

19 OCT. 1963



P - 24.950

A - 70.520

Case 12.467 MB (AMS)

289732

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 6 de Julio de 1.963, con el Número 289.732

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

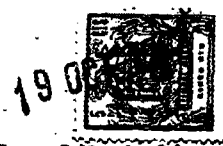
a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR BUTADIENO EN POLIBUTADIENO CAUCHOIDE"

La presente invención se refiere a la polimerización de diolefinas. En un aspecto se refiere a un catalizador o iniciador mejorado para la polimerización de diolefinas.

El descubrimiento reciente de catalizadores que promueven selectivamente la polimerización de 1,3-butadieno para formar un polímero elastómero en el que la mayor parte, por ejemplo 85 % o más, de las unidades monoméricas se disponen en la cadena del polímero según la estructura cis-1,4 ha levantado gran interés en las industrias del caucho y químico

5



5 micas. Este interés arranca del hecho de que el polibutadieno  
no elástico que tiene un contenido muy alto en cis-1,4 es  
muy ventajoso como material de partida para la fabricación  
de cubiertas para neumáticos de automóvil.

5 Se han descubierto recientemente varios catalizadores  
( llamados a menudo "iniciadores" ) que promueven la polime-  
rización de 1,3-butadieno formando un polímero elástico  
en el que un 80% o más de las unidades monoméricas están u-  
nidas en estructura del tipo cis-1,4. Estos catalizadores  
10 son generalmente del tipo organo-metálicos, y se obtienen  
mezclando un compuesto organo-metálico con un compuesto de  
un metal de transición, y corrientemente contienen yodo en  
alguna forma. La mayoría de estos catalizadores derivados  
de compuestos de aluminio, sin embargo, utilizan como compo-  
15 nente organo-metálico de la mezcla productora del cataliza-  
dor un compuesto de aluminio en el que todos los sustituyen-  
tes orgánicos son grupos hidrocarbonados. Los haluros de al-  
cohil-aluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, no han  
sido en general adecuados como materiales de partida para  
20 la producción de catalizadores para la polimerización selec-  
tiva de butadieno a cis-1,4-polibutadieno, aun cuando estos  
haluros se han empleado en los métodos hasta ahora conocidos  
para la preparación de catalizadores para la polimerización  
monoclefinas tales como etileno y propileno.

25 La presente invención proporciona un catalizador y un  
procedimiento de polimerización que permite el empleo de ha-  
luros de dialcohilaluminio como materiales de los que puede  
derivarse un catalizador que promueve selectivamente la con-  
versión de 1,3-butadieno a cis-1,4-polibutadieno elástico.

30 Mediante la presente invención es posible convertir

289732



1,3 butadieno en cis-1,4-polibutadieno elastómero. La presen  
te invención proporciona también un catalizador para la con  
versión de 1,3-butadieno en cis-1,4-polibutadieno. En parti  
cular, es posible preparar un catalizador de haluros de di-  
5 alcoholaluminio que promueva la conversión específica de  
1,3-butadieno a cis-1,4-polibutadieno.

De acuerdo con la presente invención, los solicitantes  
obtienen un catalizador o iniciador mezclando al menos  
un compuesto que tiene la fórmula  $R_2AlX$  con al menos un com  
10 puesto de titanio que tiene la fórmula  $Ti(OR)_4$  y al menos  
un material seleccionado del grupo consistente en yodo ele  
mental, los haluros de yodo, y los yoduros de berilio, cinc,  
cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio,  
estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto; sien  
15 do R en las fórmulas anteriores un radical hidrocarburado  
que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y seleccionado del  
grupo consistente en radicales alcoholo, cicloalcoholo y a  
rilo, y siendo X un halógeno seleccionado del grupo consis  
tente en cloro, bromo y yodo. La mezcla resultante es acti  
20 va como catalizador que convierte específicamente 1,3-buta  
dieno en cis-1,4-polibutadieno. Será obvio para las perso  
nas versadas en la materia que la definición anterior de la  
fórmula genérica R incluye grupos combinados tales como al  
coholarilo, aralcoholo, alcoholocicloalcoholo, arilcicloal  
25coholo, y radicales cicloalcoholo y similares.

