

P.-23.537

A 65.781
Case 11524 - MB (AMS)



281366

22 NOV. 1962 281366

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 8 de Octubre de 1962, con el nº. 281.366

en

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"

Esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno y obtener un polímero cauchoide. En un aspecto la invención se refiere a un procedimiento para producir cis 1,4-polibutadieno.

5

En la bibliografía se describen numerosos métodos para polimerizar 1,3-butadieno, que incluyen la polimerización en emulsión, la polimerización catalizada con metal alcalino, y la polimerización catalizada con alfin. Los productos de polibutadieno producidos mediante estos

10

procedimientos, contienen diversas cantidades de adición

281366

22 NU



5 cis-1,4, adición trans 1,4 y adición 1,2. Sin embargo, --
hasta muy recientemente no se ha producido polímero de bu-
tadieno con un contenido de más del 50% de configuración
cis 1,4. Recientemente se ha descubierto que se puede pro-
ducir un polibutadieno que contiene por lo menos el 85% -
de adición cis 1,4, polimerizando 1,3-butadieno con un ca-
talizador que comprende un trialcohol-aluminio y tetraio-
duro de titanio. La presente invención se refiere al des-
cubrimiento de otro nuevo sistema catalizador que hace po-
sible producir un polibutadieno que tiene un elevado con-
tenido en cis 1,4.

10 La presente invención proporciona un nuevo procedi-
miento para producir un polímero cauchoide de 1,3-butadie-
no, que contiene un alto porcentaje de adición cis 1,4, -
por ejemplo, de 85 a 98% y más alto.

15 Hablando en términos generales, el procedimiento de
esta invención comprende poner en contacto 1,3-butadieno
con un sistema catalizador que comprende (1) un compuesto
20 órgano metálico que tiene la fórmula $R_n M$, en la cual R es
un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo, cicloalcohol
alcoholo, aralcoholo, alcoholcicloalcoholo, arilcicloalco-
hilo, alcoholarilo o cicloalcoholarilo, cada grupo R con-
tiene hasta 20 átomos de carbono inclusive, M es un metal
seleccionado del grupo que consiste en magnesio y alumi-
25 nio, y n es un entero igual a la valencia del metal M, --
(2) un halogenuro de titanio seleccionado del grupo que -
consiste en cloruros y bromuros de titanio, especialmente
tetracloruro de titanio y tetrabromuro de titanio, y (3)
un ioduro órgano metálico de la fórmula $R_x M^y I_z$, en la --
30 cual R es un radical orgánico como se ha definido en lo -



22 NOV

281366

que antecede, M' es un metal seleccionado del grupo que -
consiste en aluminio, zinc, cadmio, mercurio, galio, in--
dio y talio, I es iodo, x y z son enteros que pueden ser
1, 2 ó 3, e y es un entero que puede ser 1 ó 2 y, cuando
5 $y=1$, $x+z$ = la valencia del metal M' , y cuando $y=2$, $x+z$ =
dos veces la valencia del metal M' .

Los ejemplos de compuestos órgano metálicos adecua--
dos, incluyen dimetilmagnesio, diisobutilmagnesio, metile
10 tilmagnesio, didecil magnesio, dipentadecilmagnesio, diei--
cosilmagnesio, dicitropentilmagnesio, dicitrooctilmagne--
sio, ciclohexilciclooctilmagnesio, dicitrohexilmagnesio,--
difenilmagnesio, di(1-naftil)magnesio, dicitropropilmetil
magnesio, di(4-ciclobutilbutil)magnesio, di(4-cicloheptil
15 hexil)magnesio, di(6-ciclohexildecil)magnesio, dibencil--
magnesio, di(3-fenilpentil)magnesio, di(4,6-difeniloctil)
magnesio, di(2-metilciclobutil)magnesio, di(4-pentilciclo
hexil)-magnesio, di(4-dodecilciclooctil)magnesio, di(2-fe
nilciclobutil)magnesio, di(3-fenilciclohexil)magnesio, di
20 (2,4-difenilciclooctil)magnesio, di(2-metilfenil)-magne--
sio, di(2-metil-4-butilfenil)magnesio, di(4-decilfenil)
magnesio, di(2,4-diheptilfenil)magnesio, di(4-ciclobutil-
fenil)magnesio, di(2,4-dicitropentilfenil)magnesio, di(2,4
-dicitrooctilfenil)magnesio, trimetilaluminio, triisobuti
25 laluminio, trioctilaluminio, tridodecilaluminio, trieico--
silaluminio, metildietilaluminio, triciclobutilaluminio,--
tricitrohexilaluminio, tri(10-citropentildecil)aluminio,--
trifenilaluminio, tri(1-naftil)aluminio, difenil-1-naftil
aluminio, tri(4-metilciclohexil)aluminio, tri(2,4,6-tri--
propilcicloheptil)aluminio, tri(2,4-dipentilciclohexil)
30 aluminio, tribencilaluminio, tri(6-fenilhexil)aluminio, -



281366

22

5 tri[9(2-naftil)nonil]aluminio, tri(2-metilciclobutil)aluminio, tri(3-isobutilciclohexil)aluminio, tri(2,4,6-tributileciclooctil)aluminio, tri(2-fenilciclopentil)aluminio, tri(2,4-difenilciclohexil)aluminio, tri[4(1-naftil)-cicloheptil]aluminio, tri(2-metilfenil)aluminio, tri(4-pentilfenil)aluminio, tri(2,4-dimetil-6-etilfenil)aluminio, tri(2,4-diheptilfenil)aluminio, tri(2-ciclobutilfenil)aluminio, tri(2,4-diciclopentilfenil)aluminio, tri[2-ciclohexil(1-naftil)]aluminio, tri(2,4-cicloheptilfenil)aluminio, y semejantes.

15 Los ioduros organometálicos empleados como componentes en los sistemas catalizadores de esta invención, no son por sí mismos catalizadores de polimerización. Sirven como donadores de iodo en los sistemas de halogenuro de titanio-organometálico, los cuales de otro modo darían poli-
 20 butadieno de un contenido en estructura cis-1,4 significativamente más bajo. Estos ioduros órgano metálicos, especialmente los ioduros órgano aluminicos, proporcionan una fuente de iodo conveniente y menos cara que las empleadas hasta ahora, por ejemplo, tetraioduro de titanio y iodo elemental. Pueden ser fácilmente sintetizados mediante
 25 reacción de metal aluminio con un ioduro orgánico utilizándose la mezcla de reacción resultante, sin aislar el producto, como un componente de catalizador.

30 Como se ha dicho arriba, los ioduros órgano metálicos pueden estar representados por la fórmula $R_x M^y I_z$, en la cual x y z son enteros que pueden ser 1, 2 ó 3, e y es un entero que puede ser 1 ó 2; cuando y=1, x+z = la valencia del metal M⁺; y cuando y=2, x+z = dos veces la valencia del metal M⁺. Así, con los metales divalentes, --



22 N

281366

zinc, cadmio y mercurio, los ioduros son del tipo RMI , mientras que con los metales trivalentes, aluminio, galio, indio y talio, los ioduros pueden ser de los tipos RMI_2 , R_2MI , y $R_3M_2I_3$, siendo el último una mezcla de RMI_2 y R_2MI , que se denomina como sesquioduro órgano metálico.

5

Los ejemplos de ioduros órgano metálicos incluyen los siguientes: ioduro de etilzinc, ioduro de n-heptilzinc, ioduro de dodecilzinc, ioduro de eicosilzinc, ioduro de ciclopentilzinc, ioduro de bencilzinc, ioduro de 4-metilciclohexilzinc, ioduro de n-hexil-cadmio, ioduro de tridecila-cadmio, ioduro de 2-ciclohexiletíl-cadmio, ioduro de 3-fenil-n-propilcadmio, ioduro isopropilmercúrico, ioduro fenilmercúrico, ioduro 4-fenilciclohexilmercúrico, ioduro 3-ciclohexilfenilmercúrico, diioduro de metilaluminio, diioduro de n-pentilaluminio, diioduro de tetradecilaluminio, diioduro de 1-naftilaluminio, ioduro de metiletaluminio, ioduro de diisobutilaluminio, ioduro de di-tert-butilaluminio, ioduro de di(3,5-dimetilfenil)aluminio, ioduro de dibencilaluminio, sesquioduro de isobutilaluminio, sesquioduro de ciclohexilaluminio, sesquioduro de n-dodecilaluminio, sesquioduro de bencilaluminio, diioduro de etilgalio, ioduro de 3-etilciclopentilgalio, diioduro de 2,4,6-trimetilfenilgalio, diioduro de n-nonilgalio, ioduro de di-ter-butilgalio, ioduro de didecilindio, ioduro de fenil(ciclohexil)indio, ioduro de dieicosilindio, ioduro de diisobutiltalo, sesquioduro de isobutiltalo, sesquioduro de n-hexilgalio, y ioduro de dibenciltalo.

10

15

20

25

Los ejemplos de sistemas catalizadores específicos que pueden ser empleados en la práctica de esta invención, incluyen los siguientes: dietilmagnesio, tetracloruro de

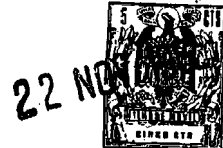
30

281366

22 N



5 titanio y ioduro de etilzinc; difenilmagnesio, tetrabromu
ro de titanio y ioduro de isobutilzinc; dicitlopentilmag-
nesio, tetracloruro de titanio y ioduro de bencilzinc; --
trimetilaluminio, tetracloruro de titanio y ioduro de me-
tilzinc; trisobutilaluminio, tetrabromuro de titanio y -
10 ioduro de dicitlooctilzinc; triciclohexilaluminio, tetra-
cloruro de titanio y ioduro de 4-metilciclohexilzinc; tri
bencilaluminio, tetracloruro de titanio y ioduro de metil
cadmio; di(4-fenilciclohexil)magnesio, tetrabromuro de ti-
tanio y ioduro de butilcadmio; dicitlopentilmagnesio, te-
15 tracloruro de titanio y ioduro de fenilcadmio; trifenila-
luminio, tetrabromuro de titanio y ioduro de eicosilcad-
mio; di(3,5-difenilheptil)magnesio, tetracloruro de tita-
nio y ioduro propilmercúrico; trihexilaluminio, tetrabro-
muro de titanio y ioduro fenilmercúrico; dibencilmagnesio,
20 tetracloruro de titanio y ioduro ciclopentilmercúrico; --
trisobutilaluminio, tetrabromuro de titanio, y ioduro --
eicosilmercúrico; triciclopentilaluminio, tetracloruro de
titanio y diioduro de metilaluminio; dibencilmagnesio, te-
25 trabromuro de titanio y diioduro de fenilaluminio; trime-
tilaluminio, tetracloruro de titanio y diioduro de decila-
luminio; di-(2,4-dietilfenil)magnesio, tetrabromuro de ti-
tanio y diioduro de 1-naftilaluminio; triciclopentilalu-
minio, tetracloruro de titanio y ioduro de dimetilalumi-
30 nio; difenilmagnesio, tetrabromuro de titanio y ioduro de
dicitlooctilaluminio; trisobutilaluminio, tetracloruro de
titanio y sesquioduro de metilaluminio; trisobutilalu-
minio, tetracloruro de titanio y sesquioduro de isobuti-
laluminio; trifenilaluminio, tetrabromuro de titanio y --
sesquioduro de ciclohexilaluminio; dimetilmagnesio, te--



281366

5 tracloruro de titanio y diioduro de propilgalio; tributil
aluminio, tetrabromuro de titanio y ioduro de difenilga-
lio; dihexilmagnesio, tetracloruro de titanio y sesquio-
duro de pentilgalio; trimetilaluminio, tetrabromuro de ti-
tanio y diioduro de metilindio, dibutilmagnesio, tetraclo-
10 ruro de titanio y ioduro de difenilindio; triisobutilalu-
minio, tetrabromuro de titanio y sesquioduro de hexilin-
dio; dicitlopentilmagnesio, tetracloruro de titanio y --
diioduro de etiltalio; tri(1-naftil)aluminio, tetrabromu-
ro de titanio y ioduro de difeniltalio; dibencilmagnesio,
tetracloruro de titanio y sesquioduro de isobutiltalio;
y semejantes.

15 La cantidad de órgano metal empleado en el sistema
catalizador, depende tanto de la elección de los compues-
tos órgano magnésicos, como de los compuestos órgano alu-
mínicos. Si se utilizan compuestos órgano magnésicos, la
relación molar del compuesto órgano magnésico con respec-
to al compuesto de tetrahalogenuro de titanio, está, pre-
feriblemente, en el margen de 1,05:1 a 2:1, prefiriéndose
20 un margen de 1,1:1 a 1,5:1. Si se utilizan compuestos ór-
gano aluminicos, la relación molar del compuesto órgano -
aluminico con respecto al compuesto de tetrahalogenuro de
titanio, está en el margen de 2:1 a 20:1, prefiriéndose -
un margen de 3:1 a 10:1. La relación molar del compuesto
25 de tetrahalogenuro de titanio con respecto al compuesto -
de ioduro órgano metálico, está en el margen de 0,05:1 a
1:1, prefiriéndose un margen de 0,1:1 a 0,5:1. En cual---
quier caso, se utiliza un exceso de compuesto órgano metá
lico, es decir, la relación molar de compuesto órgano me
30 tálico a las cantidades molares totales del tetrahalogenu

281366

22 NOV



ro de titanio más el ioduro órgano metálico, es mayor que 1.

5 El nivel de catalizador puede variar a lo largo de un margen bastante amplio, y estará, ordinariamente, en el margen de desde 1 a 20 milimoles del órgano metal R_nM , por cada 100 gramos de 1,3-butadieno a polimerizar. El nivel real de catalizador utilizado estará determinado, en general, por el peso molecular del producto que se desea.

10 El procedimiento de polimerización de esta invención se realiza, por lo general, en presencia de un diluyente. Los diluyentes adecuados para utilizarlos en el procedimiento, son hidrocarburos que son sustancialmente inertes y no perjudiciales para la reacción de polimerización. Los diluyentes adecuados incluyen aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, y mezclas de los mismos. También está dentro del alcance de la invención, el utilizar parafinas de cadena recta y ramificada que contienen hasta 12 átomos de carbono inclusive por molécula. Los ejemplos de parafinas que pueden ser utilizadas incluyen propano normal, butano, pentano normal, isopentano, hexano normal, isohexano, 2,2,4-trietilpentano (isooctano), decano normal y semejantes. También se pueden emplear como diluyentes para realizar el procedimiento de esta invención, mezclas de estos hidrocarburos parafínicos. También pueden utilizarse las cicloparafinas, tales como ciclohexano y metilciclohexano. Además, se pueden utilizar como diluyentes, mezclas de cualesquiera de los hidrocarburos antes mencionados. Generalmente, se prefiere realizar la polimerización en presencia de un hidrocarburo aromático, ya que operando de esta manera se produ-



22

281366

cen polímeros con los más altos contenidos en cis.

5 El procedimiento de polimerización de esta invención puede ser realizado a temperaturas que varían a lo largo de un margen bastante amplio, por ejemplo, desde -73 a -121^o C. Generalmente, se prefiere operar a una temperatura en el margen de -34 a 71^o C. La reacción de polimerización puede ser realizada bajo presión autógena, o a cualquier presión adecuada suficiente para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en fase líquida. Así, la presión dependerá del diluyente particular que se está em-
10 pleando y de la temperatura a la cual se realiza la polimerización. Sin embargo, si se desea, se pueden emplear presiones más altas en el reactor, obteniéndose estas presiones mediante algún método adecuado, como la presurización del reactor con un gas que sea inerte con respecto a la reacción de polimerización, sin variar el procedimiento de polimerización. Debe entenderse también que está --
15 dentro del alcance de la invención, el conducir la polimerización en fase sólida.

20 El procedimiento de esta invención puede ser realizado como procedimiento discontinuo, cargando el 1,3-butadieno en un reactor que contiene el catalizador y el diluyente. Aunque se puede utilizar cualquier procedimiento de carga adecuado, se prefiere, por lo general, añadir --
25 los componentes del catalizador a un reactor que contiene el diluyente y el 1,3-butadieno. Los componentes del catalizador pueden ser disueltos en el diluyente, haciéndolos pasar, a continuación, al reactor. Los componentes individuales del catalizador pueden ser añadidos al reactor por separado, o pueden ser mezclados entre sí antes de su in-



22 NOV 1954

281366

roducción en el reactor. Debe entenderse que está dentro del alcance de la invención, el formar previamente el catalizador, por reacción de los componentes del catalizador, dentro de un recipiente separado de preparación del catalizador. El producto de reacción resultante puede ser cargado, seguidamente, al reactor que contiene el monómero y el diluyente, o bien pueden añadirse estos últimos materiales después del catalizador. También puede realizarse el procedimiento de una manera continua, manteniendo en el reactor las concentraciones de reaccionantes -- arriba mencionadas, durante un tiempo de permanencia adecuado. El tiempo de permanencia en un procedimiento continuo, variará, como es natural, dentro de límites bastante amplios, dependiendo de variables tales como la temperatura, presión, la relación de los componentes del catalizador, y las concentraciones del catalizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de permanencia cae, por lo general, dentro del margen de 1 segundo a 10 horas, cuando se emplean condiciones dentro de los márgenes especificados. Cuando se está utilizando un procedimiento continuo, el tiempo de reacción puede ser tan elevado como de 24 horas o más.

Se conocen diversos materiales que son perjudiciales para la composición catalizadora de esta invención. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por consiguiente, es conveniente en general que el butadieno sea liberado de estos materiales, así como de otros materiales que pueden tender a inactivar el catalizador. Se pueden utilizar cualesquiera de los métodos conocidos para eliminar estos contaminantes. Además, cuando

281366

22



5 se emplea un diluyente en el procedimiento, se prefiere -
que este material esté sustancialmente exento de impurezas
tales como agua, oxígeno y semejantes. En relación con es
to es conveniente eliminar el aire y la humedad del reci-
10 piente de reacción en el que se ha de conducir la polime-
rización. Aunque se prefiere realizar la polimerización -
en condiciones anhidras o sustancialmente anhidras, debe
entenderse que pueden ser toleradas en la mezcla de reac-
ción algunas pequeñas cantidades de estos materiales que
15 inactivan el catalizador. Sin embargo, debe entenderse --
también que la cantidad de estos materiales que pueden --
ser tolerados, es insuficiente para provocar una completa
desactivación del catalizador.

15 Después de completada la reacción de polimerización,
si se utiliza un procedimiento discontinuo, se trata la -
mezcla de reacción total hasta inactivar el catalizador y
recuperar el producto cauchoide. Se puede utilizar cual--
quier método adecuado para realizar este tratamiento de -
la mezcla de reacción. En uno de los métodos, se recupera
20 el polímero separando el diluyente del polímero mediante
destilación con vapor. En otro método adecuado, se añade
a la mezcla el material que inactiva el catalizador, tal
como un alcohol, de manera que inactive el catalizador y
origine la precipitación del polímero. El polímero se se-
25 para, seguidamente, del alcohol y del diluyente, mediante
cualquier método adecuado, tal como decantación o filtra-
ción. Con frecuencia se prefiere añadir inicialmente solo
una cantidad del material que inactiva el catalizador, la
cual es suficiente para inactivar el catalizador sin pro-
30 vocar la precipitación del polímero disuelto. Se ha encon

281366

22 NOV



trado también ventajoso añadir a la solución de polímero, antes de la recuperación del polímero, un antioxidante -- tal como fenil-beta-naftilamina. Después de la adición -- del material que inactiva el catalizador, y del antioxi--
5 dante, se puede separar seguidamente el polímero presente en la solución, mediante la adición de un exceso de un ma-- terial, tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Cuando el procedimiento se realiza de manera continúa, el efluente total procedente del reactor puede ser bombeado
10 desde el reactor hasta una zona de inactivación del cata-- lizador, en la que el efluente del reactor es puesto en -- contacto con un material adecuado inactivador del catali-- zador, tal como un alcohol. Si se utiliza un alcohol como material inactivador del catalizador, éste funciona tam--
15 bién para precipitar el polímero. En el caso de que se em-- pleen materiales que inactivan el catalizador, que no eje-- cutan este doble papel, puede añadirse para precipitar el polímero un material adecuado, tal como un alcohol. Como es natural, debe considerarse dentro del alcance de la in--
20 vención, el emplear otros medios adecuados para recuperar el polímero de la solución. Después de la separación del agua o del alcohol y del diluyente, mediante filtración u otros medios adecuados, se seca seguidamente el polímero.

Los polímeros producidos de acuerdo con esta inven--
25 ción, son polímeros cauchoides. Los polímeros pueden ser compuestos por diversos métodos, tales como los que se -- han utilizado anteriormente para componer cauchos natura-- les y sintéticos. Para componer el caucho de esta inven-- ción, se pueden utilizar, de igual manera, aceleradores --
30 de vulcanización, agentes de vulcanización, agentes de re

281366

22 NO



fuerzo y cargas, tales como los que se han empleado en el caucho natural.

5 También está dentro del alcance de la invención, el mezclar los polímeros con otros materiales poliméricos, tales como caucho natural, cis 1,4- polisisopreno, polietileno y semejantes. Como se ha mencionado en lo que antecede, los polímeros de esta invención tienen un elevado contenido en cis, que los hace muy adecuados para las aplicaciones que necesitan histéresis baja, elasticidad grande y -
10 punto de congelación bajo. En general, los polímeros tienen utilidad para aplicaciones en las que se utilizan cauchos naturales y sintéticos. Son especialmente útiles para la fabricación de cubiertas para automóviles y camiones, y otros artículos cauchoides, tales como juntas.

15 Se puede obtener un entendimiento más completo de la invención, con referencia al siguiente ejemplo ilustrativo, el cual, sin embargo, no trata de limitar indebidamente la invención.

20 En el análisis estructural de los productos polímeros descritos aquí, se disolvió en disulfuro de carbono - una muestra de polímero del producto de polimerización a ensayar, para formar una solución que tiene 25 gramos de polímero por litro de solución. A continuación, se determinó el espectro infrarrojo de la solución (tanto por ciento de transmisión), en un espectrómetro de infrarrojo de
25 tipo comercial.

30 Se calculó el tanto por ciento de insaturación total presente como trans 1,4, de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades concordantes: $\epsilon = \frac{E}{tC}$, donde ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹); E =



22 NOV 1954

281366

extinción (logaritmo I_0/I); t = longitud de la trayecto-
ria (centímetros), y c = concentración (moles de doble en-
lace/litro). La extinción se determinó en la banda de las
10,35 micras, siendo el coeficiente de extinción de 146 -
5 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

El tanto por ciento de insaturación total presente
como 1,2 (ovinilo) se calculó de acuerdo con la ecuación
anterior, utilizando la banda de las 11,0 micras, y un --
coeficiente de extinción de 209 (litros-moles⁻¹-centíme-
10 tros⁻¹).

El tanto por ciento de insaturación total presente
como cis 1,4, se determinó restando la insaturación trans
1,4 y la 1,2 (vinilo), determinadas de acuerdo con el pro-
cedimiento anterior, de la insaturación teórica suponien-
15 do un doble enlace por cada unidad C_4 del polímero.

Las viscosidades inherentes de los productos de po-
limerización se determinaron colocando una décima de gra-
mo de polímero en una jaula de alambre hecha con un tamiz
de malla 80, y colocando la jaula de alambre en 100 ml de
20 tolueno contenido en un matraz de 115 cm³ de boca ancha.
Después de dejar en reposo a la temperatura ambiente ---
(aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se retiró la jau-
la y se filtró la solución a través de un tubo de absor-
ción de azufre de porosidad de grado C, para eliminar cua-
25 lesquiera partículas sólidas presentes. La solución resul-
tante se hizo fluir a través de un viscosímetro de tipo -
Medalid, soportado en un baño a 25°C. El viscosímetro se
calibró previamente con tolueno. La viscosidad relativa -
es la relación de la viscosidad de la solución de políme-
30 ro, con respecto a la del tolueno. La viscosidad inheren-

281366

22 NOV



te se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa, por el peso de la muestra original.

EJEMPLO

5 Se preparó sesquioduro de isobutilaluminio por --
reacción de polvo de aluminio con ioduro de isobutilo, en
presencia de una cantidad menor de triisobutilaluminio.
Se cargaron 15 ml (43 gramos) de tolueno seco en un reac-
tor de tipo de matraz, el cual se purgó seguidamente con
10 nitrógeno, se añadieron 0,597 gramos (22,1 milimoles) de
polvo de aluminio, se tapó el matraz, y se introdujeron --
con ayuda de una jeringa 3,6 ml (31,5 milimoles) de iodu-
ro de isobutilo. El matraz se presurizó hasta 1,75 kilos/
cm² con nitrógeno, y se colocó en un baño a 50°C, donde --
15 se agitaron los reaccionantes. No hubo evidencia de reac-
ción al cabo de 16 horas. En este momento se introdujo un
milimol de triisobutilaluminio. Después de 24 horas había
cambiado el color de la mezcla de reacción desde color pla-
ta hasta dorado. La temperatura se aumentó hasta 70°C y se
20 mantuvo a este nivel durante 126 horas. Se determinó por
valoración el iodo de la mezcla, añadiendo una muestra a
un exceso de una solución de nitrato de plata que había --
sido acidificada con ácido nítrico, y se valoró de nuevo
con tiocianato amónico. Se encontró que era 0,045 molar --
25 en iodo.

Se dejó sedimentar el polvo de aluminio procedente
de la mezcla de reacción arriba descrita, y se retiró el
líquido sobrenadante, utilizándolo como iniciador en una
serie de ensayos de polimerización de butadieno. La rece-
30 ta fué como sigue:

22 NOV



281366

	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1200
	Triisobutilaluminio (TBA), milimoles	2,3
	Tetracloruro de titanio (TTC), milimoles	0,29
5	Sesquioduro de isobutilaluminio (BASI), milimoles	Variable
	Temperatura, °C.	5
	Tiempo, horas	5

10 Se cargó tolueno al reactor, después de lo cual se
purgó éste con nitrógeno, se añadió butadieno y, seguida-
mente, se introdujeron en el orden siguiente, triisobuti-
luminio, sesquioduro de isobutilaluminio y tetracloru-
ro de titanio. Después de dos horas se inactivaron las --
15 reacciones con una parte en peso por cada 100 partes de --
polímero de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ter-butilfenol), --
disueltas en isopropil alcohol. Los polímeros se coagula-
ron en alcohol isopropílico y se secaron. En la siguiente
tabla se presenta un resumen de los ensayos:

Ensayo Nº	BASI Milímetros	TBA: TTC: BASI, Relación molar	TTC: BASI Relación molar	Conversión %
2	0,5	8:1:1,7	0,58:1	18,5
3	0,6	8:1:2,1	0,48:1	33

Por ejemplo, el polímero preparado en el ensayo 3, tenía las siguientes propiedades:

Viscosidad inherente	2,55
Microestructura, % de cis, por diferencia	96,5
Trans	0,9
Vinilo	2,6

281366

22 NOV 1966



22 NO



281366

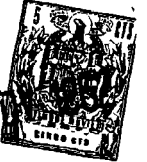
En la siguiente tabla se muestran más ejemplos de -
la invención, habiendo sido conducidos los ensayos indica-
dos como en el ejemplo precedente, ensayo número 3, excep-
to si se especifica de otro modo, y con resultados simila-
res:

5

<u>Ensayo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Temperatura de reaccion, °C</u>
4	{ trietilaluminio { tetrabromuro de titanio { ioduro de di-n-butilaluminio	Benceno	75
5	{ Trifenilaluminio { tetracloruro de titanio { Ioduro de di-n-propilaluminio	m-xileno	80
6	{ Di-n-butilmagnesio { Tetracloruro de titanio { Sesquioduro de etilaluminio	ciclohexano	85
7	{ Dietilmagnesio { Tetrabromuro de titanio { Ioduro de diisobutilaluminio	etilbenceno	78

281366

22 N





22 NO

281366

Los productos obtenidos mediante los ensayos 4 a 7, fueron polibutadienos que contenían aproximadamente 90% de adición cis 1,4.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de Noviembre de 1.961, bajo el número 153.750, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

20 1.- Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno para obtener un polímero que tiene un elevado porcentaje de adición cis, 1,4, caracterizado por poner en contacto 1,3-butadieno, en condiciones de polimerización, con un sistema catalítico obtenido mezclando (a) un compuesto organometálico que tiene la fórmula R_nM , donde R es alcohol, cicloalcohol, arilo, cicloalcoholalcohol, alcoholarilo, alcoholcicloalcohol, arilcicloalcohol, aralcohol, o un radical cicloalcoholarilo, conteniendo cada grupo R hasta 20 átomos de carbono inclusive, M es magnesio o aluminio, y n es un entero igual a la valencia del metal, m; b) un haluro de titanio elegido del grupo consistente en tetracloruro de titanio y tetrabromuro de titanio y (c) un yoduro organometálico de la fórmula $R_xM^yI_z$,

30



281366

donde R es un radical orgánico tal como se ha definido en
 tes, M' es zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio
 o talio, I es yodo, x y z son enteros elegidos del grupo
 consistente en 1, 2 y 3 e y es un entero elegido del gru-
 po consistente en 1 y 2 y, cuando $y=1$, $x+z$ = la valen-
 cia del metal M' y cuando $y=2$, $x+z$ = dos veces la va-
 lencia del metal M'.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracteriza-
 do porque la relación molar del compuesto $R_n M$ a dicho tetra-
 haluro de titanio está en la gama de 1,05:1 a 2:1, la
 relación molar del compuesto $R_n Al$ a dicho tetrahaluro de
 titanio está en la gama de 2:1 a 20:1, la relación molar
 de dicho tetrahaluro de titanio a dicho compuesto de yodu-
 ro organometálico está en la gama de 0,05:1 a 1:1.

3.- Un procedimiento según el punto 2, caracteriza-
 do porque la relación molar del $R_n M_g$ a dicho tetrahaluro
 de titanio está en la gama de 1,1:1 a 1,5:1.

4.- Un procedimiento según el punto 2, caracteriza-
 do porque la relación molar del compuesto $R_n Al$ a dicho te-
 trahaluro de titanio está en la gama de 3:1 a 10:1.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
 anteriores, caracterizado porque el catalizador consiste
 esencialmente en trisobutilaluminio, tetracloruro de ti-
 tanio y sesquiyoduro de isobutilaluminio.

6.- Un procedimiento según el punto 5, caracteriza-
 do porque dicho compuesto organometálico $R_n M$ es trietilal-
 uminio, dicho haluro de titanio es tetrabromuro de tita-
 nio y dicho yoduro organometálico es yoduro de di-n-butil-
 aluminio.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-

22 NOV



281366

tos 1 a 4, caracterizado porque dicho compuesto organo me
tálico R_nM es dietilmagnesio, dicho haluro de titanio es
tetrabromuro de titanio y dicho yoduro organometálico es
yoduro de diisobutilaluminio.

5 8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
1 a 4, caracterizado porque dicho compuesto organometáli-
co R_nM es trifenilaluminio, dicho haluro de titanio es --
tetracloruro de titanio y dicho yoduro organometálico es
yoduro de di-n-propilaluminio.

10 9.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
1 a 4, caracterizado porque dicho compuesto organometálico
 R_nM es di-n-butilmagnesio, dicho haluro de titanio es te-
tracloruro de titanio y dicho yoduro organo-metálico es -
sesquiyoduro de etilaluminio.

15 10.- Un procedimiento para polimerizar 1,3-butadie-
no.

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

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

Madrid,

22 NOV. 1962

Alberto de Estrada
Por Poder

G.D.S.