

15 FEB. 1963

P.- 23.702
Case no 61 - 27



2824 92
2824 92

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 15 de Noviembre de 1962, con el nº 282.492

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

" UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLIMERO
DE BUTADIENO-1,3"

Esta invención se refiere a la polimerización de butadieno para producir polímeros en donde las unidades están predominantemente en la configuración 1,4-cis.

5 Se sabe que las diolefinas conjugadas pueden polimerizarse a temperaturas y presiones relativamente bajas para producir polímeros de peso molecular elevado utilizando un catalizador mezclado formando un agente reductor organo-metálico y un compuesto reducible de un metal pesado. El mejor conocido de tales catalizadores consiste de mezclas
10 de trialquilos de aluminio con tetrahalogenuros de titanio



tales como tetracloruro de titanio. **2 8 2 4 9 2**

En la polimerización de butadieno, las unidades monoméricas pueden ligarse a configuraciones 1,4-cis, o 1,4-trans- p 1,2-. Se ha establecido que el polibutadieno puede estabilizarse para reemplazar el hule natural. Sin embargo, para este propósito, debe haber por lo menos el 80% y preferiblemente el 90% o más en la configuración 1,4-cis. Se sabe que cuando el butadieno se polimeriza utilizando un sistema catalítico formado mezclando tetraioduro de titanio con trietilo de aluminio, se produce un polímero que tiene un contenido elevado de 1,4-cis. Sin embargo, dicho sistema catalítico es costoso primariamente debido al coste del yodo. Por otra parte, el uso de tetracloruro de titanio, con trietilaluminio no permite la producción de un polímero que tenga más de aproximadamente 70% de unidades en la configuración 1,4-cis.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un polímero de butadieno en donde por lo menos el 80% y preferiblemente por lo menos el 90% de las unidades estén en la configuración 1,4-cis, utilizando $TiCl_3I$ como componente catalítico.

El objeto de la invención se logra en el procedimiento para producir un polímero de butadieno-1,3, en donde por lo menos el 80% está en la configuración 1,4 cis, que comprende polimerizar butadieno en presencia de un sistema catalítico formado mezclando (1) $TiCl_3I$, (2) un compuesto de órgano-aluminio que tiene un átomo de carbono de cada uno de por lo menos dos grupos de hidrocarburo unidos directamente al aluminio y (3) un compuesto polar,

282492

15



soluble en hidrocarburo, del grupo que consiste en amoníaco, aminas, compuestos hidroxílicos orgánicos y compuestos carboxílicos orgánicos, en el caso de utilizarse amoníaco o una amina la relación molar de la proporción de dicho amoníaco o amina a la proporción de dicho compuesto de órgano-aluminio siendo no mayor de 1 a 1.

El término "butadieno" según se utiliza a través de la especificación y cláusulas se refiere a butadieno-1,3 y no se pretende que incluya butadieno-1,2 o los derivados de butadieno-1,3 tales como clorobutadieno o isopreno.

Los compuestos de órgano-aluminio que se emplean en el sistema catalítico son aquellos que tienen un átomo de carbono de por lo menos dos grupos de hidrocarburo ligados directamente al aluminio. No es necesario que el tercer grupo substituyente sobre el aluminio sea un radical de hidrocarburo, aunque para los mejores resultados debe ser un radical de hidrocarburo o un átomo de halógeno. Estos compuestos pueden estar representados por la fórmula general: $AlR'R''R'''$ en donde R' y R'' son radicales de hidrocarburos y R''' es un átomo de halógeno o un radical de hidrocarburo. Los radicales de hidrocarburo pueden ser radicales de hidrocarburo alquílico, arílico, alquilarílico, o cicloalquílico. Son ejemplos de tales compuestos trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, monometildietilaluminio, monoetildimetilaluminio, trifenilaluminio, monocloruro de dietilaluminio, monobromuro de diisobutilaluminio, monoyoduro de diisobutilaluminio, y otras varias combinaciones de grupos similares y otros grupos de hidro-

282492



carburo. El tamaño de los grupos de hidrocarburo no es crítico aunque es generalmente deseable utilizar aquellos que tengan de 1 a 12 átomos de carbono y se prefiere de 2 a 6 átomos de carbono. Los compuestos de órgano-
5 aluminio son aquellos en los cuales los tres substituyentes son radicales de hidrocarburo, y de éstos, los compuestos preferidos son los dialquilaluminios en donde los radicales alquilo contienen cada uno de 2 a 6 átomos de carbono.