La reacción de polimerización se lleva a cabo general  
mente a una temperatura comprendida entre  $-75^{\circ}C$  y  $+150^{\circ}C$ .  
Corrientemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatu  
ra comprendida en el intervalo de  $-35^{\circ}C$  a  $+75^{\circ}C$ . La presión  
30 empleada necesita ser solo la necesaria para mantener la mez

289732



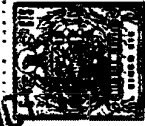
49 00  
cla de reacción esencialmente en la fase líquida.

Si bien la reacción puede llevarse a cabo sin ningún diluyente, esto es, conteniendo inicialmente el reactor tan sólo el catalizador o iniciador y el butadieno, en general es deseable la presencia de un diluyente. El diluyente facilita el mezclado por reducir la viscosidad del polímero formado, y además ayuda a la disipación del calor de reacción exotérmico. Los diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de la reacción. Sin embargo, pueden emplearse diluyentes en fase sólida. En la mayoría de los casos, los diluyentes son hidrocarburos no olefínicos seleccionados del grupo consistente en parafinas, cicloparafinas e hidrocarburos aromáticos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula. Ejemplos concretos son benceno, tolueno, ciclohexano, metilciclohexeno, los xilenos, n-butano, n-hexano, n-heptano, 2,2,4-trimetilpentano y similares. Desde luego, pueden emplearse, si así se desea, mezclas de dos o más de estos hidrocarburos. Los tiempos de reacción pueden variar desde unos pocos minutos hasta 50 horas o más, pero están generalmente comprendidos en el intervalo entre 15 minutos y 24 horas.

El catalizador o iniciador se prepara juntando los tres ( o más ) compuestos anteriormente descritos. Los tres ( o más ) materiales de partida para el catalizador pueden añadirse a la zona de reacción en cualquier orden deseado. Pueden añadirse simultáneamente con, o anteriormente a la adición del diluyente y butadieno.

Los ejemplos concretos del haluro de organo-aluminio incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de di-terc-bu

289732



19 00

tilaluminio, cloruro de di-n-hexilaluminio, cloruro de di-n-decilaluminio, cloruro de dicitclohexilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de metiletaluminio, cloruro de etilfenilaluminio, cloruro de di-alfa-naftilaluminio, cloruro de di-(n-eicosil)aluminio, y los compuestos análogos en los que el cloro se sustituye por bromo o yodo.

Los ejemplos concretos del compuesto de titanio son: titanato de tetrametilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-sec-butilo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetraciclopropilo, titanato de tetrafenilo, titanato de tetra-(n-dodecilo), titanato de tetra-(n-eicosilo), y similares. Como es sabido de las personas versadas en la materia, estos compuestos pueden denominarse también "tetrabutóxidos de titanio", "tetraisopropóxidos de titanio", etc. Pueden considerarse como alcoholatos o ésteres de titanato.

La relación molar de compuestos de aluminio a compuestos de titanio en el catalizador puede variar desde 4:1 hasta 15:1. La relación molar de compuesto de titanio a yodo o compuesto de yodo puede variar desde 0,2:1 hasta 4:1. Sin embargo, pueden emplearse mezclas fuera de estos intervalos.

La concentración de catalizador en la mezcla de reacción varía generalmente desde 1 a 20 milimoles-gramo por 100 gramos de 1,3-butadieno monómero (  $m^2m$  ). Este número se toma en función del haluro de organoaluminio empleado para formar el catalizador. Si así se desea, pueden emplearse concentraciones fuera del mencionado intervalo. El control de la concentración de catalizador en la mezcla de reacción hace de control del peso molecular del polímero, tendiendo las concentraciones relativamente bajas de catalizador a producir pesos moleculares del polímero relativamente altos,

289732



y tendiendo las concentraciones del catalizador relativamente altas a producir polímeros de peso molecular relativamente bajo.

