asegurar la recuperación de un polímero puro,
- 10 que contenía una pequeña cantidad de antioxidante PBNA. El polímero obtenido de cada frasco se secó, a continuación, completamente y se sometió al análisis infrarrojo para determinar su composición. Los resultados se resumen en la tabla I.

15

TABLA I

Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Disolvente (benceno)-c.c.	130	130	130
Aluminio-tri-isobutilo - milimoles	2.5	2.5	2.5
Tetracloruro de titanio - milimoles	2.5	2.5	2.5
20 Isobutileno - c.c.	22.5	12.5	6.0
Isopreno - c.c.	2.5	12.5	18.0
Temp. polimerización - ° C	5	50	5
Tiempo polimerización - horas	60	60	60
Rendimiento - gramos	1.1	7.3	10.2
25 Rendimiento - % peso de monómeros	7.0	43.0	64.2
% peso isopreno en polímero	99.5	99.5	100
% peso isobutileno en polímero.	0.5	0.5	0

- 30 El análisis en el infrarrojo indicó que los polímeros eran todos esencialmente homopoli-isoprenos con trazas de isobutileno que se presenta en la estructura

266508



polímera de las muestras 1 y 2. Estos resultados indican que no se obtienen copolímeros cuando el isobutileno e isopreno se copolimerizan para relaciones elevadas de disolvente a monómero.

5 Se llevó a cabo una nueva serie de cuatro polymerizaciones para comprobar los resultados anteriores y ensayar el efecto con relaciones inferiores de disolvente a monómero. Los resultados se resumen en la tabla II.

TABLA II

10	Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Disolvente (pentano) - c.c.	30	60	75	135
	Aluminio-tri-isobutilo - milimoles	2.5	2.5	2.5	2.5
	Tetracloruro de titanio - milimoles	2.5	2.5	2.5	2.5
	Isobutileno - c.c.	7.5	7.5	7.5	7.5
15	Isopreno - c.c.	7.5	7.5	7.5	7.5
	Temperatura de polimerización - °C	13	13	13	13
	Tiempo de polimerización - horas	16	16	16	16
	Rendimiento - gramos	4.85	4.4	2.7	2.0
	Rendimiento - % peso de monómeros	49.5	45.0	27.5	20.4
20	% peso isopreno en polímero	99	100	98	98

Estos resultados indican que para relaciones de disolvente a monómero tan reducidas como 2,0, se forma solamente homopoli-isopreno y, que el isobutileno-monómero queda esencialmente sin reaccionar.

25

EJEMPLO II

Copolimerización de isobutileno con isopreno en ausencia de disolvente

30 A una serie de 8 frascos de polimerización de 200 g. secos y cerrados, se le añadieron por medio de una jeringa diversas cantidades de tetracloruro de titanio y



tri-isobutil-aluminio. Los frascos se enfriaron a -75°C y se añadieron a cada frasco 40,0 cc. de isobutileno, que contenía 3,00% de volumen de isopreno disuelto. Se dejó que la polimerización tuviera lugar a -75°C durante 40 horas. El producto polímero de cada frasco se purificó y se recuperó con solución etanol-PNBA, según se describió en el ejemplo I.

Los resultados se resumen en la tabla III.

TABLA III

Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
TiCl ₄ - milimoles	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Al(isobutilo) ₃ - milimoles	3.0	3.0	2.6	2.6	1.5	1.5	1.3	1.3
Rendimiento en polímero - gramos	23.4	20.9	22.1	22.2	21.2	21.0	21.9	19.8
Rendimiento - % peso de monómeros	93.9	83.9	88.7	89.1	85.2	84.3	88.0	79.5

Muestras de los polímeros obtenidos en los frascos 5, 7 y 8 se trataron de acuerdo con la receta en la tabla IV. En cada una de las muestras se determinaron la resistencia a la tracción, módulo, alargamiento y otros ensayos. Estos resultados se resumen en la tabla V.

TABLA IV

	<u>Partes en peso de polímero</u>
Polímero	100
Negro de humo	50
Oxido de cinc	5
Acido esteárido	3
Disulfuro de benzotiazilo	0,5
Disulfuro de tetrametil-tiuram	1
Azufre	2

TABLA V

<u>Temperatura de vulcanización</u>	153 $^{\circ}\text{C}$
-------------------------------------	------------------------

2665



	<u>Frasco 5</u>	<u>Frasco 7</u>	<u>Frasco 8</u>
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)			
	10 minutos curado	-	70,5
	12,5 minutos curado	93,5	-
5	20 minutos curado	-	116,4
	25 minutos curado	81,8	-
	40 minutos curado	-	126,3
	50 minutos curado	110,9	-
	80 minutos curado	-	112,8
10	Módulo de 300% alargamiento (kg/cm ²)		
	10 minutos curado	-	26,4
	12,5 minutos curado	25,2	-
	20 minutos curado	-	41,7
	25 minutos curado	38,7	-
15	40 minutos curado	-	61,2
	50 minutos curado	54,6	-
	80 minutos curado	-	77,0
Alargamiento de rotura (%)			
	10 minutos curado	-	610
20	12,5 minutos curado	810	-
	20 minutos curado	-	645
	25 minutos curado	558	-
	40 minutos curado	-	532
	50 minutos curado	550	-
25	80 minutos curado	-	410
	Histéresis torsión (log.dec.a 66°C)	-	0,36
	Volúmen hinch. (40 min. curado, en iso-octano durante 24 horas a 25°C)	-	137,1
	Viscosidad intrínseca del polímero bruto (tolueno)	-	1,3
30	Peso molecular del material bruto (Flory)	-	380.000



256508

Los resultados anteriores indican que se obtienen verdaderos copolímeros de isobutileno con isopreno, de peso molecular elevado, en ausencia de disolvente durante el proceso de polimerización y que estos copolímeros pueden tratarse y curarse dando vulcanizados tipo caucho que poseen interesantes propiedades físicas. El elevado rendimiento de polímero indica que el isobutileno se polimeriza, ya que no se introdujo suficiente isopreno para dar estos rendimientos. La elevada resistencia a la tracción y el aumento del módulo con el tiempo de vulcanización indican que el isopreno se polimerizó en la estructura molecular del polímero, ya que el poli-isobutileno no es vulcanizable con azufre.

EJEMPLO III

Copolimerización de isobutileno con isopreno en ausencia de disolvente

Se repitió la polimerización del ejemplo II utilizando una solución al 10% de isopreno en isobutileno. Los resultados se resumen en la tabla VI

TABLA VI

Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
TiCl ₄ (milimoles)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Al(isobutil) ₃ (milimoles)	2.0	2.0	1.8	1.8	1.6	1.6	1.4	1.4	1.2	1.2
Rendimiento de polímero (gramos)	12.0	12.0	16.7	16.0	15.4	15.7	17.7	17.4	20.2	18.3
Rendimiento-% peso de monómeros	48.0	48.0	66.8	64.0	61.7	62.8	70.8	69.6	80.8	73.2
Resistencia a										



la tracción - - - - - 96,0 - - - -
 kg/cm² (40 mi-
 nutos curado
 153° C

5 Estos resultados indican que se obtienen buenos rendimientos de copolímeros en ausencia de disolvente cuando se emplean proporciones superiores de diolefina.

EJEMPLO IV

Copolimerización de isobutileno con butadieno

10 21 frascos de polimerización de 200 g se cargaron con 40, 0 cc. de soluciones de 5, 10 y 20 volúmenes por ciento de butadieno-1,3 en isobutileno y diversas proporciones de tetracloruro de titanio y aluminio tri-isobutilo, como componentes del catalizador. Los componentes del
 15 catalizador se añadieron en los frascos a temperatura ambiente, en presencia de unos 5 cc de pentano. Los frascos se enfriaron a -75° C y se añadieron, a continuación, los monómeros, previamente enfriados, a -20°C. Se dejó que
 20 tuvieran lugar las polimerizaciones a -75°C durante 16 horas. El producto polímero de cada frasco se purificó y se recuperó con solución de etanol-PBNA, según se describió en el ejemplo I. En cada muestra, se determinó el rendimiento, tanto por ciento de no saturación y viscosidad intrínseca.

25 Los resultados se resumen en la tabla VII.

TABLA VII

Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
TiCl ₄ -milimoles (1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Al(isobutilo) - mili- 30 moles (2)	0.66	0.99	1.32	1.65	1.98	2.31	2.64

266508



Relación (2)/ ³ (1)		0.33	0.50	0.66	0.83	0.99	1.16	1.32
<u>% en volumen butadieno-1,3 en monómeros</u>		<u>Rendimiento - gramos</u>						
5	5%	22.0	21.9	22.2	21.9	16.6	2.7	0.9
	10%	19.4	17.5	21.0	13.9	1.5	0.7	-
	20%	12.5	11.4	11.8	6.9	0.9	0.6	-
		<u>Moles % insaturación</u>						
10	5%	2.6	2.3	2.3	1.9	1.1	-	-
	10%	3.1	3.3	3.5	2.0	-	1.2	-
	20%	3.4	3.2	3.2	2.3	-	-	-
		<u>Viscosidad intrínseca tolueno</u>						
15	5%	1.4	1.4	1.5	1.4	0.86	-	-
	10%	1.2	1.1	1.2	1.1	-	0.90	-
	15%	0.91	0.91	0.86	0.95	-	-	-

Todos los polímeros en los que se determinaron las viscosidades intrínsecas fueron completamente o casi completamente solubles en tolueno.

20 Estos resultados indican que los mejores rendimientos de polímeros se obtendrán con relaciones aluminio-triisobutilo/tetracloruro de titanio por debajo de 1,0, aproximadamente, dependiendo de la concentración de diolefina en la mezcla monómera.

25 Los polímeros obtenidos de los frascos 1, 2, 3 y 4 de la serie, en los que se hallaba presente en la mezcla monómera un 20% en volumen de butadieno-1,3, se trataron de acuerdo con la receta indicada en la tabla IV y se vulcanizaron a 153° C. Los vulcanizados se ensayaron para determinar su resistencia a la tracción, tanto por ciento de alar-

30

266508



gamiento a la rotura y módulos.

Los resultados se resumen en la tabla VIII.

TABLA VIII

5	Frasco	Tiempo curado minutos a 153° C	Módulo -kg/cm ² para Resistencia Alargamiento de				Resisten cia trac. kg/cm ² .	Alargamien to de rotura %
			100%	200%	300%	400%		
	1	20	13,4	22,9	34,5	52,0	125,2	720
		40	15,8	26,0	45,7	69,6	138,9	650
		80	19,0	34,5	58,0	88,0	138,9	560
10	2	20	12,0	16,9	27,8	41,5	113,9	725
		40	13,7	23,9	39,4	59,8	133,6	680
		80	16,9	27,8	49,0	76,6	132,9	590
	3	20	13,7	21,8	37,8	55,9	137,1	715
		40	16,9	30,9	51,7	78,0	146,9	620
		80	17,9	35,2	59,8	88,3	147,6	580
15	4	20	8,8	13,0	18,3	31,6	124,8	830
		40	11,6	17,9	28,8	45,7	88,0*	560
		80	13,7	22,9	38,7	61,2	138,9	660

*Muestra defectuosa.

20

Estos resultados indican que se obtienen copolímeros de isobutileno con butadieno-1,3 y que estos copolímeros pueden vulcanizarse dando productos que tienen interesantes propiedades físicas.

EJEMPLO V

25

Copolimerización de isobutileno con isopreno en presencia de diversas cantidades de disolvente

45 frascos de polimerización de 200 g se cargaron con 40,0 cc. de isobutileno que contenía 3% en volumen de isopreno disuelto. se utilizaron diferentes relaciones disolvente/monómero y aluminio-tri-isobutilo/tetracloruro de

30



266508

titanio. Las polimerizaciones se realizaron a -75°C durante 20 horas, en tres series de 15 frascos cada una. En la serie "A", los frascos se secaron en una estufa eléctrica a 120°C , se lavaron con nitrógeno estando aún calientes, se cerraron herméticamente, se enfriaron y se comprimieron con nitrógeno antes de la adición del catalizador y componentes monómeros. En la serie "B", los frascos no se lavaron ni comprimieron con nitrógeno sino que simplemente se cerraron herméticamente mientras estaban aún calientes, después de apartarlos de la estufa eléctrica de desecación. En la serie "C", los frascos se secaron en una estufa de vapor a 75°C y no se lavaron ni comprimieron con nitrógeno sino que, simplemente, se cerraron herméticamente estando aún calientes como en la serie "B". El objeto de estos diversos tratamientos de los frascos fué determinar si trazas de humedad y la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno tenía algún efecto sobre las polimerizaciones posteriores.

Se repitieron las polimerizaciones utilizando soluciones al 5% y 10% en volúmen de isopreno en isobutileno. El producto polímero de cada frasco se purificó y recuperó según se describió en el ejemplo I. Los productos polímeros obtenidos a partir de varias polimerizaciones de la serie "A" se sometieron al análisis infrarrojo para determinar el % en peso de isopreno en sus estructuras moleculares.

Los resultados se resumen en la tabla IX.

TABLA IX

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Fresco															
Disolvente-pentano c.c.	-	5	10	20	40	-	5	10	20	40	-	5	10	20	40
TiCl ₄ -milimoles (l)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Al (isobutilo) ₃ -milimoles (2)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2	2	2	2	2	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
Relación disolvente/monómero	0	0.1	0.25	0.5	1.0	0	0.1	0.25	0.5	1.0	0	0.1	0.25	0.5	1.0
Relación (2)/(1)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
<u>3% isopreno</u>															
Serie "A"-rendimiento gramos	17.8	19.9	10.4	11.9	15.8	4.1	4.6	1.4	1.0	2.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Serie "A"-% peso isopreno en polímero	2.5	-	-	2.1	2.0	2.8	-	-	2.7	2.9	3.1	-	-	-	-
Serie "B"-rendimiento-gramos	18.2	18.3	10.4	11.9	8.3	13.2	1.0	0.6	1.0	1.2	5.5	3.7	0.2	0.2	0.2
Serie "C"-rendimiento-gramos	14.5	17.9	19.0	17.5	10.6	19.2	2.7	1.2	2.0	0.2	10.1	0.2	0.2	0.2	0.2
<u>5% isopreno</u>															
Serie "A" rendimiento-gramos	16.8	15.3	9.1	8.2	11.5	8.4	11.8	3.6	1.8	1.5	1.1	0.6	0.4	1.5	0.2
Serie "A"-% peso isopreno en polímero	4.0	-	-	3.6	4.2	4.4	-	4.3	-	4.2	3.5	-	-	-	-
Serie "B"-rendimiento-gramos	20.5	20.8	21.10	12.7	15.3	21.1	6.1	2.7	7.3	0.2	5.3	0.2	0.2	0.2	0.2
Serie "C"-rendimiento-gramos	12.6	11.6	-	15.4	5.9	12.4	-	6.0	0.6	3.2	15.9	0.2	0.2	0.2	0.2

260508



TABLA IX(continuación)

Frasco	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
<u>10% isopreno</u>															
Serie "A"-rendimiento-gramos	17.8	19.9	10.4	11.9	15.8	4.1	4.6	1.4	1.0	2.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Serie "A"-% peso isopreno en polímero	7.6	-	-	7.9	8.0	-	-	-	7.9	7.8	0.11	-	-	-	-
Serie "B"-rendimiento-gramos	18.2	18.3	10.4	11.9	8.3	13.2	1.0	0.6	1.0	1.2	5.5	3.7	0.2	0.2	0.2
Serie "C"-rendimiento-gramos	14.5	17.9	19.0	17.5	10.6	19.2	2.7	1.22	0	0.2	10.1	0.2	0.2	0.2	0.2

26 65 08





266508

Estos resultados indican que se obtienen rendimientos máximos de copolímeros cuando la relación de disolvente a monómero se halla por debajo de 1,0, aproximadamente. Indican, asimismo, que, cuando se emplean concentraciones superiores de diolefinas, se obtienen los mejores rendimientos en ausencia de disolvente. Indican además que la relación molar de aluminio a titanio debe mantenerse por debajo de 1,3 y, de preferencia, por debajo de 1,0. Trazas de humedad y pequeñas cantidades de oxígeno no tienen aparentemente ningún efecto perjudicial sobre la reacción de polimerización.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Canada, el 3 de Junio de 1960, bajo el número 800.341, 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 que comprende poner en contacto 75 a 99,9 partes en peso de isobutileno con 0,1 a 25 partes en peso de un compuesto de hidrocarburo poliolefínico en presencia de un catalizador formado mezclando un compuesto metálico reducible de un metal pesado de los



5 grupos IVB, VB y VIB de la Tabla Periódica con un compuesto reductor organometálico basado en un metal del grupo IIIA de la Tabla Periódica, siendo menor de 1,3 la relación molar de dicho compuesto reductor organometálico a dicho compuesto de metal pesado reducible, a una temperatura menor de 0,° C, en presencia de menos de 200 partes en peso de diluyente de reacción inerte por 100 partes en peso de hidrocarburos polimerizables.

10 2º.- El procedimiento del punto 5º., en el cual el diluyente de reacción inerte está presente en cantidades menores de 100 partes en peso por 100 partes en peso de hidrocarburos polimerizables.

15 3º.- El procedimiento del punto 1º., en el cual no hay presente durante la polimerización diluyente de reacción inerte.

4º.- El procedimiento del punto 2º., en el cual la temperatura de polimerización es menor de -15° C.

20 5º.- El procedimiento del punto 2º., en el cual la relación molar del compuesto reductor organometálico al compuesto metálico pesado reducible es menor de 1.

6º.- El procedimiento de los puntos 3º, 4º y 5º, en el cual el compuesto reductor organometálico es un aluminio alcohilo y el compuesto de metal pesado reducible es un haluro de titanio.

25 7º.- Un procedimiento que comprende poner en contacto 75 a 99 partes en peso de isobutileno con 0,1 a 25 partes en peso de un compuesto de hidrocarburo diolefínico conjugado que contiene cuatro átomos de carbono en la cadena insaturada en presencia de un catalizador formado por mezcla de un compuesto reducible de un metal pe-
30



sado, a una temperatura menor de 0° C, en presencia de menos de 200 partes en peso de diluyente de reacción inerte por 100 partes en peso de hidrocarburos polimerizables.

5 8°.- El procedimiento del punto 7°, en el cual el diluyente de reacción inerte está presente en cantidades menores de 100 partes en peso por 100 partes en peso de hidrocarburos polimerizables.

10 9°.- El procedimiento del punto 7°, en el cual no hay presente durante la polimerización diluyente de reacción inerte.

10°.- El procedimiento del punto 8°, en el cual la relación molar del compuesto reductor órgano metálico al compuesto reducible de metal pesado es menor de 1.

15 11°.- El procedimiento del punto 8°, en el cual la temperatura de polimerización es menor de -15° C.

20 12°.- El procedimiento de los puntos 9°, 10° y 11°, en el cual el compuesto reductor órgano metálico es un aluminio alcoholo y el compuesto reducible de metal pesado es un haluro de titanio.

25 13°.- Un procedimiento que comprende poner en contacto 75 a 99 partes en peso de isobutileno con 0,1 a 25 partes en peso de un compuesto de hidrocarburo diolefínico conjugado que contiene cuatro átomos de carbono en la cadena insaturada en presencia de un catalizador formado mezclando un tetracloruro de titanio con un aluminio triisobutilo, siendo menor de 1 la relación molar de dicho aluminio triisobutilo a dicho tetracloruro de titanio, a una temperatura menor de 15° C, en presencia de menos
30 de 100 partes en peso de diluyente de reacción inerte por 100 partes en peso de hidrocarburos polimerizables.

266508



14º.- El procedimiento del punto 13º, en el cual el compuesto de hidrocarburo diolefínico conjugado es 2-metil butadieno-1,3.

5 15º.- El procedimiento del punto 13º., en el cual el compuesto de hidrocarburo diolefínico conjugado es butadieno-1,3.

16º.- El procedimiento de los puntos 14º y 15º, en el cual no está presente durante la polimerización diluyente de reacción.

10 17º.- Un procedimiento para la polimerización de compuestos de hidrocarburos olefinicos.

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

15 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUN 1931

P. A.



MB/.