10 Según se estableció previamente, el compuesto polar soluble en hidrocarburo puede seleccionarse de amoníaco y todas las aminas. Las aminas preferidas son alquilaminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo monometilamina, dimetilamina, trimetilamina,
15 dipropilamina, tripropilamina, monoalilamina, trialilamina, mono-n-butilamina, di-n-butilamina, tri-n-butilamina, trisobutilamina, diamilamina, triamilamina, trihexilamina, diheptilamina, tricoctilamina, y trilaurilamina; pueden utilizarse también diamina, por ejemplo, etilendiaminas,
20 hexametilendiaminas. Se prefiere que los radicales alquilo en las alquilaminas contengan cada uno menos de 8, y preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Pueden emplearse también aril, aralquil y alcarilaminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo, anilina,
25 bencilamina, N-metilanilina, y N,N-dimetilanilina. Se prefieren aminas aromáticas que contienen sólo un anillo bencénico con respecto a aquellas que contienen dos o más anillos bencénicos ya que con las últimas hay una tendencia de la actividad de las aminas a reducirse como un resultado del impedimento entérico. También pueden usarse
30

282492



B. 1963

aminas alicíclicas como por ejemplo, ciclo hexilaminas y N-metilciclohexilamina. Pueden utilizarse también, aminas heterocíclicas tales como pirdina, N-etil-piperidina, N-metil-piperidina, N-metil-pirrolidina, N-etil-pirrolidina, y N-n-hexilpirrolidina, y pirrol. Pueden emplearse también aminas que contienen substituyentes hidróxilo, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, y trietanolamina.

Los compuestos polares solubles en hidrocarburo, pueden ser también compuestos hidroxílicos o carbonílicos orgánicos. Los compuestos hidroxílicos orgánicos son cualquiera de una variedad de alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol amílico, alcohol bencílico, etilenglicol, butano-1,4-diol, y fenoles tales como el fenol mismo, ortocresol, metacresol, paracresol, y fenol etoxilado. Los compuestos carbonílicos que pueden utilizarse en la práctica de la invención pueden estar representados por la fórmula general $X-\overset{O}{\parallel}{C}-Y$ en donde X es un radical de hidrocarburo o un radical heterocíclico que contienen ya sea un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno en un anillo con átomos de carbono y Y es un radical de hidrocarburo, un radical de oxihidrocarburo, un grupo OH (hidroxilo) o un átomo de hidrógeno. Tales compuestos carbonílicos incluyen: Aldehidos, tales como formaldehido, acetaldehido, benzaldehido y furfural; cetonas tales como acetona, metiletiletona, ciclohexanona y acetofenona; ácidos carbonílicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido octoico, ácido benzóico, ácido nicotínico; y ésteres tales como acetato de etilo y benzoato de metilo. Pueden utilizarse, si se desea, mezclas de varios compues-

282492



tos hidroxílicos o carbonílicos. Los radicales de hidrocarburo ligados al radical hidroxilo o carbonilo incluyen radicales alifáticos, cicloalifáticos arílicos y alquilarricos.

5 El tamaño de tales radicales no es crítico aunque está limitado por el requerimiento de que los compuestos deben ser solubles en hidrocarburos y es generalmente deseable que el tamaño sea tal que el compuesto hidróxilico y carbonílico orgánico contenga de 1 a 12 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Los compuestos preferidos son alcoholes alifáticos, y aldehídos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, y cetonas que contienen de 3 a 12 átomos de carbono.

15 Los componentes diferentes del sistema catalítico pueden utilizarse en cualquier orden deseado. Por ejemplo, el tricloromonoyoduro de titanio puede hacerse reaccionar con el compuesto de organoaluminio y el producto de reacción tratarse con el compuesto polar. O, el halogenuro de titanio puede mezclarse con el compuesto polar y esta mezcla a su vez mezclarse con el compuesto de organoaluminio. Por otra parte, puede formarse un complejo del compuesto del organoaluminio con el compuesto polar antes de mezclarse con el halogenuro de titanio. El último método para formar el catalizador es el preferido, particularmente cuando se utiliza amoníaco o una amina como componente polar soluble en hidrocarburo ya que proporciona una seguridad contra el uso de más compuesto nitrogenado que el necesario para proporcionar una relación de compuesto nitrogenado al compuesto de organoaluminio de 1 a 1. Es más importante que el uso de dicho exceso del compuesto nitrogena-

282492

15 F



do debe evitarse debido a que aún un pequeño exceso es capaz de inhibir totalmente la reacción de polimerización. El sistema catalítico puede prepararse en el recipiente de polimerización, si se desea, o puede formarse mezclando los varios componentes en un recipiente separado y después alimentando el recipiente de polimerización junto con el butadieno monomérico. Si el sistema catalítico se forma en el recipiente de polimerización es deseable que los componentes se mezclen antes de la adición del butadieno.