Aún más, de acuerdo con la presente invención se puede añadir un cuarto componente para formar el catalizador. Este componente actúa como promotor, y hace posible la obtención de la misma conversión total y la misma conversión a la forma cis con concentraciones de catalizador mucho más reducidas. El material adicional o cuarto componente es una amina seleccionada del grupo consistente en aminas primarias, secundarias y terciarias, alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, y compuestos heterocíclicos de nitrógeno. En general, las aminas tienen de 1 a 20 átomos de carbono por molécula. Ejemplos concretos de aminas adecuadas son monoetilamina, dietilamina, trietilamina, n-butilamina, etilbutilamina, ciclohexilamina, difenilamina, anilina, monometilanilina, dimetilanilina, o-toluidina, trifenilamina, piridina, piperidina y similares.

La relación molar de amina a compuesto de titanio empleada para formar el catalizador está generalmente comprendida en el intervalo de 5:1 hasta 1:4.

El polímero producido puede recuperarse de la mezcla de reacción por los métodos conocidos por las personas versadas en la materia. Por ejemplo, puede eliminarse el catalizador mediante un agente de terminación rápida y el polímero puede recuperarse de la solución hidrocarbonada resultante por vaporización del diluyente y/o por precipitación del polímero a partir de la solución en el diluyente, por adición de un antiodivulvente tal como alcohol isopropílico.

289732



EJEMPLO I

Se llevó a cabo la polimerización de 1,3-butadieno, empleando la siguiente receta y condiciones de polimerización:

5	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1200
	Cloruro de dietilaluminio (DEEA), m% <sub>m</sub>	5
	Titanato de tetra-n-butilo (TTB), m% <sub>m</sub>	0,93
	Yodo, m% <sub>m</sub>	0,7
10	Temperatura, °C	50
	Tiempo, horas	20

Se cargó un reactor con tolueno como diluyente, y a continuación se purgó con nitrógeno durante dos minutos. A continuación se cerró el reactor y se obligó a entrar el butadieno, el cloruro de dietilaluminio, el yodo y el titanato de tetrabutilo, en ese orden. El cloruro de dietilaluminio se cargó como solución 0,4 molar en n-heptano, el titanato de terc-butilo como solución, 0,138 molar en tolueno, y el yodo como solución 0,112 molar en tolueno. El reactor se mantuvo a 50°C durante 20 horas. A continuación se detuvo la reacción empleando una mezcla de alcohol isopropílico, tolueno y un antioxidante. Subsiguientemente, se añadió suficiente alcohol isopropílico para precipitar de la solución el polímero producido. La mezcla terminadora empleada contenía 45% en peso de alcohol isopropílico, 45% de tolueno y 10% en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butil fenol). Se añadió suficiente mezcla terminadora para proporcionar 1 parte en peso del compuesto fenólico por 100 partes de polímero.

30 La conversión fue del 85%. El polímero resultante se.

289732



analizó empleando un espectrógrafo infrarrojo. Se halló que el 91,4% en peso de las unidades de monómero estaban dispuestas según la estructura cis-1,4; 4,7%, en trans-1,4; y 3,9, en vinílica. El polímero tenía una viscosidad inherente de 1,84.

Los datos anteriores mostraron que un catalizador preparado de acuerdo con la presente invención produce un polibutadieno que tiene más de un 90% de estructura cis-1,4. Cuando se empleó cloruro de dietilaluminio junto con tetracloruro de titanio, de acuerdo con los métodos conocidos hasta ahora en la práctica de la polimerización, resultó un contenido mucho menor en cis-1,4 en el polímero producido.

EJEMPLO II

En una serie de experiencias se polimerizó 1,3-butadieno a cis-1,4-polibutadieno. Se emplearon la siguiente receta y condiciones de polimerización:

	<u>Partes en peso</u>
1,3-butadieno	100
Tolueno	1200
Cloruro de dietilaluminio (CDEA)	variable
Titanato de tetra-n-butilo (TTB)	variable
Yodo	variable
Trietilamina (TEAM)	variable
Temperatura, °C	50
Tiempo, horas	18

En estas experiencias, se cargó en primer lugar tolueno al reactor, el reactor se purgó con nitrógeno durante dos minutos, y se cerró a continuación. Subsiguientemente se introdujeron en el reactor, a presión, el butadieno,

280732



el cloruro de dietilaluminio, la trietilamina, el yodo, y el titanato de tetrabutilo, en este orden. El cloruro de dietilaluminio se cargó como solución 0,4 molar en n-heptano, el titanato de tetrabutilo como solución 0,138 molar en tolueno, el yodo como solución 0,112 molar en tolueno, y la amina como solución 0,43 molar en tolueno. Las mezclas de reacción se sometieron a continuación a una temperatura de 50°C durante 18 horas. La terminación y la recuperación se efectuaron como en el Ejemplo I. Se obtuvieron los siguientes datos.

