

P.- 21.510

26 95 43

A 57846
Case 9787 MB (AMS)



26 95 43

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 3 de Agosto de 1.961, con el Núm. 269.543

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR 1,3-BUTADIENO"

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno con el fin de obtener un polímero cauchoide. En un aspecto, el invento se refiere a un procedimiento para producir cis-1,4-polibutadieno y a un nuevo sistema catalítico para el mismo.

5

Se han propuesto numerosos métodos para la polimerización de 1,3-butadieno, incluyendo la polimerización en emulsión, polimerización catalizada por metal alcalino, y polimerización catalizada por alfa. En la polimerización en emulsión de butadieno, se obtiene un polímero que tiene

10

26 95 4 3



desde, aproximadamente, 60 a, aproximadamente, 80 por
ciento de adición 1,4-trans, desde, aproximadamente, 5
a, aproximadamente, 20 por ciento de adición 1,4-cis y
desde 15 a, aproximadamente, 20 por ciento de adición
5 1,2. Se ha encontrado que el polibutadieno catalizado
por sodio contiene desde, aproximadamente, 60 a, apro-
ximadamente, 75 por ciento de adición 1,2, siendo el res-
to adición 1,4 trans y cis. La utilización de potasio y
otros metales alcalinos como catalizadores puede hacer
10 que estas últimas relaciones varíen algo. Un polibuta-
dieno producido por una polimerización catalizada por al-
fina tiene desde, aproximadamente, 65 a, aproximadamente,
75 por ciento de adición 1,4-trans, desde aproximadamente,
5 a, aproximadamente, 10 por ciento de adición 1,4 cis,
15 y desde 20 a , aproximadamente, 25 por ciento de adición
1,2. Hasta hace bastante poco tiempo, parece que no se
había producido polímero de butadieno que contuviera más
de aproximadamente 50 por ciento de configuración 1,4 cis.
Recientemente, se ha descubierto que puede producirse un
20 polibutadieno que contenga un porcentaje muy elevado de
adición 1,4 cis, utilizando un catalizador que comprende
ciertos órgano-metales y tetrayoduro de titanio. Desde
luego, este fué un descubrimiento sorprendente, si se tie-
re en cuenta que los catalizadores que contienen otros
25 haluros de titanio son inefectivos para producir un poli-
butadieno que contenga un elevado porcentaje de insatura-
ción cis. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador que
contiene un trialcoholaluminio y tetracloruro de titanio,
el producto tiene un contenido cis que, generalmente, es-
30 tá comprendido entre 60 y 70 por ciento y contiene una

26 95 4 3



cantidad sustancial de gel. Usando un catalizador que
contenga un trialcoholaluminio y tetrayoduro de titanio,
es posible obtener un polibutadieno libre de gel, que
contiene 95 por ciento y más de adición 1,4 cis. El te-
5 trayoduro de titanio es un material sólido, que es inso-
luble en el diluyente normalmente empleado en la poli-
merización. Como resultado de esta insolubilidad, el te-
trayoduro de titanio es algo inconveniente para su carga
en el reactor de polimerización. Además, el tetrayoduro
10 de titanio es un material costoso, en comparación con
haluros metálicos. De acuerdo con el presente invento,
se proporciona un procedimiento para preparar un polibu-
tadieno de elevado contenido en 1,4 cis, que no está su-
jeto a los inconvenientes del catalizador de de tetrayo-
15 duro de titanio y compuesto organometálico.

El presente invento se refiere a un procedimiento
para producir un polibutadieno en el que un elevado por-
centaje, por ej. desde 85 a 95 por ciento y más, del po-
límero, está formado por adición 1,4 cis del butadieno.

20 Dicho en términos generales, el procedimiento de este in-
vento comprende la operación de poner en contacto 1,3-bu-
tadieno con un catalizador. De un modo general, el cata-
lizador puede definirse como comprendiendo (a) un compues-
to que tiene la fórmula R_nM , donde R es alcoholo, cicloal-
25 cohilo, arilo, aralcoholo, o alcarilo, M es aluminio, ga-
lio, indio o talio, y n es un número entero igual a la va-
lencia del metal M. (b) un haluro de titanio que tiene la
fórmula TiX_4 , donde X es yodo, cloro o bromo, y (c) un ha-
luro metálico que tiene la fórmula $M''X'_m$, donde M'' es
30 un metal distinto del titanio, X' es yodo, cloro o bromo,



26 95 4 3

y n es un entero igual a la valencia del metal M''' , siendo uno de los haluros y solo uno, un yoduro.

Más específicamente, el catalizador se selecciona del grupo constituido por (1) un catalizador que comprende un compuesto órgano-metálico, un tetracloruro o tetrabromuro de titanio, y una orgánica. (2) un catalizador que comprende un compuesto organometálico, tetrayoduro de titanio, y un cloruro o bromuro inorgánico. Una realización del invento, el procedimiento comprende la operación de poner en contacto 1,3-butadieno con una composición de catalizador seleccionada del grupo constituido por (1) un catalizador que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula R_nM , donde R es un radical seleccionado del grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, y alcarilo, M es un metal seleccionado del grupo constituido por aluminio, galio, indio o talio y n es un entero igual a la valencia del metal M , (b) un haluro de titanio que tiene la fórmula $Ti X_4$, donde X es un halógeno seleccionado del grupo constituido por cloro y bromo, y (c) un yoduro inorgánico que tiene la fórmula $M'IX$, donde M' es un miembro seleccionado del grupo constituido por berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico, y bismuto y x es un entero desde 2 a 5, inclusive, y (2) un catalizador que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula R_nM , donde R, M y n tienen la misma significación dada arriba, (b') tetrayoduro de titanio, y (c') un haluro inorgánico que tiene la fórmula $M''X_y$, donde M'' es un miembro seleccionado del grupo constituido por aluminio, galio, indio, -

26 95 43



talio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, X tiene la misma significación dada arriba, e y es un entero desde 2 a 5, inclusive.

