

19 DIC. 1963

P.- 25.475

A 72.439
Clas. 22.634 IB (AIE)



292653

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unirse a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 18 de octubre de 1963, con el núm. 292.653
en

ESPAÑA

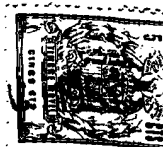
por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamer-
ricana establecida en Bartlesville, Oklahoma, E.U.A., por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE 1,3-BUTADIENO"

La presente invención se refiere a un procedimiento
para polimerizar 1,3-butadieno con objeto de obtener un
polímero elastómero. En un aspecto, la presente invención
se refiere al procedimiento para producir cis-1,4-poli-
butadieno, y a un nuevo sistema catalítico para el mis-
mo.

En los últimos años ha habido mucha actividad en el
desarrollo de procedimientos para producir polímeros de
olefinas. Los polímeros de mono-olefinas, tales como etil-
eno y propileno, preparados por estos procedimientos,



19 -

han tenido gran aceptación en muchas industrias. El descubrimiento más reciente en el campo de la polimerización de dienos, de algunos llamados catalizadores estereoespecíficos, que hacen posible la formación de polímeros que tienen una configuración deseada, ha despertado considerable interés. Los polímeros formados mediante el uso de estos catalizadores tienen, a menudo, propiedades físicas sobresalientes que los hacen iguales, e incluso superiores, al caucho natural. La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo y mejorado para preparar un polibutadieno que contiene un elevado tanto por ciento de adición cis-1,4.

La presente invención proporciona un procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno, en el que el polímero elastómero producido contiene un elevado tanto por ciento de adición cis-1,4, por ejemplo de 85 a 98 % y más.

En términos generales, el procedimiento de la presente invención comprende la etapa de poner en contacto 1,3-butadieno con un catalizador formado mezclando materiales que comprenden: (a) un compuesto organo-metalíco que tiene la fórmula R_nM o R_2AlH , donde R es un alcohilo, cicloalcohilo, arilo, o combinación de estos radicales, tal como alcarilo, aralcohilo, cicloalcoholalcohilo, o cicloalcoholarilo, conteniendo cada R, de preferencia, de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive; M es magnesio o aluminio; y n es un número entero igual a la valencia del metal M; y (b) el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y un haluro de titanio que tiene la fórmula TiX_y , donde X es cloro o bromo, e y es un número entero de 2 a 4, inclusive. Se

290353



ha descubierto que cuando se usa el catalizador anteriormente descrito en la polimerización de 1,3-butadieno, se produce un polibutadieno que contiene de 85 a 93 %, o más, de adición cis-1,4.

5 Al preparar el producto con gran contenido en cis-polibutadieno de la presente invención, se siguen, de preferencia, ciertos métodos para preparar las composiciones catalíticas. En primer lugar se ponen en contacto el yoduro sódico y el cloruro o bromuro de titanio, 10 uno con otro, y se dejan reaccionar en ausencia de disolvente o diluyente, a una temperatura generalmente comprendida entre 15,6 y 148,9° C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 48,9 y 121,1° C. El tiempo necesario para la reacción depende de la temperatura 15 usada, y está comprendido, generalmente, entre 30 minutos y 50 horas. De ordinario, el tiempo de contacto está comprendido entre 1 y 25 horas. Durante la reacción del yoduro sódico con el haluro de titanio, los materiales, por lo general, se agitan o someten a alguna forma de agitación. El producto de reacción obtenido es un 20 sólido que luego se trata con un hidrocarburo tal como benceno, tolueno, ciclohexano u otro material también adecuado para su uso como diluyente de la polimerización, para extraer la parte soluble del material. Esto se puede realizar fácilmente separando el material in- 25 soluble de la parte soluble por decantación, centrifugación, filtración o similares. La solución en hidrocarburo del producto de reacción soluble de yoduro sódico-haluro de titanio, está entonces preparada para su uso como componente del sistema catalítico. Fue completamente

20033



te inesperado el descubrimiento de que se podía formar un catalizador eficaz para preparar un polibutadieno con gran contenido en posición cis, mezclando el producto de reacción con ciertos compuestos organo-metálicos. La naturaleza no evidente del presente sistema catalítico se demuestra por el hecho de que si está presente un diluyente hidrocarbonado cuando se hacen reaccionar el yoduro sódico y el haluro de titanio, el material resultante no es activo como componente catalítico. Además, si se carga directamente yoduro sódico a un sistema de polimerización en el que los otros componentes son un compuesto organo-metálico y un haluro de titanio, la mezcla obtenida no cataliza la polimerización de 1,3-butadieno a un cis-polibutadieno.