Es más conveniente expresar la cantidad de compuesto polar soluble en hidrocarburo requerido en la práctica de la invención, en términos de la cantidad de compuestos de organoaluminio presente. La cantidad necesaria varía, dependiendo de la naturaleza del compuesto particular que se está empleando, pero puede determinarse fácilmente mediante pruebas sencillas. Según se estableció previamente, cuando se utilizan compuestos nitrogenados, es decir, amoníaco o aminas, hay un límite superior de 1 mol de compuestos nitrogenados a 1 mol de compuestos de aluminio. Este límite es altamente crítico y no debe excederse o se inhibe la reacción de polimerización. La relación preferida en el caso de los compuestos nitrogenados está entre 0.8 y 1 mol de compuesto nitrogenado a 1 mol de compuesto de aluminio, pero pueden utilizarse cantidades inferiores que van hasta aproximadamente 0.4 moles por mol del compuesto de aluminio especialmente cuando se utilizan diaminas; por debajo de esta cantidad el rendimiento de polímero cae y el contenido de cis del polímero disminuye rápidamente. En el

282492



caso del uso de compuestos hidroxilicos y carbonilicos
orgánicas, se utiliza generalmente entre 0,1 y 0,6 mo-
les de dicho compuesto por mol de compuesto de aluminio.
La cantidad que se prefiere para los mejores resultados,
5 varía de aproximadamente 0.3 a 0.5 moles de compuesto po-
lar por mol del compuesto de aluminio.

La cantidad total de catalizador que se
requiere para efectuar la polimerización puede determi-
narse fácilmente por aquellos expertos en el arte y de-
10 pende de las condiciones particulares, tales como la tem-
peratura y las impurezas presentes. La concentración re-
lativa de cada uno de los componentes de los sistemas ca-
talíticos, varía también un poco con las condiciones ta-
les como la temperatura y las impurezas, pero para la pro-
15 ducción de polímeros de alto contenido de 1,4-cis de con-
formidad con la invención debe mantenerse dentro de lími-
tes bastante estrechos. La relación molar de la propor-
ción de organoaluminio a la proporción de tricloromonoyo-
duro de titanio puede variar sobre una escala de 1 a 1 y
20 de 3 a 1, pero para mejores resultados debe mantenerse en
la escala de aproximadamente 1,5 a 1 y 2.5 a 1.

La polimerización puede realizarse sobre
una amplia escala de temperaturas que varían de aproxima-
damente -25°C . a aproximadamente $+100^{\circ}\text{C}$., aunque pueden
25 emplearse temperaturas fuera de esta escala sin apartarse
de la invención. La velocidad de reacción es más bien len-
ta a las menores temperaturas dentro de esta escala y pa-
ra mayores temperaturas de polimerización, el contenido
de 1-4, cis del producto tiende a ser menor. La escala
30 de operación preferida está entre aproximadamente 0°C . y

15 F



282492

50°C., preferiblemente entre 10°C y 50°C.

Los reactivos se dispersan preferiblemente en un diluyente líquido no reactivo. Los líquidos que son más útiles para este propósito son los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, tales como butano, penta-
5 no, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y similares. Algunos líquidos halogenados tales como clorobenceno, y bromobenceno son también muy satisfactorios mientras que otros, tales como los tetracloruros de car-
10 bono y el cloroformo son indeseables. La experimentación distingue fácilmente entre los diluyentes deseables y los indeseables. El uso de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos como único diluyente da como resultado la producción de polímeros que son relativamente bajos en los contenidos
15 de 1,4-cis, siendo del orden de aproximadamente 80 a 85%. Por otra parte, el uso de líquidos aromáticos da como resultado polímeros que tienen un contenido de cis superior a 90%. Las mezclas de diluyentes aromáticos con diluyentes alifáticos y alicíclicos dan como resultado productos
20 intermedios. Por lo tanto, en la práctica de la presente invención, se prefiere utilizar líquidos aromáticos como un diluyente o por lo menos como componente predominante en una mezcla de diluyentes.

La invención se describirá con mayor detalle en los ejemplos siguientes. En estos ejemplos, se utiliza butadieno de calidad especial que tiene una pureza de
25 por lo menos 99.4%. A menos que se indique otra cosa se añade $TiCl_3$ como una solución 0.5 molar en benceno.

En los ejemplos, el diluyente se seca mediante destilación azeotrópica. Las polimerizaciones se
30

282492



realizan en botellas tapadas normales de corona de 198.45 g. que se han secado y purgado con nitrógeno previamente vigorosamente. Las botellas, llenadas con nitrógeno se tapan y los componentes de reacción se cargan utilizando una aguja hipodérmica insertada a través de un empaque de hule.

EJEMPLO 1

Se polimeriza butadieno en presencia de un catalizador formado mezclando tri-isobutilaluminio, alcohol butílico terciario y tricloromonoyoduro de titanio. Los ingredientes se cargan de conformidad con la siguiente fórmula.

Benceno	120 ml.
Triisobutilaluminio (solución 1 molar en benceno)	1.07×10^{-3} moles
Alcohol t-butílico	variable
Butadieno	30 ml.
$TiCl_3I$	0.6×10^{-3} moles

Los ingredientes se cargan en el orden mostrado en la fórmula anterior. Después de la adición de butadieno y antes de la adición de tricloromonoyoduro de titanio, las botellas se tapan, y los contenidos se enfrían a 0°C. Después de la inyección de $TiCl_3I$ las botellas se colocan en un baño de agua fijado a 12.8°C., y se hacen girar extremo-sobre-extremo durante 67 horas. La polimerización se detiene después mediante la inyección de 10 ml. de etanol. Los polímeros se recuperan enseguida a partir de la solución bencénica por precipitación con aproximadamente 200 ml. de la solución etanólica en un anti-

282492



oxidante y se secan bajo vacío a 50°C., durante 16 horas. La conversión se calcula con respecto al peso de monómero cargado y al peso de polímero obtenido. La micro-estructura de los polímeros se analiza por medio de un espectro fotómetro infrarrojo. El análisis se basa en la suposición de que el polímero contiene una ligadura insaturada por cada unidad monomérica. La estructura se reporta en términos de contenido de 1,4-cis y 1,2-debiéndose entender que el resto del polímero está en la relación 1,4-trans, los resultados se muestran en el cuadro I.

C U A D R O I

Botella Número	Relación molar de t/BuOH/AIR ₂	Conversión (por ciento)	Contenido de 1,4-cis (por ciento)	Contenido de 1,2 (por ciento)
1	0	60	61	3.6
2	.15	99	81	2.8
3	.30	71	80	3.4
4	.45	85	38.5	3.3

La prueba mostrada por la botella 1 no está de conformidad con la invención pero se incluye que muestra la necesidad del compuesto polar en la producción de un producto con alto contenido de cis.

EJEMPLO 2.

Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 1 excepto que el alcohol butílico terciario se reemplaza por otros alcoholes diferentes. Los resultados se muestran en el cuadro II.



CUADRO II 282492

	<u>Alcohol</u>	<u>Relación molar de ROH/AlR₃</u>	<u>Conversión (%)</u>	<u>Contenido de 1,4-cis (%)</u>	<u>Contenido de 1,2 (%)</u>
5	Metanol	0.3	94	80.5	4.2
	Metanol	0.45	39	90.7	3.1
	Etanol	0.47	57	80	3.5
	Etanol	0.55	11	80	5.3
	Alcohol t-amílico	0.30	100	88.4	3.6
10	Alcohol t-amílico	0.45	98	87.5	3.9

EJEMPLO 3

Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 1 excepto que se reemplaza el alcohol t-butílico por otros compuestos carbonílicos diferentes. El tiempo de reacción es de aproximadamente 24 horas después de lo cual se detiene la polimerización y el producto se recupera y se prueba como en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en el cuadro III.

20 CUADRO III

	<u>Compuesto</u>	<u>Relación molar de aditivo/AlR₃</u>	<u>Conversión (%)</u>	<u>Contenido de 1,4-cis (%)</u>	<u>Contenido de 1,2 (%)</u>
	Metiletil-cetona	0.45	29	88	3.6
25	Acetofenona	0.45	68	86	3.4
	Benzaldehido	0.45	63	80	4.4
	Furfural	0.60	63	83	3.5

EJEMPLO 4

Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 1 excepto que el alcohol t-butílico se reemplaza por trieti-



282492

lamina y el tri-isobutilaluminio se utiliza como una solución 1 molar en n-heptano.

El tiempo de reacción es de 17 horas, después de lo cual se obtiene la polimerización y el producto se recupera y se prueba como en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en el cuadro IV.

CUADRO IV

	Cantidad de ET_3N (milimoles)	Relación molar de ET_3N/AlR_3	Conversión (%)	Contenido de 1,4-cis (%)	Contenido de 1,2- (%)
10	0	0	52.0	56.0	3.5
	0.35	0.33	63	52.0	3.0
	0.35	0.33	62.0	62.0	3.6
	0.53	0.50	68	62.0	3.5
15	0.71	0.66	59.0	68.0	3.9
	0.86	0.80	81.0	83.0	3.5
	0.96	0.90	95.0	91.0	3.7
	1.07	1.0	97	91.0	4.0
	1.07	1.0	100	90.0	3.7
20	1.42	1.5	0	-	-

EJEMPLO 5

Se polimeriza butadieno mediante un procedimiento generalmente similar al del ejemplo 4, pero la trietilamina del ejemplo 4, se reemplaza por dietilamina, monoetilamina, o amoníaco gaseoso. Se utiliza la siguiente fórmula de carga.

- Benceno 100 ml
- Triisobutilaluminio (solución un molar en benceno) 0.54 ml.
- Aditivo (compuesto nitrogenado) variable
- Butadieno 15 ml.
- $TiCl_3I$ 0.60 ml.

282492



Los contenidos de las botellas se añejan como en el ejemplo 4. Esta vez, sin embargo, la polimerización procede a 12.8°C., durante 18 horas. Los resultados se muestran en el cuadro V.

5

CUADRO V

	Cantidad de aditivo (milimoles)	Relación molar de aditivo/ AlR_3	Conversión (%)	Contenido de 1,4-cis (%)	Contenido de 1,2-cis (%)
10	Aditivo - dietilamina $(C_2H_5)_2NH$				
	0	0	58	67.0	3.1
	0.22	0.4	62	72.0	3.5
	0.51	0.9	78	86.0	3.6
	0.65	1.2	0	-	-
15	Aditivo - monoetilamina, $(C_2H_5)NH_2$				
	0.22	0.4	61	63.0	3.5
	0.51	0.9	57	88.0	3.6
	0.65	1.2	0	-	-
	Aditivo - amoníaco, NH_3				
20	0.22	0.4	71	68.0	3.3
	0.51	0.9	84	83.0	5.0
	0.65	1.2	0	-	-

EJEMPLO 6

25 Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 4, excepto que se varía la cantidad de triisobutilaluminio. La relación molar de trietilamina a triisobutilaluminio se mantiene constante a 0,95/mol de compuesto de aluminio. Los resultados se presentan en el cuadro VI.

30



CUADRO VI

282492

milimoles de Al(i-Bu) ₃	Relación mo- lar de Al/TiCl ₃ I	Conversión (%)	Contenido de 1,4-cis (%)	Contenido de 1,2- (%)
0.90	1.5	92.	90.0	4.0
1.02	1.7	95	90.2	3.6
1.26	2.1	95	88.0	3.9
1.50	2.5	86	88.1	3.8

EJEMPLO 7

Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 4 excepto que se reemplaza una porción del triisobutilaluminio por monocloruro de dietilaluminio. La cantidad total de los dos compuestos de aluminio es constante a 1.08 milimoles. La cantidad de trietilamina es de 0.95 moles por mol de aluminio. La polimerización procede a 12.8°C. durante 21 horas después de lo cual el polímero se recupera y se prueba como en el ejemplo 4. Los resultados se presentan en el cuadro VII.

CUADRO VII

Porcentaje de AlEt ₂ Cl sobre el compuesto de aluminio total	Conversión (%)	Contenido de 1,4-cis (%)	Contenido de 1,2 (%)
9.3	78	89.5	3.8
18.5	100	92.3	3.4
37.0	38	93.1	3.6
55.6	37	90.0	3.9
74.2	94	37.0	3.6
100	76	91.5	3.8



282492

EJEMPLO 8

Se polimeriza butadieno en presencia de un catalizador formado mezclando triisobutilaluminio, etanolamina y tricloromonoyoduro de titanio. Los ingredientes se cargan de conformidad con la siguiente fórmula:

5
10

Benceno	100 ml
Triisobutilaluminio (solución 1 molar en benceno)	1.08×10^{-3} moles
Etanolamina	0.68×10^{-3} moles
Butadieno	20 ml.
$TiCl_3I$	0.60×10^{-3} moles

La reacción de polimerización se deja proceder a 12.8°C. durante 21 horas después de lo cual la reacción se detiene y el polímero se recupera y se prueba como en el ejemplo 1. Se logra una conversión de 86% y el producto se analiza como 80.5% de polímero en 1,4-cis y 3.6% de polímero 1,2.