5 Como se ha mencionado arriba, se ha sugerido antes de ahora que el 1,3-butadieno puede polimerizarse con un sistema catalizador que comprende un organometal y tetracloruro de titanio,. Sin embargo, el producto obtenido con este catalizador contiene solamente alrededor de 60 a 70 por ciento de adición 1,4 cis, e incluye una cantidad
10 sustancial de gel. Se ha descubierto ahora que, si se incluye un yoduro inorgánico, como se ha descrito arriba, en un sistema catalizador que contiene un compuesto organometálico y un tetracloruro o tetrabromuro de titanio, el producto de polibutadieno obtenido con el catalizador
15 resultante contiene un elevado porcentaje de adición, 1,4 cis y está sustancialmente libre de gel. Se ha mencionado también anteriormente que, aunque un catalizador de compuesto organometálico-tetrayoduro de titanio es muy efectivo en la polimerización de butadieno a un cis 1,4-
20 polibutadieno, el uso de este catalizador implica ciertos inconvenientes, a causa del coste relativamente elevado del tetrayoduro de titanio y de la insolubilidad de este material en diluyentes hidrocarbonados. Se ha encontrado ahora que una porción sustancial del tetrayoduro de titanio en un catalizador de organometal-tetrayoduro de titanio
25 puede ser reemplazada, por cientos cloruros o bromuros inorgánicos, según se ha especificado anteriormente, de manera que resulte un catalizador altamente efectivo para la producción de polímeros de butadieno libres de
30 gel, que tienen un contenido de cis extraordinariamente

26 95 43



5 elevado. Los cloruros particulares usados en el sistema catalizador solubilizan el tetrayoduro de titanio, facilitando así la carga de este componente en el sistema reactor. Además, el coste de los cloruros de usualmente menor que el del tetrayoduro de titanio, de manera que el coste del catalizador por kg. de polímero es usualmente menor que cuando se emplea un sistema catalizador organometal-tetrayoduro de titanio. En una operación comercial, esto es, naturalmente, una ventaja muy importante.

10

Ejemplos de compuestos organometálicos que tienen la fórmula R_nM , que son adecuados para uso en el sistema catalítico de este invento incluyen trimetilaluminio, - trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-dodecilaluminio, tri-ciclopentilaluminio, tri-p-tolilaluminio, y tribencilaluminio. Pueden emplearse también compuestos correspondientes de galio, indio y talio en el sistema catalítico.

15

Respecto al componente tetracloruro de titanio o tetrabromuro de titanio del sistema catalítico, se prefiere usualmente emplear tetracloruro de titanio. Los yoduros inorgánicos que se usan en el sistema catalítico son yoduros de ciertos metales de los Grupos II, III, IV, y V del Sistema Periódico, tal como diyoduro de berilio, diyoduro de cinc, diyoduro de cadmio, triyoduro de aluminio, triyoduro de antimonio, tetrayoduro de estaño, tetrayoduro de plomo, triyoduro de fósforo, pentayoduro de antimonio, diyoduro de arsénico, triyoduro de arsénico, pentayoduro de arsénico, tetrayoduro de silicio, tetrayoduro de germanio, triyoduro de bismuto, triyoduro de galio, -

20

25

30

26 95 13



5 trioduro de indio, y trioduro de talio. Se ha encontrado que los yoduros de otros metales, p. ej. metales del Grupo I, II, VI, VII y VIII, no favorecen la formación de polibutadienos que contengan un elevado porcentaje de insaturación cis.

10 Ejemplos de cloruros o bromuros inorgánicos que pueden usarse en los presentes sistemas catalíticos incluyen triclорuro de aluminio, tetracloruro de germanio, tetracloruro de estaño, triclорuro de fósforo, triclорuro de arsénico, triclорuro de antimonio, y los correspondientes bromuros. Se sobreentenderá que pueden emplearse mezclas de compuestos dentro de las clases de compuestos arriba descritas en el sistema catalítico.

15 Ejemplos de sistemas catalíticos específicos que pueden emplearse en la práctica de este invento incluyen los siguientes: triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio, y trioduro de antimonio; tri-isobutilaluminio, tetracloruro de titanio y trioduro de aluminio; trisisobutilaluminio, tetrabromuro de titanio, y trioduro de aluminio; trietilaluminio, tetracloruro de titanio, y trioduro de fósforo; tri-n-dodecilaluminio, tetracloruro de titanio, y tetrayoduro de estaño; trietilgalio, tetrabromuro de titanio, y trioduro de aluminio; tri-n-butylaluminio, tetracloruro de titanio, y trioduro de antimonio; y triciclopentilaluminio, tetracloruro de titanio, y tetrayoduro de silicio; trifenilaluminio, tetracloruro de titanio y trioduro de galio; triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y tetracloruro de estaño; triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y triclорuro de antimonio; triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio y tri-

20

25

30



26 95 4 3

vacío y que levanta el material envasado hasta una altura de 11 m. para lanzarlo en el mencionado tubo de bajada 23.

5 El llenado del material tratado en el depósito de vacío 9 en los envases 22, impermeables para el aire, los líquidos y los vapores, así como el cierre hermético de estos envases, se realiza automáticamente y bajo vacío por medio de cualesquiera máquinas en sí conocidas, pero convenientemente fuera del depósito 9. El recipiente 13, 10 por consiguiente, queda en este caso suprimido, siendo sustituido por una cámara bajo vacío, en la que se encuentra la máquina de llenado y cierre automática, la cual entrega los envases a una cinta de transporte 21 situada en la canal 31, la cual se halla todavía bajo vacío.