Si bien se prefiere preparar el producto de reacción de yoduro sódico-haluro de titanio en ausencia de un diluyente, tal como se ha descrito anteriormente, se ha descubierto que se puede usar un diluyente si también está presente un promotor. Así, en una forma de realización de la presente invención, se hace reaccionar yoduro sódico y un haluro de titanio en un diluyente hidrocarbonado, en presencia de cloruro de aluminio, y la solución resultante se usa como componente catalítico, junto con el compuesto organo-metálico, para formar el presente sistema catalítico.

Los ejemplos de compuestos organo-metálicos adecuados para su uso para formar el presente sistema catalítico incluyen dimetil-magnesio, dietil-magnesio, di-n-propil-magnesio, di-terc-butil-magnesio, di-n-hexil-magnesio, didecil-magnesio, di(tridecil)magnesio, dicitocil-magnesio,



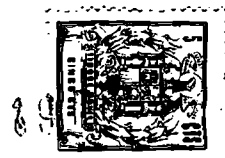
diciclohexil-magnesio, di-4-metilciclohexil-magnesio, di-
bencil-magnesio, di(4-fenil-n-butil)-magnesio, difenil-
magnesio, di-1-naftil-magnesio, di-4-tolil-magnesio, di(2,4-
dietilfenil)-magnesio, di(3,5-di-n-heptilfenil)-magnesio,
5 metiletil-magnesio, metilfenil-magnesio, butilbencil-mag-
nesio, trietil-aluminio, tri-n-propil-aluminio, tri-n-
butil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-heptil-alumi-
nio, tridodecil-aluminio, trisicosil-aluminio, trifenil-
aluminio, tribencil-aluminio, tri(2-feniletil)-aluminio,
10 tri(3-fenilhexil)-aluminio, tri[3-(1-naftil)hexil]-aluminio,
tri[3-(2-naftil)hexil]-aluminio, tri(3-tria-
(3,4-dimetilfenil)-aluminio, tri(3-etilfenil)-aluminio,
tri(2,4-dimetil-3-etilfenil)-aluminio, tri(4-n-butilfenil)-
aluminio, tri(2-n-hexilfenil)-aluminio, tri(2,4,6-isobutil-
15 fenil)-aluminio, tri(4-dodecilfenil)-aluminio, tri(3-me-
til-1-naftil)-aluminio, tri(3,4,5,7-tetrametil-1-naftil)-
aluminio, tri(4,5-dipentil-2-naftil)-aluminio, triciclo-
hexil-aluminio, triciclopentil-aluminio, metilciclohexi-
xil-aluminio, tri(4-pentadecilciclopentil)-aluminio, tri-
20 (4-etilciclohexil)-aluminio, tri(2,4-dietilciclohexil)-
aluminio, tri(3-isobutilciclohexil)-aluminio, tri(2,4,6-
tri-n-propilciclohexil)-aluminio, tri(2-n-propilciclohexi-
til)-aluminio, tri(2-ciclohexiletil)-aluminio, tri(2-ci-
clopentilbutil)-aluminio, tri(14-ciclohexiltetradecil)-
25 aluminio, hidruro de dimetil-aluminio, hidruro de dietil-
aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, hidruro de di-
decil-aluminio, hidruro de disicosil-aluminio, hidruro de
diciclopentil-aluminio, hidruro de diciclooctil-aluminio,
hidruro de di(3-etilfenil)-aluminio, hidruro de difenil-
30 aluminio, hidruro de propilfenil-aluminio, hidruro de

② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧



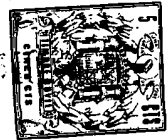
di(3-ciclohexilpropil)-aluminio, hidruro de di(4-ciclo-
heptildecil)-aluminio, hidruro de di(3-fenilbutil)-alu-
minio, hidruro de dibencil-aluminio, hidruro de di(2,4-
difeniloctil)-aluminio, hidruro de di(2-metilciclohexil)-
5 aluminio, hidruro de di(5-nonilciclohexil)-aluminio, hi-
druro de di(2-fenilciclohexil)-aluminio, hidruro de di-
(2,4-difenilciclooctil)-aluminio, hidruro de di(2-metil-
fenil)-aluminio, hidruro de di(2,4-dibutilfenil)-aluminio,
hidruro de di(2,4-dioctilfenil)-aluminio, hidruro de di(4-
10 ciclobutilfenil)-aluminio, hidruro de di(2,4-diciclohexil-
tilfenil)-aluminio, hidruro de di(2,4-ciclooctilfenil)-
aluminio, y similares.