Experiencia nº	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
milimoles-gramo/100 gramos de monómero			
ODEA	5,0	3,0	2,5
TEAM	0,67	0,40	0,33
Yodo	0,33	0,20	0,17
TTB	0,67	0,40	0,33
Conversión, %	80	85	85
Microestructura, %;			
cis-1,4	84,4	87,7	91,7
trans-1,4	11,5	8,5	4,5
vinílica	4,1	3,8	3,8
Viscosidad inherente	1,16	1,41	1,89

Los datos anteriores muestran el efecto beneficioso de las aminas para aumentar la actividad del catalizador y reducir la cantidad de catalizador requerido para obtener la conversión total y la conversión a cis-1,4-polibutadieno deseadas.

EJEMPLO III

Se efectuó otra serie de experiencias como en el Ejemplo II, salvo que se invirtió el orden de adición de la ami



na y el yodo, y la reacción se inició a 50°C y a 5°C. Se obtuvieron los siguientes datos:

Experiencia n°

milimoles-g/100 g de monómero		1	2	3	4
5	CDEA	2,5	2,5	3,0	2,5
	TEAM	0,25	0,50	0,40	0,50
	Yodo	0,25	0,50	0,20	0,25
	TTB	0,18	0,18	0,40	0,18
	Tiempo de iniciación, min (50°C)	20	112	10	19
10	Tiempo de reacción, horas (5°C)	17	15	21	17
	Conversión, %	45	50	55	75
	Microestructura, %				
	cis-1,4	92,9	94,0	92,9	93,3
	trans-1,4	4,3	2,6	4,2	3,7
15	vinílica	2,8	3,4	2,9	3,0
	Viscosidad inherente	2,97	3,01	2,98	4,77
	Gel, %	0	0	0	0

Los datos anteriores muestran el efecto de la amina para aumentar la actividad del catalizador, y para aumentar la conversión a la forma cis del polibutadieno.

EJEMPLO IV

Se repite el método descrito en el Ejemplo I, salvo que el catalizador se deriva de cloruro de dicitclohexilaluminio, titanato de tetrafenilo y monocloruro de yodo.

EJEMPLO V

Se repitió el método del Ejemplo I, pero usando los siguientes sistemas catalíticos.

289732



Bromuro de di-p-tolilaluminio

Titanato de tetrametilo

Triyoduro de aluminio

Yoduro de dietilaluminio

5

Titanato de tetraciclopentilo

Diyoduro de cadmio

Anilina.

10

Se determinó el tanto por ciento de estructura cis, trans y vinflica en los polímeros de los ejemplos anteriores, por los métodos siguientes:

15

Se disolvieron muestras de polímeros en disulfuro de carbono, formando una solución que tenía 25 g de polímero por litro de disolución. A continuación se determinó el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (tanto por ciento de transmisión) en un espectrofotómetro infrarrojo comercial.

20

Se calculó el tanto por ciento de la insaturación total presente como trans-1,4 de acuerdo con la siguiente ecuación y unidades coherentes:  $\xi = \frac{E}{\epsilon c}$ , donde  $\xi$  es igual al coeficiente de extinción (litros.moles<sup>-1</sup>.centímetros<sup>-1</sup>);  $E$  es igual a la extinción ( $\log I_0/I$ );  $\underline{l}$  es igual a la longitud del recorrido (centímetros);  $\underline{c}$  es igual a la concentración (moles de doble enlace/litros). La extinción se determinó en la banda de 10,35 micras, y el coeficiente de extinción era 146 (litros.moles<sup>-1</sup>.centímetros<sup>-1</sup>).

25

El tanto por ciento de la insaturación total presente como 1,2- (o vinflica) se calculó de acuerdo con la ecuación anterior, empleando la banda de 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litros.moles<sup>-1</sup>.centímetros<sup>-1</sup>).