15 En el tratamiento de una nata así almacenada, no se presentan dificultades.

El procedimiento representado puede ser utilizado ventajosamente también para el almacenaje o conservación en fresco de crema batida con un contenido de grasa de 20 alrededor de 35%. Para la venta al por menor de esta nata, batida congelada a bajas temperaturas, se puede llevar a cabo un envasado bajo vacío en bolsas de plástico o latas con un contenido de alrededor de 1/4 a 1 l. ofreciéndose a la venta en los armarios refrigeradores a baja 25 temperaturas usuales.

Puede ser asimismo ventajoso, el tratar la leche fresca de manera análoga. Una congelación a aproximadamente -2 a -4° C sería suficiente para las necesidades prácticas. Los diversos estados de distribución se 30 conservan totalmente; no tiene lugar una separación de la

209543 21



cloruro de aluminio; triisobutilaluminio, tetrayoduro de
titanio y tricloruro de fósforo; triisotubilaluminio, te-
trayoduro de titanio y tetrabromuro de estaño; trietil-
galio, tetrayoduro de titanio y tribromuro de aluminio.
5 trietilaluminio, tetrayoduro de titanio y tricloruro de
arsénico; y tribencilaluminio, tetrayoduro de titanio y
tetracloruro de germanio.

Al poner en práctica el presente procedimiento, se
emplea un exceso del compuesto organoaluminico, es decir,
10 la cantidad molar excede de las cantidades molares totales
de los haluros. Con un catalizador que comprenda un com-
puesto organometálico, un cloruro o bromuro de titanio,
y un yoduro inorgánico, la relación molar de compuesto
organometálico a haluros totales (tetracloruro o tetra-
15 bromuro de titanio más yoduro metálico) está entre los
límites de 1,25: 1 a 20: 1, siendo preferida una relación
molar por lo menos de 2:1 de compuesto organometálico a
haluros totales. La relación molar de tetracloruro y te-
trabromuro de titanio a yoduro inorgánico está entre los
20 límites de 0,05: 1 a 5: 1, siendo preferida una a relación
molar de 1: 1 o mayor de tetracloruro o tetrabromuro de
titanio a yoduro inorgánico. Con un catalizador que com-
prenda un compuesto organometálico, tetrayoduro de tita-
nio, y un cloruro o bromuro inorgánico, la cantidad de
25 compuesto organometálico usada en exceso de los haluros
totales está determinada por el cloruro o bromuro inor-
ganico particular empleado, y la cantidad es también afec-
tada por las condiciones de la reacción. Por ejemplo, cuan-
do se usa cloruro de aluminio, la polimerización ocurre
30 cuando la relación molar de organometal o haluros totales

26 95 43 2



es 2 : 1 o menos, mientras que, con tricloruro de fósforo, las relaciones más altas dan mejores resultados. En general, la relación molar de compuestos organometálicos a haluros totales (tetrayoduro de titanio más cloruro o bromuro inorgánico) está entre los límites de 1,25 : 1 a 20 : 1, siendo preferida por lo menos una relación de 2:1 o más de compuesto organometálico a haluros totales. La relación molar del cloruro o bromuro inorgánico al tetrayoduro de titanio está entre los límites de 0,5 : 1 a 5: 1, siendo preferida una relación molar de 1: 1 o mayor, de cloruro o bromuro inorgánico a tetrayoduro de titanio.

El nivel de catalizador está usualmente entre los límites de 1 a 20 gramo-milimoles de compuesto organometálico por 100 gramos de 1,3-butadieno que se quiere polimerizar. El nivel de catalizador particular usado depende del peso molecular del producto deseado. El nivel de catalizador puede ser mayor que el especificado si se desea preparar un polímero líquido.

El procedimiento de polimerización de este invento se realiza usualmente en presencia de un diluyente. Diluyentes adecuados para uso en el procedimiento incluyen aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y mezclas de los mismos. También entra dentro de los límites del invento el uso de parafinas de cadena normal y ramificada que contienen hasta 10 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de parafinas que pueden utilizarse incluyen propano, y butano normal, pentano normal, isopentano, hexano normal, isohexano, 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), decano normal, y análogos. También pueden usarse cicloparafinas, tal como ciclohexano y metilciclohexano.

26 95 4 32



Igualmente, pueden emplearse como diluyentes mezclas de cualquiera de los hidrocarburos arriba mencionados. También entra dentro del alcance del invento el uso de otros tipos de diluyentes, tal como olefinas, p. ej.:
5 estireno, 1-buteno y 2-buteno; haluros de vinilo, p.ej. tricloroetileno; y haluros de arilo p.ej.: clorobenceno y cloronaftaleno. Es preferible emplear un diluyente hidrocarbonado aromático, ya que los polímeros con contenidos más elevados de cis se obtienen cuando la polimerización se realiza en presencia de un material de este tipo.
10

El procedimiento de polimerización de este invento puede realizarse a temperaturas que varían dentro de límites bastante amplios, es decir, de -73°C a 121°C . -
15 Usualmente se prefiere realizar el procedimiento a temperaturas dentro de los líquidos de -34°C a 71°C . La reacción de polimerización puede realizarse bajo presión autógena o a cualquier presión adecuada, suficiente para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en fase líquida. La presión dependerá, pues, del diluyente particular que se esté empleando y de la temperatura a la cual se realice la polimerización. Sin embargo, pueden utilizarse presiones más elevadas, si se desea, obteniéndose estas presiones por algún método adecuado, tal como poniendo a presión el reactor con un gas que sea inerte con respecto a la reacción de polimerización. Ha de sobreentenderse también que entra dentro del alcance del invento la realización de la polimerización en fase sólida.
20
25

El procedimiento de este invento puede realizarse en un procedimiento discontinuo cargando 1,3- butadieno
30

26 95 43



en un reactor que contiene catalizador y diluyente. Aunque puede usarse cualquier procedimiento de carga adecuado, se prefiere usualmente añadir el 1,3-butadieno a un reactor que contiene diluyente y después introducir los componentes catalíticos. En otro procedimiento de carga, los componentes catalíticos se añaden a un reactor que contiene diluyente después de lo cual se introduce 1,3-butadieno. También está dentro del alcance del invento el preformar el catalizador haciendo reaccionar los componentes catalíticos dentro de un recipiente separada de preparación de catalizador. El producto de reacción resulta se carga luego en el reactor que contiene monómero y diluyente o estos últimos materiales pueden añadirse después del catalizador. El procedimiento puede realizarse también continuamente manteniendo las concentraciones arriba indicadas de reaccionantes en el reactor durante tiempos de permanencia adecuados. El tiempo de permanencia en el procedimiento continuo variará, naturalmente, dentro de límites bastante amplios, dependiendo de variables tales como temperatura, presión, relación de componentes catalíticos y concentraciones de catalizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia estará comprendido usualmente entre los límites de 1 segundo y 5 horas, cuando se empleen condiciones dentro de los límites especificados. Cuando se está utilizando un procedimiento discontinuo, el tiempo para la reacción puede ascender hasta 24 horas o más.

Se conocen varios materiales que son perjudiciales para la composición catalítica de este invento. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por



26 95 4 3

consiguiente, es muy conveniente que el 1,3-butadieno esté liberado de estos materiales, así como de otros materiales que puedan tender a inactivar el catalizador. Puede usarse cualquiera de los medios conocidos para retirar tales contaminantes. Además, cuando se usa un diluyente en el procedimiento, es preferible que este material esté sustancialmente liberado de impurezas, tales como agua, oxígeno y análogos. A este respecto, es conveniente eliminar el aire y la humedad de la vasija de reacción en la que ha de realizarse la polimerización. Aunque se prefiere realizar la polimerización bajo condiciones anhidras o sustancialmente anhidras, ha de sobreentenderse que pueden tolerarse algunas pequeñas cantidades de estos materiales inactivadores del catalizador en la mezcla de reacción. Sin embargo, se ha de sobreentender también que la cantidad de tales materiales que pueden tolerarse en la mezcla de reacción es insuficiente para causar la desactivación completa del catalizador.

20 Cuando se ha terminado la reacción de polimerización, si se ha utilizado un procedimiento discontinuo, la mezcla de reacción total se trata luego para inactivar el catalizador y recuperar el producto cauchoide. - Puede utilizarse cualquier método adecuado para realizar este tratamiento de la mezcla de reacción. En un método, el polímero recupera por arrastre con vapor del diluyente, para separarlo del polímero. En otro método adecuado, se añade un material inactivador del catalizador, tal como un alcohol, sobre la mezcla, de manera que se inactive el catalizador y origine la precipitación del poli-

26 95 4 3



mero. El polímero se separa luego del alcohol y del diluyente por cualquier método adecuado, tal como decantación o filtración. Frecuentemente, se prefiere añadir inicialmente sola una cantidad del material inactivador del catalizador que sea suficiente para inactivar el catalizador sin causar la precipitación del polímero disuelto. Se ha encontrado también que es conveniente añadir un antioxidante, tal como fenil-beta-naftilamina, sobre la solución polímera, antes de la recuperación del polímero. Después de adición del agente inactivador del catalizador y del antioxidante, el polímero presente en la solución puede separarse por adición de un exceso de un material, tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Cuando el procedimiento se realiza de manera continua, el efluente total del reactor puede bombearse desde el reactor hasta una zona inactivadora del catalizador donde el efluente del reactor se pone en contacto con un material adecuado, inactivador del catalizador tal como un alcohol. Cuando se usa un alcohol como material inactivador del catalizador, funciona también para precipitar el polímero. En el caso de que se empleen materiales inactivadores del catalizador que no realicen este doble papel, puede añadirse después un material conveniente, tal como un alcohol, para precipitar el polímero. Naturalmente, debe sobrentenderse que está dentro del alcance del invento el empleo de cualquier otro medio adecuado para recuperar el polímero de la solución. Después de separarlo del agua o del alcohol y del diluyente por filtración o por cualquier otro medio adecuado, el polímero se seca.



Los polímeros producidos de acuerdo con este invento son polímeros cauchoides. Estos polímeros pueden mezclarse por los varios métodos que han venido usándose hasta ahora para la preparación de cauchos sintéticos y naturales. Análogamente, en las mezclas de cauchos de este invento, pueden usarse aceleradores de vulcanización, agentes vulcanizantes, agentes de refuerzo y cargas tal como se han venido empleando para caucho material. También está comprendido dentro del invento el mezclar los polímeros con otros polímeros tal como caucho natural, polietileno y análogos. Como se ha mencionado arriba, los polímeros de este invento tiene un elevado contenido de 1.5 cis, que les hace particularmente adecuados para aplicaciones que requieren poca histéresis, alta resiliencia y excelente resistencia a la abrasión. En general, los polímeros son útiles en aplicaciones en las que se usan cauchos sintéticos y naturales. Son especialmente valiosos en la fabricación de neumáticos de automovil y camión y otros artículos de caucho, tal como juntas.

Por los ejemplos que se dan a continuación, podrá tenerse una idea más completa del invento.

Muestras de algunos de los productos polímeros obtenidos en las pruebas descritas en los ejemplos, se examinaron por análisis infrarrojo. Este trabajo se realizó con el fin de determinar el porcentaje de polímero formado por adición 1,4-cis, adición 1,4-trans y adición 1,2 del butadieno. En algunas de las pruebas, las determinaciones particulares se hicieron por el método infrarrojo completo descrito por Silas, Yates y Thornton en "Determinación

26 95 4 3



de distribución de la insaturación en polibutadieno por espectrometría infrarroja". Analytical Chemistry, 31, - 529 (1959), usando coeficientes de extinción de 133 para 1,4-trans y 184 para vinilo. En otras pruebas, se indica en notas al pie adecuadas, que los valores para adición 1,4-cis se obtuvieron por diferencia, y el procedimiento descrito luego se empleó al hacer las determinaciones en estas pruebas.

Las muestras de polímero se disolvieron en disulfuro de carbono para formar una solución que tenía 25 - gramos de polímero por litro de solución. Después se determinó el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (transmisión por ciento) en un espectrofotómetro infrarrojo comercial o en un infracord.

El porcentaje de insaturación total presente como 1,4-trans se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades consistentes: $\xi = \frac{E}{tc}$ donde ξ es igual al coeficiente de extinción (litros-moles $^{-1}$ -centímetros $^{-1}$); E es igual a la extinción ($\log I_0/I$); t es igual la longitud de trayectoria (centímetros); y c es igual a concentración (moles doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda de 10,35 micrones. El coeficiente de extinción fué 146 (litros-moles $^{-1}$ -centímetros $^{-1}$) cuando se usó el infracord, y 126 para el espectrofotómetro.

El porcentaje de la insaturación total como 1,2- (vinilo) se calculó de acuerdo con la ecuación anterior, usando la banda de 11,0 micrones. El coeficiente de extinción fué 184 (litros-moles $^{-1}$ -centímetros $^{-1}$) cuando se usó el infracord y 173 para el espectrofotómetro.

26 95 4 3



El porcentaje de la insaturación total presente como 1,4-cis se obtuvo restando la 1,4-trans, y la 1,2-(vinilo) determinadas de acuerdo con los procedimientos anteriores, de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C_4 en el polímero.

Ejemplo I

Se realizó una serie de ensayos de polimerización en los que se polimerizó 1,3-butadieno por medio de un sistema de catalizador constituido por triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de antimonio. La receta de polimerización fué como sigue:

1,3-butadieno, gramos	100
Tolueno, gramos	1200
Triisobutilaluminio (TBA) milimoles	3,5
Tetracloruro de titanio (TTC)	variable
Triyoduro de antimonio (SbI_3)	variable.
Temperatura, ° C.	5
Tiempo, horas.	1

La polimerización se efectuó en botellas de 0,198 kg. Se cargó tolueno primero en las botellas, y después se aplicó una purga de nitrógeno. Las botellas se taparon, se aplicó una presión de 1,40 kg/cm^2 , con nitrógeno, y se añadió triisobutilaluminio en forma de solución 0,43 molar en tolueno. Se preparó una solución de tetracloruro de titanio y triyoduro de antimonio en tolueno 0,01 molar de cada haluro, y se cargó después. La temperatura se ajustó colocando las botellas en un baño a 5° C. después de lo cual se introdujo el butadieno. Las botellas se colocaron otra vez en el baño a 5° C.

26 95 4 3



y se voltearon durante todo el periodo de polimerización. Posteriormente, las botellas se sacaron del baño y se añadió una pequeña cantidad de isopropanol, como "de terminación" y se vertió cada mezcla de reacción sobre, aproximadamente, un litro de isopropanol y se agitó - energicamente. Se añadió aproximadamente 2 por ciento en peso (basado sobre el peso del polímero) de un antioxidante, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) sobre el isopropanol antes de su uso como coagulante. El polímero que precipitó se separó y se secó durante la noche en una estufa de vacío. Los resultados de las diversas pruebas se dan en la tabla siguiente:

Ensayo nº	TBA:TTC:SbI ₃ Milimoles cargados	TBA: Haluro total Relación molar	Conversión %
1	3.5:0.84:0.84	2.08:1	72
2	3.5:0.0:0.7	2.5 :1	89
3	3.5:0.5:0.5	3.5 :1	66

La estructura del polímero resultante de la prueba 2 se determinó por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates, y Thornton. Los resultados fueron:

cis. % 95.3
trans. % 1.8
vinilo. % 2.9

Ejemplo II

Se polimerizó 1,3-butadieno en presencia de un sistema catalizador preparado a partir de triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio, y triyoduro de aluminio. La receta fué como sigue:

28 9543



	1,3-butadieno, gramos,	100
	Tolueno, gramos	866
	Triisobutilaluminio, (TBA), milimoles	2,07
5	Tetracloruro de titanio, (TTC), milimoles	0,4
	Triyoduro de aluminio, milimoles (AlI_3)(1)	0,16
	Edad del catalizador a 30 ^o , minutos.	3

10 (1) Cargado como producto de reacción de AlI_3 con TBA, en una relación molar de 1:2.

Se preparó triyoduro de aluminio añadiendo 1,1394 gramos (4,48 milimoles) de yodo sobre 60,5 gramos (69,9 cc.) de tueno que se había cargado previamente en una
15 botella seca. Se introdujo un exceso de aluminio (0,232 gramos /a 8,60 milimoles) y la reacción quedó comole-
tada en una hora. Se retiró el exceso de aluminio por filtración. La concentración de la solución, calculada sobre la base del yodo añadido, fué 0,0427 molar en -
20 triyoduro de aluminio.

Se añadieron 20 mililitros de la solución 0,0427 molar de triyoduro de aluminio (0,8540 milimoles de AlI_3) sobre 3,36 ml. de una solución 0,760 molar de triisobutilaluminio en tolueno (2,554 milimoles de tri-
25 isobutilaluminio) para hacer una solución que era --
0,0365 molar en triyoduro de aluminio y 0,1093 molar en triisobutilaluminio. Se cargó triyoduro de aluminio en esta forma sobre el sistema de polimerización.

30 La polimerización se efectuó en una botella de 0,198 kg. El tolueno se cargó primero y después se apli-

269543



có una purga de nitrógeno. Se añadió a continuación triisobutilaluminio (0,8 milimoles) y 0,4 milimoles de tetracloruro de titanio. No se produjo reacción y se introdujeron 0,8 milimoles más del triisobutilaluminio, dando como resultado la formación de un precipitado negro. La mezcla de triyoduro de aluminio-triisobutilaluminio, previamente preparada, se añadió entonces (4,27 cc. que contenían 0,16 milimoles de AlI_3 y 0,47 milimoles de triisobutilaluminio) seguido del butadieno. La botella se colocó en un baño a 30°C . durante una hora. La conversión fué cuantitativa. Se añadió una solución antioxidante de fenil-beta-naftilamina en tolueno sobre la mezcla de reacción. El polímero se recuperó por coagulación en isopropanol y secándolo en una estufa de vacío. Se obtuvo un polímero con elevada proporción de cis que tenía una viscosidad inherente de 3,61 y estaba libre de gel. La microestructura del polímero tal como se determinó en el infracord, fué como sigue:

20	<u>cis</u> %	92,3(1)
	<u>trans.</u> %	4,0
	vinilo, %	3,7

(1) Valor obtenido por diferencia

25

Ejemplo III

Se realizaron dos pruebas en las que se polimerizó 1,3-butadieno con un catalizador constituido por triisobutilaluminio, tetracloruro de titanio y triyoduro de aluminio. Se emplearon las siguientes recetas para estas pruebas:

30



26 95 4 3

	<u>I</u>	<u>II</u>
1,3-butadieno, gramos	100	100
Tolueno, gramos,	866	866
Triisobutilaluminio. (TBA) milimoles	2.3	2.7
5 Tetracloruro de titanio (TTC), milimoles	0.4	0.4
Triyoduro de aluminio (AlI_3) milimoles	0.13	0.13
Edad de catalizador a 30°, minutos	2	2
Temperatura. °C.	30	30
Tiempo horas	aproximadamente 75 en cada prueba.	

10

En cada una de las pruebas de polimerización, se cargó primero tolueno, y a continuación se aplicó una purga de nitrógeno. Se añadió luego triisobutilaluminio (1,9 milimoles en la primera prueba y 2,3 milimoles en la segunda) seguido de una dispersión preparada a partir de triyoduro de aluminio, triisobutilaluminio y tetracloruro de titanio. El butadieno se cargó el último. La dispersión antes mencionada se preparó mezclando 0,13 milimoles de triyoduro de aluminio (solución 0,0427 molar descrita en el Ejemplo II), 0,4 milimoles de triisobutilaluminio (solución 0,760 molar en tolueno), y 0,4 milimoles de tetracloruro de titanio, y calentando a 80° C durante 5 a 10 minutos. La conversión en cada prueba y la viscosidad inherente y contenido de gel de los productos se dan en la tabla siguiente. La microestructura de cada polímero, tal como se determinó en el infrarrojo, se da también en la tabla.

15

20

25

30



26 13 3

	<u>I</u>	<u>II</u>
Conversión %	95	95
Viscosidad inherente	3.21	1.55
Gel, %	92,0 (1)	indicios
5 <u>Cis.</u> %	4.0	89,5(1)
<u>Trans.</u> %	4.0	6.4
vinilo, %	9	4.1

(1) Valor obtenido por diferencia.

Ejemplo IV

Se realizó una serie de pruebas de polimerización en las que se polimerizó 1,3-butadieno por medio de un sistema catalizador constituido por triisobutilaluminio, tetrayoduro de titanio, y tricloruro de antimonio. La receta de polimerización fué como sigue:

1,3-butadieno	<u>Partes en peso:</u>	100
Tolueno		1200
Triisobutilaluminio (TBA)		0,79 (4,0 moles)
Tricloruro de antimonio ($SbCl_3$)		variable
20 Tetrayoduro de titanio (TTI)		variable
Relación molar $SbCl_3$: TTI		1: 1,1
Temperatura, °C.		5
Tiempo, horas.		2

Se colocaron 100 mililitros de tolueno en una botella de 0,198 kg. y se aplicó una purga con nitrógeno pre-purificado durante 3 minutos a una velocidad de 3 litros por minuto. Se disolvieron cristales blancos de tricloruro de antimonio (0,234 gramos, 1,03 milimoles) en tolueno y se añadió tetrayoduro de titanio (0,630

26 9543



gramos, 1.13 milimoles) en forma de polvo seco. Se cerró la botella se aplicó una presión de 1.75 kg/cm² con nitrógeno prepurificado y se volteó a 50° C. durante unos 30 minutos. Se formó una solución roja.

5 Se colocó tolueno en botellas de bebidas de 0.198 kg. y se aplicó una purga como antes. Las botellas se cerraron, se aplicó una presión de 1.75 kg. cm². con nitrógeno prepurificado, se cargaron con triisobutilaluminio, y se voltearon durante 30 minutos a 5° C.