Los ejemplos de sistemas catalíticos específicos que
se pueden emplear en la práctica de la presente invención
15 incluyen los siguientes: distil-magnesio y el producto de
reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y
tetracloruro de titanio; difenil-magnesio y el producto
de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y
tetracloruro de titanio; difenil-magnesio y el producto
20 de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y
tetrabromuro de titanio; dicitclohexil-magnesio y el pro-
ducto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro só-
dico y tricloruro de titanio; di-1-naftil-magnesio y el
producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro
25 sódico y tetracloruro de titanio; tricobutil-aluminio y
el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yo-
dure sódico y tetracloruro de titanio; tri-n-hexil-alu-
minio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo,
de yoduro sódico y tetracloruro de titanio; trifenil-
30 aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocar-



buro, de yoduro sódico y tetracloruro de titanio; hidruro de dimetil-aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y tetracloruro de titanio; hidruro de dipropil-aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y tetrabromuro de titanio; hidruro de diisobutil-aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y tetracloruro de titanio; hidruro de difenil-aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y tetrabromuro de titanio; hidruro de di(3-etilfenil)-aluminio y el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y tetracloruro de titanio.

Para preparar el producto de reacción yoduro sódico-haluro de titanio, la cantidad de yoduro sódico empleado está comprendida, generalmente, entre 1 y 5 moles por mol de haluro de titanio. La cantidad de compuesto organometálico empleado en el sistema catalítico depende del organo-metal concretamente usado. Cuando se emplea un compuesto de organo-aluminio, la relación molar entre organo-metal y haluro de titanio está comprendida entre 2:1 y 20:1, preferiblemente entre 3:1 y 8:1. Cuando se usa un compuesto de organo-magnesio, la relación molar entre organo-metal y haluro de titanio está comprendida entre 0,75:1 y 3:1. Cuando, para preparar el catalizador, se usa cloruro de aluminio como promotor, la relación molar entre cloruro de aluminio y yoduro sódico está comprendida, generalmente, entre 0,05:1 y 0,5:1. La concentración de catalizador total usado en el presente procedimiento puede variar en un intervalo relativamente amplio. El nivel de catalizador está comprendido, gene-



ralmente, entre 1 y 20 milímetros gramo de compuesto orgánico-metalúico por 100 g de 1,3-butadieno que se há de polimerizar. El nivel de catalizador usado en la reacción está determinado, en general, por el peso molecular del producto deseado.

El procedimiento de polimerización de la presente invención se suele efectuar en presencia de un diluyente. Los diluyentes adecuados para su uso en el procedimiento son hidrocarburos no perjudiciales para la reacción de polimerización. Los diluyentes adecuados incluyen sustaneias aromáticas, tales como benceno, tolueno, los xilenos, etilbenceno y mezclas de los mismos. También que dentro del ámbito de la presente invención el uso de parafinas de cadena lineal y ramificada, que contienen hasta 12 átomos de carbono, inclusive, por molécula. Los ejemplos de parafinas adecuadas incluyen propano, n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, 2,2,4-trietilpentano (isooctano), n-decano, n-dodecano y similares. También se pueden emplear mezclas de estos hidrocarburos parafínicos, como diluyentes para efectuar el procedimiento. También se pueden usar, como diluyentes, cicloparafinas tales como ciclohexano y metilciclohexano. Se prefiere, generalmente, efectuar la polimerización en presencia de un hidrocarburo aromático, puesto que se producen polímeros de mayor contenido en cis cuando se trabaja con este diluyente.