EJEMPLO 9

Se polimeriza butadieno como en el ejemplo 8 excepto que se utilizan cantidades variables de hexametilendiamina en vez de etanolamina. La polimerización se realiza a 12.8°C. durante períodos variables después de lo cual el producto se recupera y se prueba como en los ejemplos anteriores. Los resultados se muestran en el cuadro VIII.

CUADRO VIII

Relación molar de diamina/ AlR_3	Tiempo de reacción (días)	Conversión (%)	Contenido de 1,4-cis (%)	Contenido de 1,2- (%)
0.4	1	73	84.0	4.6
0.5	6	98.5	88.0	5.5
0.6	6	64	91.2	5.0

282492



383

Los ejemplos anteriores muestran los resultados obtenidos con un número representativo de compuestos polares solubles en hidrocarburo y estos pueden reemplazarse fácilmente por otros compuestos hidroxílicos, carbonílicos, o nitrogenados según se describe en la presente. Similarmente, los trialquilaluminios utilizados en los ejemplos pueden reemplazarse por otros compuestos mencionados y por halogenuros de dialquilaluminio que aquellos expertos en el arte saben que funcionan en la polimerización como catalizadores de una manera similar a los trialquilaluminios.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá con fecha 17 de Noviembre de 1961, bajo el número 836.304 y 25 de Noviembre de 1961 Nº 836.862, 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 en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para producir un polímero de butadieno-1,3 en donde por lo menos el 80% de

30

282492



las unidades está en la configuración 1,4-cis, utilizando un sistema catalítico que comprende un tetrahalogenuro de titanio y un compuesto de organoaluminio, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico formado mezclando:

- (a) tricloromonoyoduro de titanio
- (b) un compuesto de organoaluminio que tiene un átomo de carbono de cada uno de por lo menos dos grupos de hidrocarburo ligados directamente al aluminio, y
- (c) un compuesto polat soluble en hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste de amoníaco, aminas, compuestos hidroxílicos orgánicos y compuestos carbonílicos orgánicos, en el caso de que se utilice amoníaco o una amina, la relación molar de la proporción de dicho amoníaco o amina a la proporción de dicho compuesto de organoaluminio siendo no mayor de 1 : 1, y preferiblemente de 0.4 : 1 a 1 : 1, y dicha polimerización efectuándose preferiblemente a una temperatura de 0°C. a 50°C., y en un medio líquido no reactivo, preferiblemente en un hidrocarburo aromático no reactivo, tal como benceno.

2.- Un procedimiento de conformidad con la cláusula 1, caracterizado porque el compuesto de organoaluminio corresponde a la fórmula $AlR'R''R'''$ en donde R' y R'' representan radicales de hidrocarburo y R''' representan un átomo de halógeno o un radical de hidrocarburo, tal como un trialquilaluminio, dichos radicales de hidrocarburo conteniendo preferiblemente cada uno de 1 a 12, particularmente de 2 a 5, átomos de carbono.

3.- Un procedimiento de conformidad con la cláusula 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar de

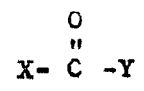


282492

la proporción del compuesto de organoaluminio a la proporción de tricloromonoyoduro de titanio está entre 1 : 1 y 3 : 1, preferiblemente entre 1.5 : 1 y 2.5 : 1.

5 4.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 1 a 3, caracterizado porque el compuesto polar soluble en hidrocarburo es una alquil-
amina o diamina primaria, secundaria o terciaria no sustituida o hidroxí-substituida en donde el o cada radical alquilo contiene menos de 8 y preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, tales como mono-, di- y tri-etilamina, hexametilendiamine, y etanolamina.
10

5.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 1 a 3, caracterizado porque el compuesto polar soluble en hidrocarburo es un compuesto hidroxílico orgánico o un compuesto carboxílico orgánico que corresponde a la fórmula general
15



20 en donde X representa un radical de hidrocarburo o un radical heterocíclico que contiene ya sea un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno en un anillo con átomos de carbono, y Y representa un radical de hidrocarburo, un radical de oxi-hidrocarburo, un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno, dicho compuesto polar soluble en hidrocarburo
25 siendo preferiblemente un alcohol alifático, una cetona