10 Se añadió la solución de haluros de titanio y antimonio. Se introdujo butadieno y las botellas se volvieron al baño de 5° C. A continuación se dan los resultados obtenidos después de un periodo de polimerización de dos horas:

15

Prueba nº	TTI		SbCl ₃		TBA:TTI Relación mo.
	PHTI(1)	MHTI(2)	PHTI(1)	MHTI(2)	
1	0.444	0.8	0.166	0.73	5:1
2	0.372	0.67	0.139	0.61	6:1
3	0.317	0.57	0.119	0.52	7:1
4	0.245	0.44	0.091	0.40	9:1
5	0.20	0.36	0.075	0.33	11:1
6	0.148	0.267	0.054	0.24	15:1

(1) Partes en peso por 100 gramos de monómero

(2) Gramomilinoles por 100 gramos de monómero.



<u>TBA:Haluro total</u> <u>Relación molar</u>	<u>Conv. %</u>	<u>Viscosidad</u> <u>Inherente</u>	<u>Gel.</u> <u>%</u>
2.6:1	94	4.33	0
3.1:1	100	3.21	0
3.7:1	100	2.58	0
4.8:1	73	2.76	0
5.8:1	53	3.06	0
7.9:1	22	3.12	0

26 95 43

20540



Se obtuvieron microestructuras sobre productos de cuatro de las pruebas anteriores por análisis infrarrojo. Los resultados se dan en la tabla siguiente:

Prueba nº	Microestructura, %			
	cis	Trans	vinilo	
5	1	94(1)	2.6	3.4
	2	93.3(1)	3.1	3.3
	4	95(1)	1.6	3.4
10	6	96.0(2)	0.7	3.3

(1) valor obtenido por diferencia (se usó espectrofotómetro).

(2) valores determinados por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates y Thornton.

15 Se realizó una serie de pruebas de control en las que se polimerizó 1,3-butadieno en presencia de un sistema catalizador de triisobutil aluminio-tetrayoduro de titanio. La receta de polimerización fué como sigue:

	Partes en peso	
20	Butadieno	100
	Tolueno	1200
	Triisobutilaluminio (TBA)	0,59 (3 mmoles)
	Tetrayoduro de titanio (TTI)	variable
25	Temperatura, °C	5
	Tiempo, horas	2

30 Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla, que incluye las microestructuras de los productos tal como se determinan por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates y Thornton.

<u>Prueba</u> <u>Nº</u>	<u>TTI</u>		<u>TBA:TTI</u> <u>Relación molar</u>	<u>Conv.</u> <u>%</u>	<u>Viscosidad</u> <u>inherent</u>
	<u>PHM</u>	<u>OHM</u>			
1	0.56	1.0	3:1	90	2.87
2	0.42	0.75	4:1	81	2.20
3	0.33	0.60	5:1	65	2.35
4	0.28	0.50	6:1	53	2.32
5	0.18	0.33	9:1	28	2.46
6	0.15	0.27	11:1	15	2.45



<u>Gel.</u> <u>%</u>	<u>Microestructura, %</u>		
	<u>cis</u>	<u>trans</u>	<u>vinilo</u>
0	94.3	2.6	3.1
0	94.9	2.0	3.1
0	95.7	1.2	3.1
0	95.9	1.0	3.1
0	96.4	0.5	3.1
0	96.4		

2543

26 95 4 3



Una comparación de los resultados de pruebas de control con los obtenidos cuando se usó el catalizador de tres componentes indica que se necesita mucho menos tetrayoduro de titanio para dar altas conversiones que cuando hay presente un cloruro metálico. La prueba de controles con 0,23 PHM de tetrayoduro de titanio dió una conversión de 52 por ciento mientras que la prueba 6, en la que se empleó el catalizador de tres componentes, dió una conversión de 73 por ciento en el mismo período de polimerización cuando había presente 0,245 PHM de tetrayoduro de titanio en el sistema de catalizador.

Ejemplo V

Se realizó una serie de pruebas en las que se polimerizó 1,3-butadieno con un sistema catalizador de triisobutilaluminio-tetrayoduro de titanio-tricloruro de fósforo. Se usó en estas pruebas la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	100
Tolueno	1200
Triisobutilaluminio (TBA)	0.79 (4mmoles)
Tetrayoduro de titanio (TTI)	variable
Tricloruro de fósforo (PCl ₃)	variable
Temperatura, °C.	5
Tiempo, horas	4

Para la preparación de la solución de tetrayoduro de titanio y tricloruro de fósforo en tolueno, así como para la polimerización, se siguió el mismo procedi-



miento del Ejemplo IV. Los resultados de las pruebas se dan en la tabla siguiente.

26 95 43

Prueba Nº	PCl ₃		TTI		TEA : TTI Relación molar
	PHM	MHM	PHM	MHM	
1	0.06	0.44	0.24	0.43	9:1
2	0.05	0.36	0.20	0.36	11:1
3	0.04	0.29	0.15	0.27	15:1

EBA: Haluro total
Relación molar

<u>Relación molar</u>	<u>Conv.</u> <u>%</u>	<u>Viscosidad</u> <u>inherente</u>	<u>Gel</u> <u>%</u>
4.6:1	85	2.70	0
5.6:1	70	2.51	0
7.1:1	35	2.22	0



209543

26 95 43



Se obtuvieron microestructura sobre los productos de las pruebas 2 y 3 por análisis infrarrojo. Los resultados fueron los siguientes:

Prueba nº	Microestructura, %		
	cis	trans	vinilo
2	94.6(1)	1.9	3.5
3	95.9(2)	0.9	3.2

(1) Valor obtenido por diferencia (se usó el espectrofotómetro)

(2) Valores determinados por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates y Thornton.

Ejemplo VI

Se polimerizó 1,3-butadieno en una serie de pruebas usando la receta y el procedimiento empleados en los ejemplos anteriores, a excepción de que se usó cloruro estánnico (SnCl_4) en lugar de SbCl_3 o PCl_3 y de que el tiempo de polimerización fué de 2,3 horas. Los resultados se dan en la tabla siguiente.

Prueba nº	TTI		SnCl ₄		TBA:TTI Relación molar	TBA;Haluro Relación
	PHM	MHM	PHM	MHM		
1	0.37	0.67	0.17	0.65	6:1	3:1
2	0.32	0.58	0.15	0.57	3.5:1	3.5:1
3	0.24	0.43	0.11	0.42	4.7:1	4.7:1
4	0.20	0.36	0.09	0.34	11:1	5.7:1
5	0.15	0.27	0.07	0.27	15:1	7.4:1

total
molar

Conv.,
%

viscosidad
inherente

Gel.
%

24



21

22	-	-
89	4.12	0
91	2.71	0
50	2.37	0
25	2.37	0

26 95 4 3

26 95 43



Se obtuvieron microestructuras sobre los productos de las pruebas 2, 3 y 5 por análisis infrarrojo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Prueba N°	Microestructura, %		
	cis	trans	vinilo
5			
2	94.4(1)	2.3	3.3
3	94.4(1)	2.2	3.4
5	96.2(2)	0.7	3.1

(1) Valor obtenido por diferencia (Se usó el espectrofotómetro)

(2) Valores determinados por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates y Thornton.

Ejemplo VII

Se empleó un sistema catalizador de triisobutilaluminio-tetraóxido de titanio-cloruro de aluminio en una serie de pruebas para la polimerización de 1,3-butadieno. La receta fué la siguiente:

	Partes en peso
20	
Butadieno	100
Tolueno	1200
Triisobutilaluminio (TBA)	0.59 (3 mmoles)
Tetraóxido de titanio (TTI)	variable
Cloruro de aluminio (AlCl ₃)	variable
25	
Temperatura, °C.	5
tiempo horas.	2,25

Los resultados de las diversas pruebas se dan a continuación:

30

Prueba Nº	TTI		AlCl ₃		TBA:TTI Relación molar
	PHM	MHM	PHM	MHM	
1	0.42	0.75	0.10	0.75	4:1
2	0.33	0.60	0.03	0.60	5:1
3	0.23	0.50	0.07	0.53	6:1
4	0.18	0.33	0.04	0.30	9:1
5	0.15	0.27	0.036	0.27	11:1



<u>REA:Haluro total</u> <u>Relación molar</u>	<u>Conv.,</u> <u>%</u>	<u>Viscosidad</u> <u>inherente</u>	<u>Gel.,</u> <u>%</u>
2:1	48	-	-
2.5:1	97	3.67	0
2.9:1	97	2.49	0
4.8:1	97	2.65	0
5.6:1	46	2.26	0

26 95 43



Se determinó micro estructura por el método de análisis infrarrojo de Silas, Yates y Thornton sobre el producto de la prueba 3. Los resultados fueron como sigue:

5	<u>cis.</u> %	94,9
	<u>trans.</u> %	2,1
	vinilo, %	3,0

Como se deducirá evidentemente por los expertos en esta técnica, pueden hacerse muchas variaciones y modificaciones de este invento a la vista de la descripción anterior. Se sobreentiende tales variaciones y modificaciones que están incluidas dentro de la esfera y alcance del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., con fecha 8 de Agosto de 1.960, bajo el número 47.946, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

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

25

1º. - Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno, que comprende poner en contacto 1,3-butadieno en condiciones de polimerización con un catalizador caracterizado porque consiste en (1) un catalizador que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula R_nM , donde R es un radical elegido del grupo consistente en

30



alcoholo, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo y alcarilo,
 M es un metal elegido del grupo consistente en aluminio,
 galio, indio y talio, y n es un entero igual a la va-
 lencia del metal M. (b) un haluro de titanio que tiene
 la fórmula TiX_4 , donde X es un halógeno elegido del -
 grupo consistente en cloro y bromo, y (c) un yoduro -
 inorgánico que tiene la fórmula $M'I_x$, donde M' es un
 miembro elegido del grupo consistente en berilio, cinc,
 cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio,
 estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto,
 y x es un entero de 2 a 5, inclusive, o (2) un cataliza-
 dor que comprende (a) un compuesto que tiene la fórmula
 R_nM , donde R, M y n son como se han definido más arriba,
 (b'), tetrayoduro de titanio y (c') un haluro inorgáni-
 co que tiene la fórmula $M''X_y$, donde M'' es un miembro
 elegido del grupo consistente en aluminio, galio, indio,
 talio, germanio, estaño, fósforo, antimonio, arsénico
 y bismuto, X es como se ha definido arriba e y es un en-
 tero de 2 a 5 inclusive.

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-
 rizado porque la relación molar de dicho compuesto
 R_nM a dicho haluro de titanio y dicho yoduro inorgánico
 o la relación molar de dicho compuesto R_nM a dicho te-
 trayoduro de titanio y dicho haluro inorgánico está den-
 tro de los límites de 1,25 a 1 hasta 20 a 1.

3º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracte-
 rizado porque la relación molar de dicho haluro inorgá-
 nico a dicho tetrayoduro de titanio o de dicho haluro
 de titanio a dicho yoduro inorgánico está dentro de los
 límites de 0,5 a 1 hasta 5 a 1.

26 95 4 3



42. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque dicho contacto tiene lugar en presencia de un diluyente hidrocarbonado a una presión suficiente para mantener en la fase líquida a dicho 1,3-butadieno.

5

52. - Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno.

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

10

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 de 1931

P. A.

MIG/