30

El tanto por ciento de la insaturación total presente

289732



como cis-1,4 se obtuvo restando la trans-1,4 y la 1,2- (vinílica) determinadas según los métodos anteriores, de la insaturación total teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad  $C_4$  del polímero.

5 La viscosidad inherente se determinó de la siguiente forma:

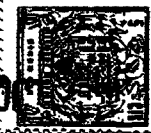
Se puso un decígramo de polímero en una jaula de alambre hecha de tamiz de malla 80, y la jaula se situó en 100 ml de tolueno contenidos en una botella de 114 g, de boca ancha. Después de permanecer a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 horas, se retiró la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre de porosidad grado C, para eliminar cualquier partícula sólida presente. La solución resultante se hizo pasar a través de un viscosímetro tipo Medalia mantenido en un baño a 25°C. El viscosímetro se había calibrado previamente con tolueno. La viscosidad reletiva es la relación de la viscosidad de la solución del polímero a la del tolueno. La viscosidad inherente se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la muestra original.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 6 de agosto de 1.962, bajo el Número 214.836, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

289732

N O T A 289732

1900



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

1º.- Un procedimiento para convertir butadieno en polibutadieno cauchoide que tiene un alto contenido de la estructura cis-1,4 en presencia de un catalizador que resulta de mezclar conjuntamente (1) por lo menos un haluro de organoaluminio que tiene la fórmula  $R_2AlX$ , (2) por lo menos un compuesto de titanio que tiene la fórmula  $Ti(OR)_4$ , y (3) por lo menos un material seleccionado del grupo formado por yodo elemental, los haluros de yodo y los yoduros de berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, siendo R en las fórmulas precedentes un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que está seleccionado del grupo formado por radicales alcoholo, cicloalcoholo y arilo y combinaciones de los mismos, y siendo X un halógeno que es cloro, bromo o yodo.

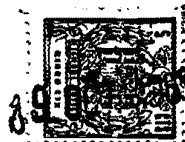
2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en el que la conversión se realiza a una temperatura en el margen de  $-75$  a  $+150^\circ C$ .

3º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en que la conversión se efectúa en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido inerte.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el tiempo de reacción está comprendido en el margen de 15 minutos a 24 horas.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera

289732



de los puntos precedentes en que la relación molar del haluro de organoaluminio al compuesto de titanio está en el margen de 4:1 a 15:1.

5 6<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que la concentración de catalizador está en el margen de 1 a 20 milimoles por cien gramos de monómero, referido a la cantidad de dicho haluro de organoaluminio cargado inicialmente.

10 7<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que la relación molar del compuesto de titanio al material que contiene yodo está en el margen de 0,2:1 a 4:1.

15 8<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el haluro de organoaluminio es un cloruro de dialcoholaluminio.

9<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que el compuesto de titanio es un titanato de tetraalcoholo.

20 10<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, en que el catalizador incluye adicionalmente una amina que tiene de 1 a 20 átomos de carbono por molécula y que es una amina primaria, secundaria o terciaria, siendo la relación molar de dicha amina a dicho compuesto de titanio de 5:1 a 1:4.

25 11<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 10 en que la amina es trietilamina.

30 12<sup>a</sup>.— Un procedimiento para preparar un catalizador de polimerización para uso en el proceso reivindicado anteriormente, cuyo catalizador resulta de la mezcla conjunta de (1) por lo menos un haluro de organoaluminio que tiene

289732



la fórmula  $R_2AlX$ , (2) por lo menos un compuesto de titanio que tiene la fórmula  $Ti(OR)_4$ , y (3) por lo menos un material seleccionada del grupo formado por yodo, los haluros de yodo, y los yoduros de berilio, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto, siendo R en las fórmulas precedentes un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y seleccionada del grupo formado por radicales alcohilo, cicloalcohilo y arilo y combinaciones de los mismos, y siendo X un halógeno seleccionada del grupo formado por cloro, bromo y yodo.

13ª.- Un procedimiento para convertir butadieno en polibutadieno cauchoida.

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

La presente Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 OCT. 1963

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder