



285046

285046

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIPENTADIENOS ISOTACTICOS CIS-1,4", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. En una anterior solicitud de patente de la  
peticionaria se reivindicaba un polimero cristalino de  
1,3-pentadieno caracterizado por tener encadenamiento  
cis-1,4 de las unidades monoméricas y configuración sindio-  
táctica de los átomos de carbono asimétricos. Este polimero  
tiene un período de identidad, en la dirección de las cadenas,  
de unos 8,5 Å y en estado cristalino muestra en el espectro  
infrarrojo algunas bandas características que están ausentes  
en el espectro del polimero fundido o del polimero en solu-  
10. ción, las más intensas de las cuales se hallan en las

285648

11



11,67 micras, las 10,8 micras, las 10 micras y las 8,85 micras.

5. A partir del 1,3-pentadieno hemos obtenido ahora, sorprendentemente, un nuevo polímero cristalino que tiene un encadenamiento prevalentemente cis-1,4, como el polímero reivindicato antes, pero que, a diferencia de él, presenta una configuración isotáctica de los átomos de carbono asimétricos.

10. El polímero objeto de este invento puede diferenciarse del polipentadieno cis-1,4 conocido mediante los exámenes con rayos X y rayos infrarrojos. Por el espectro de su fibra puede determinarse un período de identidad de 8,1 Å aproximadamente, valor que está de acuerdo solamente con una estructura cis-1,4 isotáctica, mientras que el 15. período de identidad del polímero sindiotáctico expuesto en la solicitud de patente española Nº 277.291, depositada en 12 de mayo de 1.962, es de 8,5 Å aproximadamente. En el 20. espectro de la fibra de los dos polímeros se observan diferencias notables, que se refieren no solamente a la posición de las manchas de difracción, sino también al estado de la intensidad difractada sobre las dos primeras capas.

25. En el espectro del polímero sindiotáctico, la intensidad total difractada sobre la segunda capa es mayor que la difractada sobre la primera capa, mientras que en el espectro del nuevo polímero se observa lo contrario. Esto es otra demostración de la estructura cis-1,4 isotáctica del nuevo polímero.

30. El espectro de rayos infrarrojos registrado con un contador Geiger en el nuevo polímero (figura 3), en el que las ordenadas reflejan la intensidad relativa y las abscisas los ángulos de difracción  $2\theta$  (CuK alfa), presenta



1963

285046

dos picos correspondientes a los ángulos de difracción  $2\theta = 17^\circ$  y  $2\theta = 18,8^\circ$  y aparece distinto del espectro del polímero sindiotáctico, a causa principalmente de la diferente proporción entre las intensidades de los dos picos.

5. El espectro infrarrojo del nuevo polímero, en estado de fusión o en solución (figura 1, línea continua), difiere sólo un poco del espectro del polipentadieno cis-1,4 sindiotáctico (figura 2, línea continua) y, igual que el espectro de este último, presenta una banda intensa en la zona alrededor de las 13,3 micras, característica de los enlaces dobles internos del tipo cis.
- 10.

Notables diferencias se observan, sin embargo, en el espectro de los dos polímeros en estado cristalino: el espectro del polímero isotáctico (figura 1, línea de trazos) presenta algunas bandas (ausentes en el espectro del polímero disuelto o fundido) de las que las más intensas se hallan en 11,88 micras, 10,8 micras, 9,95 micras, 9,12 micras y 8,87 micras.

- 15.
20. La posición de estas bandas, por lo tanto, es en general diferente de la de las bandas del polímero sindiotáctico (figura 2, línea de trazos).

25. Un elemento particularmente característico para diferenciar los dos polímeros a base de su espectro infrarrojo en estado cristalino es la posición de la banda de los enlaces dobles internos del tipo cis, que en el caso del polímero sindiotáctico se hallan alrededor de las 13,2 micras, mientras en el caso del polímero isotáctico se halla alrededor de las 13,4 micras.

30. En los espectros infrarrojos de las figuras 1 y 2, las ordenadas reflejan la absorbencia y las abscisas repre-

285046

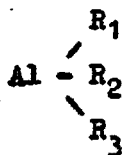


sentan hacia abajo la longitud de onda en micras y hacia arriba la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

5. El polímero cristalino de 1,3-pentadieno con estructura cis-1,4 isotáctica que constituye un objeto de este invento, se obtiene con catalizadores preparados haciendo reaccionar alquilo de aluminio con alcóxidos de titanio.

10. Estos catalizadores dan, en el caso del butadieno y de las diolefinas del tipo  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}_2$  (donde R es un alquilo), tales como por ejemplo el isopreno, polímeros con encadenamiento 1,2, como se reivindica en la patente italiana Nº 538.453; por consiguiente, no podía preverse que los mismos catalizadores pudieran dar, en el caso del 1,3-pentadieno, polímeros con estructura isotáctica cis-1,4.

15. Para preparar el catalizador conforme a este invento, puede emplearse cualquier compuesto orgánico de aluminio de la fórmula general



25. donde  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  pueden ser grupos alquilo, alkilarilo o cicloalquilo iguales o diferentes, y  $\text{R}_1$  puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alkilarilo o cicloalquilo.

30. Como ejemplos no limitativos de compuestos orgánicos de aluminio, cabe mencionar: el monohidruro dimetilico de aluminio, el monohidruro dietilico de aluminio, el monohidruro diisopropilico de aluminio, el monohidruro

285046



dibutílico de aluminio, el monohidruro dihexílico de aluminio, el monohidruro dioctílico de aluminio, el monohidruro etilisobutílico de aluminio, el monohidruro etilpropílico de aluminio, el monohidruro etilhexílico de aluminio, el trietilaluminio, el triisobutil-aluminio, el tridodecil-alu-  
5. minio, el triciclohexil-aluminio, el dietil-monobencil-alu-  
minio, etc.

Puede usarse también una mezcla en cualquier proporción de un monohidruro dialquílico de aluminio con un trialkil-aluminio.  
10.

Como compuesto de titanio puede usarse cualquier compuesto del tipo  $Ti(OR)_4$ , donde R puede ser un grupo alquilo, arilo, alkilarilo o cicloalkilo.

Como ejemplos no limitativos de compuestos de titanio, cabe mencionar: el tetra-n-butóxido de titanio, el tetraisopropóxido de titanio, el tetrafenolato de titanio y el tetraetóxido de titanio.  
15.

La preparación del catalizador se efectúa de preferencia en un disolvente hidrocarburo alifático o aromático, por simple mezcla de los dos reactivos, de preferencia a temperatura ambiente.  
20.

La proporción aluminio/titanio puede variar dentro de límites muy amplios, por ejemplo entre 1:1 y 100:1, y de preferencia entre 3:1 y 15:1.

La gama de temperatura en que puede efectuarse la polimerización es muy amplia: puede actuarse a temperaturas comprendidas entre unos  $-100^{\circ}C$  y  $+100^{\circ}C$ , y de preferencia entre  $-50^{\circ}C$  y  $+50^{\circ}C$ .  
25.

Como disolvente para la polimerización puede usarse cualquier hidrocarburo aromático o alifático. También  
30.

35046

11 F



es posible actuar en ausencia de disolventes extraños empleando un exceso del monómero líquido.

5. El polipentadieno cis-1,4 obtenido con los catalizadores preparados a base de alquilos de aluminio y tetraalcoxidos de titanio presenta un punto de fusión de 40-45°C, o sea ligeramente superior al del caucho natural; esta propiedad lo hace particularmente apto para el uso en el campo de los elastómeros.

10. Vulcanizando el polipentadieno isotáctico cis-1,4 según los métodos conocidos, es posible de hecho obtener productos vulcanizados que son amorfos a la temperatura ambiente, en estado no estirado, pero cristalinos cuando están estirados. Estos productos vulcanizados se caracterizan por consiguiente por un módulo inicial bajo y una gran resistencia a la tracción; además, por la configuración particular de las cadenas a causa del encadenamiento cis-1,4, presentan gran elasticidad de rebote, comparable a la del caucho natural.

15. El polipentadieno isotáctico cis-1,4 obtenido por el procedimiento que se reivindica en la solicitud aquí expuesta, tiene de ordinario un peso molecular bastante elevado (con  $[\eta]$  de 6 a 7 aproximadamente (100 cc/g)).

20. Debe agregarse que el polipentadieno isotáctico cis-1,4 se degrada con facilidad durante el tratamiento en la mezcladora, y por lo tanto la producción directa, en la polimerización, de un polímero de peso molecular elevado no es un inconveniente.

25. En este aspecto, el polipentadieno cis-1,4 presenta un comportamiento muy semejante al del caucho natural y distinto del comportamiento del polibutadieno cis-1,4, que

30.

285040

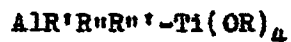


como se sabe, no experimenta degradación en la mezcladora y por lo tanto debe obtenerse directamente, por polimerización, con el peso molecular deseado.

5. También debe observarse que los productos vulcanizados que se obtienen del polipentadieno isotáctico cis-1,4 presentan una resistencia al desgarro superior a los que se obtienen del polibutadieno cis-1,4.

Los productos brutos de polimerización obtenidos con el sistema catalítico a base de

10.



tienen por lo general un contenido de unidades cis-1,4 de 60 a 70% aproximadamente (determinado por el método analítico que se describe más adelante).

15.

Pueden obtenerse polímeros con mayor contenido de unidades cis-1,4 eliminando del producto de la polimerización las macromoléculas con un contenido inferior de cis-1,4. Esto puede efectuarse empleando el método descrito en la solicitud de patente española Nº 277.291, depositada el 12 de mayo de 1.962, o sea disolviendo el polímero en benceno o en otro disolvente y precipitándolo luego otra vez con metilencilcetona. De esta manera quedan en la solución las macromoléculas estéricamente menos puras, que son más solubles a causa de su menor tendencia a cristalizar.

20.

25.

Repetiendo dos o tres veces las operaciones de disolución y reprecipitación, es posible obtener polímeros con un contenido de unidades cis-1,4 del 85 al 90% apro-

285046



ximadamente. Sin embargo, para la mayoría de los usos, tales como el empleo como elastómeros, la purificación del producto no es necesaria.

Análisis infrarrojo del polipentadieno cis-1,4

5. El polímero se examina en una solución de sulfuro de carbono. Se determina la insaturación de tipo trans por la banda óptica en las 10,35 micras, mientras que la del tipo de vinilo se determina por la densidad óptica en las 11 micras, asumiendo un coeficiente de absorción para las dos bandas de  $10 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \times \text{moles}^{-1} \times \text{ml}$  y de  $12 \times 10^4 \times \text{cm}^{-1} \times \text{moles}^{-1} \times \text{ml}$ , respectivamente, que son valores medios expuestos en la literatura (véase A.L. Mc Murray y V. Thornton, Anal. Chem. 24, 318, 1952).

10. La densidad óptica de la banda en 10,35 micras se lee respecto a la línea de base trazada entre 10,08 y 10,55 micras; la de la banda en 11 micras, respecto a la línea de base trazada entre 10,8 y 11,2 micras.

15. El porcentaje de insaturación de tipo trans se calcula con la fórmula

20. 
$$Ct \% = \frac{D_{10.35} \times 6,8 \times 10^2}{SP}$$

y la del tipo vinilo con la fórmula

25. 
$$C_{vin} \% = \frac{D_{11} \times 5,7 \times 10^2}{SP}$$

donde S = espesor de la célula en cm

P = mg de polímero disueltos en 10 ml.

28504-10 FEB 1963

El porcentaje de insaturación de tipo cis-1,4 se calcula como se ha dicho antes, por la diferencia:

$$C_{cis}\% = 100 - (C_t\% + C_{vin}\%)$$

5.

EJEMPLO 1.

Se efectúa la polimerización en un tubo de vidrio para ensayos, de 100 cc. En este tubo de ensayo, después de eliminar el aire y de introducir N<sub>2</sub> anhidro, se introducen las sustancias siguientes, procediendo sin ningún contacto con el aire:

10.

benceno anhidro	80 cc
tetra-n-butóxido de titanio	0,6 cc
trietyl-aluminio	1,8 cc.

15.

Se lleva la temperatura hasta 0°C y se añaden luego a la mezcla homogeneizada 15 cc de 1,3 pentadieno (99% de isómero trans). El monómero se añade 2 a 4 minutos después de la formación del catalizador. Todo ello se mantiene a 0°C durante 18 horas y luego se interrumpe la polimerización por adición de metanol. Seguidamente se coagula el polímero añadiendo un exceso de metanol y luego se seca en vacío.

20.

25.

Se obtienen así 3 g de un polímero sólido cristalino, que en el análisis infrarrojo aparece constituido por:

285046



- 71% de enlaces dobles del tipo cis
- 8% de enlaces dobles del tipo vinilo
- 21% de enlaces dobles del tipo trans.

5. Se disuelve el polímero en benceno y se le reprecipita con metiletilcetona; luego se le somete de nuevo al análisis infrarrojo:

- 10.
- 78% de enlaces dobles del tipo cis
  - 17% de enlaces dobles del tipo trans
  - 5% de enlaces dobles del tipo vinilo.

Después de otra purificación por disolución en benceno y reprecipitación con metiletilcetona, el polímero presenta las características siguientes:

- 15.
- composición según análisis infrarrojo:
    - { 85% de enlaces dobles del tipo cis
    - { 12% de enlaces dobles del tipo trans
    - { 3% de enlaces dobles del tipo vinilo

20.

-cristalino a los rayos X en el examen a temperatura ambiente (El espectro de los rayos X, registrado con un contador Geiger, se expone en la Figura 3)

25.

-viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, 7,04 (100 cc/g)

-temperatura de fusión (bajo el microscopio polarizador), 43°C.

285043



1963

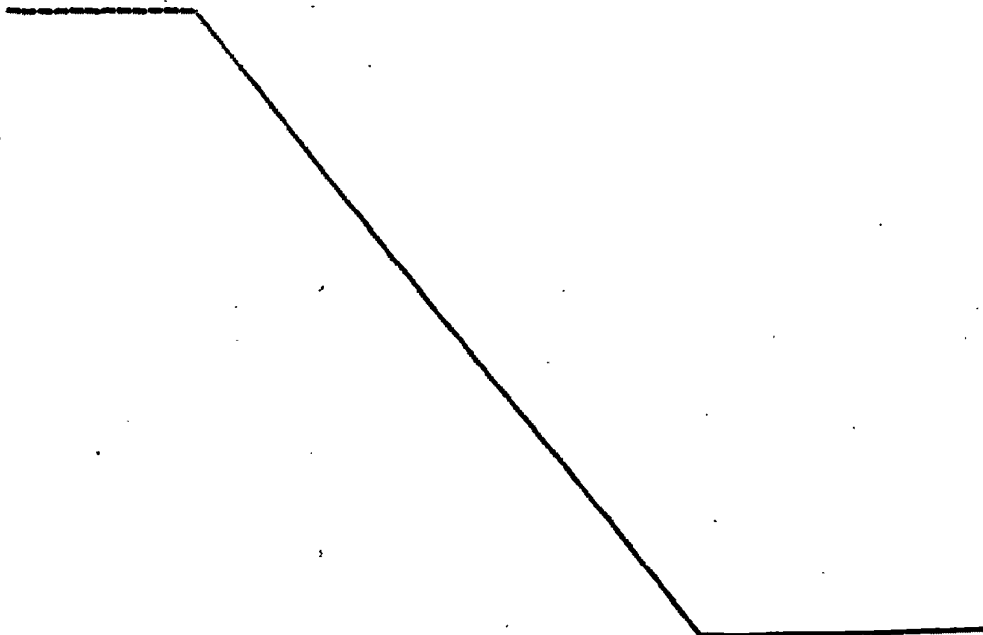
EJEMPLO 2.

Se efectúa la polimerización como en el ejemplo 1, pero actuando a +20°C en lugar de 0°C.

5. Al cabo de 5 horas se obtienen 4,2 g de polímero cristalino, que en el análisis infrarrojo aparece constituido por:

66% de enlaces dobles cis  
25% de enlaces dobles trans  
9% de enlaces dobles vinilo.

10. Después de purificar por medio de dos operaciones de disolución y reprecipitación con metiletiloetona tal como se ha descrito en el ejemplo 1, el polímero tiene un contenido de unidades cis-1,4 del 85% aproximadamente y aparece claramente cristalino en el examen con los rayos X.





11 FEB

EJEMPLO 3

La polimerización se realiza fundamentalmente como en el Ejemplo 1, empleando tolueno en lugar de benceno y actuando a  $-20^{\circ}\text{C}$  en lugar de  $0^{\circ}\text{C}$ .

5. Al cabo de 60 horas se obtienen 3 g de polímero cristalino con un contenido de unidades cis-1,4 del 71% aproximadamente.

Después de la purificación, se obtiene un producto con un contenido de unidades cis-1,4 del 86%.

10. EJEMPLO 4

Procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se emplean los reactivos siguientes:

benceno anhidro	80 cc
tetraisopropilato de titanio	0,6 cc
15. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,6 cc
pentadieno (95% de trans)	15 cc.

20. Después de polimerizar a  $0^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas y de coagular con metanol, se obtiene, con conversiones del 45%, un producto que tiene un contenido de unidades cis-1,4 del 69% y la cristalinidad a los rayos X que se deriva de la estructura isotáctica.

25. Después de purificar por disolución en benceno y reprecipitación con metiletilcetona, se obtiene un producto que contiene 87% de unidades con encadenamiento cis-1,4 y que posee una viscosidad intrínseca de 5,84 (100 cc/g), determinada en tolueno a  $30^{\circ}\text{C}$ .

285



EJEMPLO 5

En este ensayo se usaron 40 cc de n-heptano anhidro, en el que se habian disuelto a 0°C, por el orden en que se exponen, las substancias siguientes:

5.           tetra-n-butóxido de titanio                           0,3 cc  
               $Al(C_2H_5)_3$    0,9 cc  
              pentadieno (95% de trans)                       6,0 cc.

La polimerización se efectuó a 0°C durante 2 días. Se obtuvieron 3 g de polipentadieno escasamente cristalino, que tenia la composición siguiente:

10.           52% de unidades cis-1,4  
              36% de unidades trans  
              12% de unidades de vinilo.

EJEMPLO 6

15.           La polimerización se efectuó empleando el mismo pentadieno como disolvente.

20.           0,2 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  y 0,005 cc de tetraisopropóxido de titanio se disolvieron en 10 cc de pentadieno (96% de isómero trans). Al cabo de 2 días se interrumpió la polimerización por adición de metanol y se obtuvieron 0,3 g de polvo seco, con un contenido de unidades cis-1,4 del 50%.



285646

EJEMPLO 7

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 1, se emplearon las sustancias siguientes:

	tolueno	30 cc
5.	triisobutil-aluminio	0,6 cc
	tetra-n-butóxido de titanio	0,2 cc
	pentadieno	4,0 cc.

La polimerización se efectuó a 0°C y se interrumpió al cabo de 40 horas por adición de metanol.

10. Se obtuvieron 1,9 g de polipentadieno con un contenido de unidades cis-1,4 del 66%; después de enriquecimiento, se obtuvo un producto que contenía 82% de unidades cis-1,4.

EJEMPLO 8

15. Empleando el isómero cis puro del pentadieno, se efectuó la polimerización con las cantidades siguientes:

	benceno anhidro	25 cc
	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,6 cc
	tetra-n-butóxido de titanio	0,2 cc
20.	pentadieno (100% de cis)	4,0 cc.

Después de 24 horas a 0°C, por coagulación en metanol y secado se obtuvieron 0,8 g de polipentadieno, que en el examen infrarrojo mostró un contenido de unidades cis-1,4 del 78%. Después de enriquecimiento, el contenido aumentó al 87%.

283048



EJEMPLOS 9 a 13

Le polimerización se efectuó como en el Ejemplo 1, pero en lugar de trietil-aluminio se emplearon cantidades equimoleculares de uno de los siguientes alquilos de aluminio: trihexil-aluminio, trimetil-aluminio, tridodecil-aluminio, triciclohexil-aluminio y dietilmonobencil-aluminio.

5.

Se obtuvo siempre polipentadieno con un encadenamiento prevalentemente cis-1,4 (alrededor del 70% en el polímero bruto; alrededor del 85% después de purificación), que es cristalino a la temperatura ambiente.

10.

EJEMPLOS 14 a 16

Se efectua la polimerización como en el Ejemplo 1, pero en lugar de trabutóxido de titanio se emplean cantidades equimoleculares de uno de los compuestos siguientes:

15.

tetrabenzóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio. Los resultados son prácticamente idénticos a los del Ejemplo 1.

20.

EJEMPLO 17

Se mezclan en una mezcladora de rodillos 100 partes en peso de polipentadieno isotáctico cis-1,4, que contiene 75% de unidades cis-1,4 y se ha obtenido conforme a los ejemplos precedentes, con estos ingredientes:

285046



	fenil-beta-naftilemina	1 parte	FEB. 1953	peso
	ácido láurico	2 partes		en peso
	Óxido de zinc	5 "	"	"
	Valcafor HBS (a)	1,8 "	"	"
5.	Sulfasan R (b)	2,2 "	"	"

(a) Ciclohexilbenzotiazil-sulfonamida, producto de la ICI

(b) Disulfuro de morfolina, producto de la Monsanto Chemical Co.

10. La mezcla así obtenida se vulcaniza en una prensa a la temperatura de 150°C, durante 40 minutos. El producto vulcanizado presenta las características siguientes:

	resistencia a la tracción	190 kg/cm <sup>2</sup>
	alargamiento de rotura	1240 %
15.	módulo a 300%	13 kg/cm <sup>2</sup> .

EJEMPLO 18

20. Como reactor de polimerización se usa un tubo de ensayo de vidrio, de 100 cc, provisto de tubo lateral para aplicación de vacío e introducción de nitrógeno. En este tubo de ensayo, después de eliminar el aire y de introducir N<sub>2</sub> anhidro, se depositan, por el orden en que están citadas, las sustancias siguientes:

	benceno anhidro	80 cc
	tetraisopropóxido de titanio	0,3 cc
25.	monohidruro de dietil-aluminio	0,5 cc

Se lleva la temperatura hasta 0°C y luego se añaden a la mezcla homogeneizada 15 cc de 1,3-pentadieno



285046

(98% de isómero trans y 2% de isómero cis). El monómero se añade 2 a 4 minutos después de la formación del catalizador. Todo ello se mantiene a 0°C durante 18 horas y luego se interrumpe la polimerización por adición de metanol. A continuación se coagula el polímero añadiendo un exceso de metanol y luego se seca en vacío.

5.

Se obtienen así 2,8 g de un polímero sólido cristalino, que en el análisis infrarrojo aparece estar constituido por:

10.

66% de enlaces dobles de tipo cis  
 10% " " " " " vinilo  
 24% " " " " " trans.

Se disuelve el polímero en benceno y se le reprecipita con metiletilcetona; luego se le somete otra vez al análisis infrarrojo:

15.

72% de enlaces dobles del tipo cis  
 20% " " " " " trans  
 8% " " " " " vinilo.

Después de otra purificación por disolución en benceno y reprecipitación con metiletilcetona, el polímero presenta las características siguientes:

20.

- composición según análisis infrarrojo: 84% de enlaces dobles de tipo cis  
 11% " " " " " trans  
 8% " " " " " vinilo

25.

- cristalino al examen con los rayos X a temperatura ambiente  
 - viscosidad intrínseca (determinada en tolueno a 30°C)  $[\eta] = \sim 5$  (100 cc/g)  
 - temperatura de fusión (bajo el microscópico polarizador), 40°C.



EJEMPLO 19

285046

La polimerización se efectúa como en el Ejemplo 18, pero actuando a +20°C en lugar de 0°C.

5. Al cabo de 5 horas se obtienen 3,2 g de un polímero sólido cristalino, que en el análisis infrarrojo aparece constituido por:

- 61% de enlaces dobles cis
- 27% " " " trans
- 12% " " " de vinilo

10. Después de purificar por medio de dos operaciones de disolución y reprecipitación con metilacetona tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, el polímero tiene un contenido de unidades cis-1,4 de 83% aproximadamente y aparece cristalino en el examen con los rayos X.

15. EJEMPLO 20

La polimerización se efectúa fundamentalmente como en el Ejemplo 18, pero empleando tolueno en lugar de benceno y actuando a -20°C en lugar de 0°C.

20. Después de 50 horas se obtienen 2,2 g de polímero cristalino, con un contenido de unidades cis-1,4 del 65% aproximadamente.

Después de purificar, se obtiene un producto con un contenido de unidades cis-1,4 del 86%.

285046



EJEMPLO 21

Procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 18, se emplearon los reactivos siguientes:

	benceno anhidro	30 cc
5.	tetra-n-butóxido de titanio	0,2 cc
	$Al(C_2H_5)_2H$	0,35 cc

Se envejeció el catalizador a 20°C durante 5 minutos y se añadieron 7 cc. de pentadieno (95% de isómero trans).

10. Después de polimerizar a 0°C durante 24 horas y de coagular con metanol, se obtuvo un producto con un contenido de unidades cis-1,4 del 64% y con una viscosidad intrínseca de 2,92 (100 cc/g), determinada en tolueno a 30°C.

15. Después de purificar por disolución en benceno y reprecipitación con metiletioctona, se obtuvo un producto que contenía 82% de unidades con encañamiento cis-1,4.

EJEMPLO 22

20. Procediendo como en el Ejemplo 18, se emplearon los reactivos siguientes:

	benceno anhidro	60 cc
	tetra-n-butóxido de titanio	0,1 cc
25.	$Al(C_2H_5)_2H$	0,17 cc

Se envejeció el catalizador a 20°C durante

285046

41 FEB.



20 minutos y se añadieron 10 cc de pentadieno (95% de isómero trans).

Después de polimerizar a 20°C durante 30 horas y de coagular con metanol, se obtuvieron 2.5 g de polímero

5. semejante al que se obtuvo en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 23

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 18, se emplearon las sustancias siguientes:

	benceno anhidro	80 cc
10.	triethyl-aluminio	0,25 cc
	monohidruro de dietil-aluminio	0,25 cc
	tetra-n-butóxido de titanio	0,3 cc
	pentadieno (95% de isómero trans)	7,0 cc.

15. El monómero se añadió después de 1 a 2 minutos de la formación del catalizador.

20. Después de polimerizar durante 25 horas y de coagular con metanol, se obtuvo un producto con un contenido de unidades cis-1,4 del 65%, con conversiones del 60%. Después de purificar por disolución en benceno y reprecipitación con dimetiletilcetona, se obtuvo un producto que contenía 85% de unidades cis-1,4.

EJEMPLO 24

Procediendo tal cual se ha descrito en el Ejemplo 18, se usaron las sustancias siguientes:

	benceno anhidro	80 cc
--	-----------------	-------



monohidraro diisobutílico de aluminio 0,5 cc  
tetra-n-butóxido de titanio 0,2 cc  
pentadieno (100% de cis) 7,0 cc.

5. La polimerización se efectuó a 20°C y se interrumpió al cabo de 30 horas por adición de metanol. Se obtuvieron 2,8 g de polipentadieno con un contenido de unidades cis-1,4 del 64%. Después de enriquecimiento, el contenido aumentó hasta el 87% de unidades cis-1,4. La viscosidad intrínseca del polímero bruto fue de 2,4 (100 cc/g) (determinada en tolueno a 30°C).
- 10.

E J E M P L O 25

Empleando el isómero cis puro del pentadieno, se efectuó la polimerización con las cantidades y en las condiciones que se han descrito en el Ejemplo 21.

15. Después de polimerizar a 0°C durante 24 horas, se obtuvieron 1,2 g de polímero que, en el examen infrarrojo, presentó un contenido de unidades cis-1,4 del 76% (85% después de la purificación).

E J E M P L O S 26 a 28

20. La polimerización se efectuó como en el Ejemplo 18; pero en lugar de tetraisopropóxido de titanio se emplearon cantidades equimoleculares de uno de los compuestos siguientes: tetrabenzóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio. Los resultados son prácticamente idénticos a los del Ejemplo 18.
- 25.

285046



N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes italianas núms. 2683/62 del 12.2.62 y provisional 29.063 del 10.11.62, existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1. Un procedimiento para preparar polipentadienos isotácticos cis-1,4, caracterizado por el hecho de que se polimeriza 1,3-pentadieno en presencia de un catalizador obtenido a base de un compuesto de titanio de la fórmula general  $Ti(OR)_4$ , donde R es un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo, y de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula  $Al \begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$ , donde  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser grupos alquilo, alquilarilo o cicloalquilo iguales o diferentes y  $R_1$  puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilarilo o cicloalquilo.

15.

20. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de titanio se elige entre el tetra-n-butóxido de titanio, el tetraisopropóxido de titanio, el tetrafenolato de titanio y el traetóxido de titanio.

3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto orgánico de aluminio se elige entre el monohidruro de dimetil-aluminio, el monohidruro de dietil-aluminio, el

285046



1963

monohidraro de diisopropil-aluminio, el monohidraro de dibutil-aluminio, el monohidraro de dihexil-aluminio, el monohidraro de dioctil-aluminio, el monohidraro de etil-isobutil-aluminio, el monohidraro de etil-propil-

5. -aluminio, el monohidraro de etil-hexil-aluminio, el trietil-aluminio, el trihexil-aluminio, el triisobutil-aluminio, el tridodecil-aluminio, el triciclohexil-aluminio o el dietil-monobencil-aluminio.

10. 4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de compuesto orgánico de aluminio a compuesto de titanio esta comprendida entre 1 y 100, y de preferencia entre 3 y 15.

15. 5. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectua a temperatura comprendida entre  $-100^{\circ}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $-50^{\circ}$  y  $+50^{\circ}\text{C}$ .

20. 6. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectua en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático o aromático.

25. 7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectua empleando como disolvente el monómero líquido.

8. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que para en-

285046

11 FEB



riquecer el contenido de unidades cis-1,4 en el polipentadieno, se separan del polímero las macromoléculas estéricamente menos puras, utilizando su mayor solubilidad en los disolventes.

5. 9. Un procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los polipentadienos lineales con un contenido de unidades cis-1,4 superior al 65%, obtenidos, presentan una configuración isotáctica de los átomos asimétricos de carbono y una estructura cristalina en estado sólido, con un período de identidad a lo largo del eje de la cadena de 8,1 Å aproximadamente.

10. 10. Un procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque los polipentadienos presentan un contenido de unidades cis-1,4 comprendido entre el 80 y el 90%.

15. 11. Un procedimiento para preparar polipentadienos isotácticos cis-1,4.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de tres láminas de dibujos.

Madrid, a 11 de Febrero de 1963

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p.a.

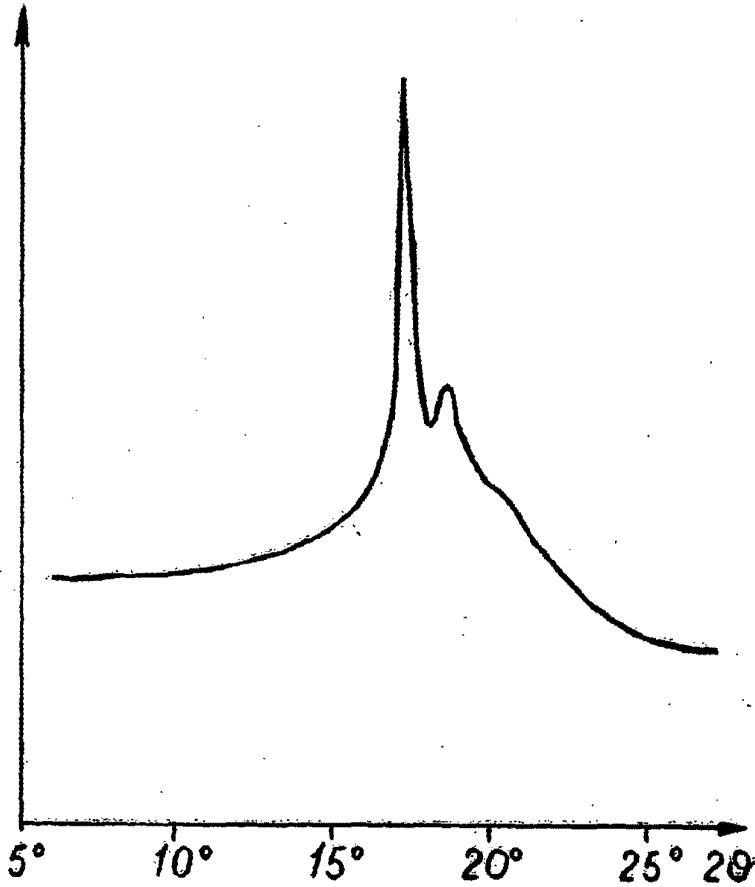
JANNE ISERN MIRALLES

P. P.

v. 396/bis + a



Fig. 3



Madrid, 10 de Mayo 1903  
Jaime Isern

U.396/bis+a

Fig. 1

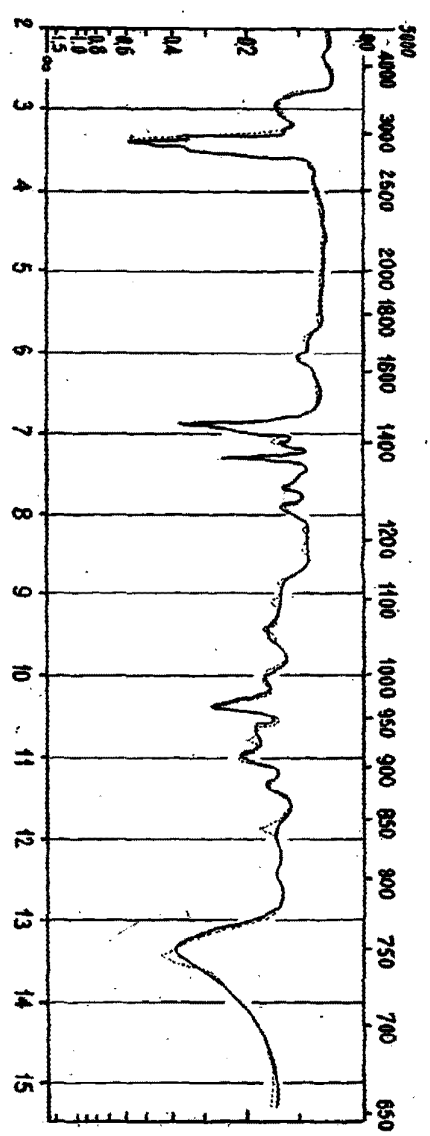
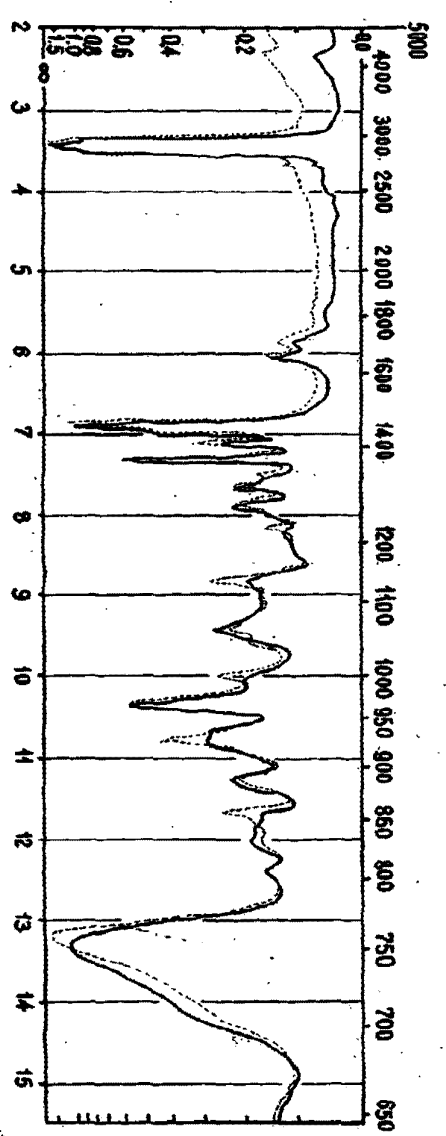


Fig. 2



Madrid, 10 de FEBR 1953  
Domingo Koenig