El procedimiento de polimerización de la presente invención se puede efectuar a temperaturas que varían en un intervalo bastante amplio, por ejemplo de -73,3 a +121,1° C. Generalmente se prefiere trabajar a una temperatura comprendida entre -34,4 y +71,1° C. La reacción de polimeri-

22533

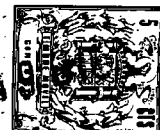


19

zación se puede realizar bajo la presión autógena, o bajo
cualquier presión adecuada, suficiente para mantener la
mezcla de reacción esencialmente en la fase líquida. Así,
la presión dependerá del diluyente concretamente emple-
do, y de la temperatura a que se efectúe la polimeriza-
ción. Sin embargo, se pueden utilizar mayores presiones,
si así se desea, obteniéndose dichas presiones por algún
método adecuado, tal como la introducción a presión en el
reactor de un gas inerte respecto a la reacción de poli-
merización. También se ha de entender que con dentro del
ámbito de la presente invención la realización de la po-
limerización en fase sólida.

El procedimiento de la presente invención se puede
efectuar como procedimiento discontinuo, cargando 1,3-
butadieno en un reactor que contiene catalizador y dilu-
yente. Aunque se puede usar cualquier método adecuado de
carga, se prefiere, a menudo, añadir el componente cata-
lítico al reactor que contiene diluyente, e introducir
después de esto el 1,3-butadieno. Como se ha discutido
anteriormente, el producto de reacción, soluble en hidro-
carburo, de yoduro sódico y haluro de titanio se prepara
por separado, antes de ponerse en contacto con el com-
puesto organo-metálico. Ha de entenderse que con dentro
del ámbito de la presente invención la formación previa
del catalizador haciendo reaccionar los componentes ca-
talíticos, esto es, el compuesto organo-metálico y el
producto de reacción soluble en hidrocarburo, dentro de
un recipiente separado de preparación del catalizador.
La mezcla de reacción resultante se puede cargar luego
en el reactor que contiene monómero y diluyente, o antes

231003



vítimos materiales se pueden añadir después que el catalizador. El procedimiento se puede efectuar también de modo continuo, manteniendo en un reactor las concentraciones de reaccionantes interiormente mencionadas, durante un tiempo de residencia adecuado. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia variará, naturalmente, entre límites bastante amplios, dependiendo de variables tales como la temperatura, presión, relación de los componentes catalíticos y concentración de catalizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia está comprendido, generalmente, entre 1 segundo y 15 horas, cuando se emplean condiciones dentro de los intervalos especificados. Cuando se utiliza el procedimiento discontinuo, el tiempo necesario para la reacción puede ser tanto como 24 horas, o más.

Se sabe que diversos materiales son perjudiciales para la composición catalítica de la presente invención. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por tanto, generalmente es conveniente que se libere al butadieno de estos materiales, así como de otros materiales que tiendan a desactivar el catalizador. Se puede usar cualquiera de los medios conocidos para eliminar tales contaminantes. Además, cuando se utiliza un diluyente en el procedimiento, se prefiere que este material esté esencialmente libre de impurezas tales como agua, oxígeno y similares. En relación con esto, es conveniente eliminar aire y humedad del recipiente de reacción en el que se ha de realizar la polimerización. Aunque se prefiere efectuar la polimerización bajo condiciones anhidras o esencialmente anhidras, ha de entenderse

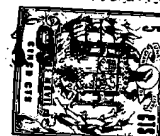
292353



que en la mezcla de reacción se puedan tolerar pequeñas cantidades de estos materiales desactivadores del catalizador. Sin embargo, se ha de entender también que la cantidad que se pueda tolerar de tales metales es insuficiente para provocar la total desactivación del catalizador.

Al completarse la reacción de polimerización, cuando se usa un procedimiento discontinuo, se trata la mezcla de reacción total para desactivar el catalizador y recuperar el producto polimérico. Se puede aplicar cualquier método adecuado para realizar este tratamiento en la mezcla de reacción. En un método, se recupera el polímero separando con vapor de agua el diluyente del polímero. En otro método adecuado, se añade a la mezcla un material desactivador del catalizador, tal como un alcohol, para desactivar el catalizador y provocar la precipitación del polímero. El polímero se separa luego del alcohol y diluyente por cualquier método adecuado, tal como decantación o filtración. A menudo, se prefiere añadir inicialmente solo una cantidad de material desactivador del catalizador tal que es suficiente para desactivar el catalizador sin provocar la precipitación del polímero. También ha resultado ser ventajosa la adición de un antioxidante, tal como 2,2'-metilén-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), a la solución de polímero, antes de la recuperación del polímero. Después de la adición del material desactivador del catalizador y del antioxidante, se pueda separar el polímero presente en la solución por adición de un exceso de un material tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Cuando se efectúa el procedimiento de forma con-

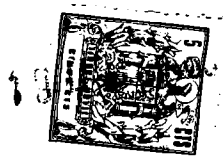
292053



tinua, se puede bombear el efluente total del reactor hasta una zona de desactivación del catalizador, en la que el efluente del reactor se pone en contacto con un material desactivador del catalizador adecuado, tal como un ácido. Cuando se usa un ácido como material desactivador del catalizador, también actúa como precipitante del polímero. En el caso de que los materiales desactivadores del catalizador usados no realicen este doble papel, se puede añadir un material adecuado, tal como un ácido, para precipitar el polímero. Desde luego, ha de observarse que ese dentro del ámbito de la presente invención se usan otros métodos adecuados para recuperar el polímero de la suspensión. Después de la separación del agua o alcohol y diluyente, por filtración u otro modo, el polímero se seca.

Los polímeros producidos según la presente invención son polímeros elastómeros. Los polímeros se pueden elaborar por los diversos métodos que se han venido usando en épocas anteriores para elaborar caucho natural y sintético. Asimismo, para elaborar los caucho de la presente invención se pueden usar aceleradores de vulcanización, agentes de vulcanización, agentes reforzantes, y cargas, tal como se han venido usando en los caucho natural y sintético. También es dentro del ámbito de la presente invención mezclar los polímeros con otros natural los poliméricos, tales como caucho natural, cis-1,4-polibutadieno, polietileno y similares. Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de la presente invención tienen un contenido muy grande en posición cis, y esta propiedad los hace muy adecuados para aplicaciones que requieren elasticidad, gran resiliencia y bajo punto de congelación. En

292653



general, los polímeros tienen utilidad en las aplicaciones en que se usan cauchos naturales y sintéticos. Son particularmente útiles en la manufactura de cubiertas de neumático para automóviles y camiones, y otros artículos de caucho, tales como juntas.

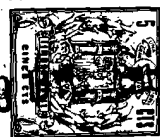
Se puede obtener un conocimiento más completo de la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, con los cuales no se pretende, sin embargo, limitar indebidamente la presente invención.

Se examinaron por análisis infrarrojo cuantitativo ciertos de los productos poliméricos producidos en las experiencias descritas en los ejemplos. Este trabajo se efectuó con objeto de determinar el tanto por ciento de polímero formado por adición cis-1,4, adición trans-1,4 y adición 1,3 del butadieno. Para hacer estas determinaciones se empleó el método descrito a continuación.

Se disolvieron muestras del polímero en disulfuro de carbono, formando una solución que tenía 25 g de polímero por litro de solución. Se determinó luego el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (tanto por ciento de transmisión), en un espectrómetro de infrarrojos comercial.

El tanto por ciento de insaturación total presente como trans-1,4 se calculó según la siguiente ecuación y unidades coherentes: $\epsilon = \frac{E}{tc}$, donde ϵ = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹); E = extinción (log I₀/I); t = longitud del recorrido (centímetros); y c = concentración (moles de átomos por litro). La extinción se midió en la banda de 10,35 micras, y el coeficiente de extinción fue 143 (litros-moles⁻¹-centíme-

292653



tres⁻¹). El tanto por ciento de la insaturación total presente como 1,3- (o vinílica) se calculó según la ecuación anterior, usando la fórmula de 11,0 miliseg y una constante de extinción de 202 (litros-moles⁻¹-centímetros⁻¹).

5 El tanto por ciento de la insaturación total presente como cis-1,4 se obtuvo restando la trans-1,4 y 1,3- (vinílica) determinadas según el método anterior, de la insaturación técnica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C₄ del polímero.

10

EjemPlo I

Se preparó un producto de reacción de yoduro stírico-tetracloruro de titanio, y se usó como componente catalítico, junto con triisobutil-aluminio, para la producción de cis-polibutadieno. Se pesaron 15 g (0,2 mol) de yoduro stírico, calentándolos en una atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a 79,4° C. Se añadieron 10 g (0,05 moles) de tetracloruro de titanio, y la mezcla se calentó y agitó en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, a 79,4° C. El material soluble se extrajo del producto de reacción stírico por adición de 25 ml de tolueno seco. Se obtuvo una solución de color rojo oscuro, que se empleó en la siguiente receta para la polimerización de butadieno:

20

Receta

25	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1000
	Triisobutil-aluminio, m ³ l. ²⁰	3,2
	Producto de reacción de NaI-TiCl ₄ , m ³ l. ²⁰	Variabile
	Temperatura, °C	5
30	Tiempo, horas	2



Suponiendo que todo el titanio cargado estaba presente en la solución del producto de reacción de NaI-TiCl_4 .

Millimoles por 100 g de monómero.

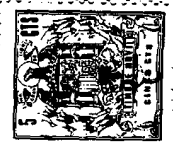
En primer lugar se cargó tolueno, después de lo cual se purgó el reactor con nitrógeno. Luego se añadió el butadieno y talisebutil-arrilico, se le añadió titanio. La mezcla se enfrió a 5°C , y se introdujo el producto de reacción de NaI-TiCl_4 . Después de un período de polimerización de tres horas, se detuvo rápidamente la reacción con una parte en peso de 5,5'-metilán-bis(4-metil-3-terc-butil-fenol), disuelta en una mezcla de volúmenes iguales de alcohol isopropílico y tolueno. A continuación se cargó el polímero en alcohol isopropílico, se separó y se secó.

A continuación se presentan, en la Tabla I, los resultados de dos experiencias, en las que se usaron cantidades diferentes del producto de reacción de NaI-TiCl_4 .

TABLA I

Experiencia, $^\circ \text{C}$	Producto de reacción de NaI-TiCl_4		Relación molar Al/Ti	Conver-sión, %	Vinc. $^\circ \text{C}$ inh. $^\circ \text{C}$	Col., g/100 g	Microestructura, %		
	m	m ²					cis	trans	vinil-ice
1	0,533		6/1	16,4	1,29	0	95,1	1,9	3,0
2	0,8		4/1	37,3	1,42	0	94,3	2,7	3,2

Tomando como base el titanio.
Se dispuso un sistema de reactor de polimerización en una jaula de alambre hecha con tubo metálico de 177 niches, y la jaula se situó en 100 ml de tolueno contenida en una botella de boca ancha, de 115 g. Después de haberse a temperatura



ambiente (aproximadamente 25° C) durante 24 horas, se extrae la jaula y se filtró la solución a través de un tubo de absorción de azufre, la cantidad grado G, para eliminar cualquier partícula sólida presente. La solución resultante se hizo pasar por un viscosímetro tipo Ubbelohde, calentado en un baño a 25° C. El viscosímetro se había calibrado previamente con tolueno. La viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución de polímero y la del tolueno. La viscosidad intrínseca se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el peso de la parte soluble de la muestra original.

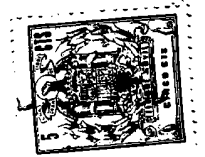
Para la determinación del contenido en gel se hizo un mismo tiempo que la determinación de la viscosidad intrínseca. Se calibró la retención de tolueno de la jaula de muestra, con objeto de corregir el peso del gel hinchado, y para determinar con exactitud el peso de gel seco. Se calentó en tolueno la jaula vacía, y luego se la dejó absorber durante 3 minutos en una botella de 113 g, de boca ancha, cerrada. Un trozo de tela metálica plegada, de 3,4 mm. de

20 paso, dispuesta en el fondo de la botella, sustentó la jaula con el mínimo contacto. La botella que sustentó la jaula se pesó, aproximando a la división de 0,02 g más próxima, durante un período mínimo de absorción de 3 minutos, después de lo cual se sacó la jaula, y se volvió a

25 pesar la botella, aproximando a la división de 0,02 g más próxima. La diferencia entre las dos pesadas es el peso de la jaula más el tolueno retenido en ella, y restando de este valor el peso de la jaula vacía se obtiene el peso de la retención de tolueno, esto es, el contenido de

30 la jaula. En la determinación del contenido en gel, des-

2



pués de que la jaula que contenía la muestra se había mantenido durante 24 horas en tolueno, se sacó la jaula de la botella, con ayuda de pinzas, y se situó en la botella de 53,8 g. El mismo método que se usó para el calibrado de la jaula se siguió para determinar el peso de gel hinchado. El peso de gel hinchado se corrigió restándole el calibrado de la jaula.

Los datos de la Tabla I muestran que se obtiene un polibutadieno que contiene un elevado tanto por ciento de adición cis-1,4 cuando se polimeriza butadieno según el presente procedimiento.

Se realizan experiencias similares, en las que se sustituye el tetracloruro de titanio de los sistemas anteriormente descritos por triscloruro de titanio y tetrabromuro de titanio, y se obtienen productos con gran contenido en cis-polibutadieno. También se efectúan experiencias en las que se usa hidruro de trisobutil-aluminio y difenilmagnesio, en lugar del trisobutil-aluminio del sistema anteriormente descrito. Los productos producidos tienen gran contenido en cis-polibutadieno.

EJEMPLO II

Una mezcla de 22,5 g (0,15 moles) de yoduro de aluminio y 10 g (0,05 moles) de tetracloruro de titanio se calentó a 50° C durante 23 horas, en atmósfera de nitrógeno, como en el Ejemplo I. Se añadió tolueno, en cantidad de 200 ml, al producto de reacción sólido, y se filtró la mezcla a través de lana de vidrio, para eliminar el exceso sólido. La solución se usó como un comonomer. catalítico, junto con trisobutil-aluminio, para la polimerización de buta-

22 23 53



dieno. La receta y método de polimerización fueron los mismos que en el Ejemplo I. Las cantidades de los tres componentes se muestran en la Tabla II.

5

TABLA II

Expe- rien- cia n ^o	Producto de reac- ción de NaI-TiCl ₄ m. g. m ²	Relación moliar Al/Ti	Conver- sión, %	Visc. inh. ²⁵	Gel, %	Microestructura, %		
						cis	trans	viní- lico
10	1	0,4	3/1	14,3	---	---	---	---
	2	0,533	6/1	19,9	2,6	0	86,4	0,7
	3	0,8	4/1	47,9	2,17	0	86,0	1,0

15

* Tomando como base el titanio.

** Véanse las notas adecuadas en la Tabla I.

20

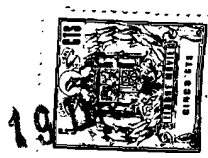
Se realizó una experiencia de control, en la que se añadió yoduro sódico directamente al sistema de polimerización. En esta experiencia, el yoduro sódico se cargó, en forma de suspensión en tolueno, en el reactor que contenía tolueno, butadieno y triisobutil-aluminio. El tetracloruro de titanio se cargó en último lugar. El reactor se mantuvo a 5° C, y al cabo de 16 horas no había habido polimerización alguna. Se hizo una experiencia similar

25

con yoduro potásico, y no se obtuvo nada de polímero después de 16 horas a 5° C. En todavía otra experiencia de control, se cargó y agitó una mezcla de yoduro sódico y tetracloruro de titanio en relación molar 2:1, en presencia de tolueno, durante 16 horas a 50° C. Cuando

30

se ensayó este material como componente catalítico, con



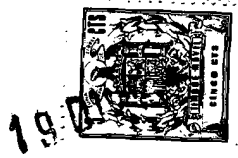
triisobutil-aluminio, para la polimerización de butadieno, no se obtuvo polímero.

Una relación molar 1:1 de yoduro sódico y triisobutil-aluminio se agitó durante la noche a una temperatura de 50° C, y luego se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. La suspensión resultante se empleó como componente catalítico en una prueba similar a la del Ejemplo I, cargándose 3,2 m g m de triisobutil-aluminio además del añadido con el yoduro sódico. La cantidad de tetracloruro de titanio usado fue 0,4 m g m. En una serie de experiencias de control usando cantidades variables de la suspensión de yoduro sódico-triisobutil-aluminio, no se obtuvo nada de polímero después de 28 horas a 5° C. Cuando se usó yoduro potásico en lugar de yoduro sódico, no hubo polimerización después de un período de 28 horas.

Los datos anteriores demuestran que cuando el producto de reacción, soluble en hidrocarburo, de yoduro sódico y un haluro de titanio se usó como componente catalítico, se produjo un polibutadieno con gran contenido en adición cis. Por otra parte, cuando se añadió directamente yoduro sódico al sistema de polimerización, o cuando se usó el producto de reacción de yoduro sódico y triisobutil-aluminio, no se obtuvo nada de polibutadieno producto.

25 EJEMPLO III

Se efectuaron dos experiencias en las que se polimerizó 1,3-butadieno con un catalizador formado mezclando triisobutil-aluminio y un componente preparada haciendo reaccionar yoduro sódico y tetracloruro de titanio, en un diluyente hidrocarbonado y en presencia de cantidad de



aluminio.

Para preparar el producto de reacción de yoduro sódico-tetracloruro de titanio, se añadieron 1037 g (7,73 milimoles) de cloruro de aluminio anhidro a 100 ml de m-xileno. Después de esto, se cargaron 10367 g (80,2 milimoles) de yoduro sódico anhidro al m-xileno que contiene el cloruro de aluminio. Se dejó que la mezcla resultante permaneciese a temperatura ambiente durante 1,5 horas, antes de la adición de 0,285 ml (2,59 mmoles) de tetracloruro de titanio puro. La solución resultante se envejeció, a continuación, a 100° C durante 18 horas, antes de usarla en la polimerización. En la polimerización se empleó la siguiente receta.

Receta

15	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1200
	Triisobutil-aluminio, m % m	Variable
	Producto de reacción NaI-TiCl ₄ , m % m ²	0,5
	Temperatura, °C	5
20	Tiempo, horas	18

²Tomando como base el titanio.

El método seguido para efectuar la polimerización fue similar al descrito en el Ejemplo I. Los resultados obtenidos en las experiencias se muestran a continuación en la Tabla III.

21353



TABLA III

Expe- rien- cia n ^o	TBA m ³ /m	Producto de reac- ción de	Con- ver- sión, %	Visc. inh. & c. &	Gel c. &	Microestructura, μ		
		NaI-TiCl ₄ , m. c. m				ca	traza	vinílico
1	3,0	0,5	23	1,41	0	88,4	8,4	3,2
2	2,5	0,5	50	1,49	0	85,9	10,9	3,2

10 & Véanse las notas apropiadas en la Tabla I.

Los datos de la tabla anterior demuestran que se ob-
tuvo un polibutadieno de gran contenido en adición ca. con
un producto de reacción yoduro sódico-tetracloruro de ti-
tanic preparado en un diluyente hidrocarbonado, si había
15 cloruro de aluminio presente como promotor.

EJEMPLO IV

Se efectuó una experiencia en la que se polimerizó
1,3-butadieno con un catalizador formado mezclando triiso-
20 butil-aluminio y un componente preparado haciendo reac-
cionar yoduro sódico y tetracloruro de titanio en ausencia
de un diluyente hidrocarbonado, y en presencia de cloruro
de aluminio.

Para preparar el producto de reacción yoduro sódico-
25 tetracloruro de titanio, se mezclaron 1642 g (12,33 mm-
les) de cloruro de aluminio anhidro con 16,50 g (110,5
mmoles) de yoduro sódico seco. Después de esto, se aña-
dieron 0,452 ml (4,21 mmoles) de tetracloruro de titanio
puro, y la mezcla resultante se dejó reposar durante 10,5
30 horas a 100° C. El material soluble se extrajo con pro-

202353



ducto de reacción sólida, por adición de 100 ml de tolueno seco. El material sólido se separó con metanol anhidro que, a continuación, se usó en la polimerización. En la polimerización se empleó la siguiente receta:

5	<u>Receta</u>	
	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Tolueno, partes en peso	1000
	Triisobutil-aluminio, m % m	1,5
	Producto de reacción NaI-TiCl ₄ , m % m ²	0,5
10	Temperatura, °C	5
	Tiempo, horas	-8

² Tomando como base 1 litario.

El método seguido en la experimentación fue el mismo que se describe en el Ejemplo I. Los resultados obtenidos en la experiencia se muestran a continuación en la Tabla IV.

15

TABLA IV

	Conversión, %	20
	Viscosidad inherente ²	2,09
20	Gel, % ²	0
	Microestructura, %	
	cis	91,6
	trans	4,9
	vinílica	3,5

25

² Véanse las notas explicadas en la Tabla I.

Por los datos de la Tabla IV puede verse que se obtuvo un polibutadieno de gran contenido en unidades cis cuando el producto de reacción se preparó con el catalizador de titanio se preparó en un medio de un disolvente hidrocarbonado y en presencia de un grupo de aluminio. Aunque

30

200053



innecesario para la producción de un catalizador catalítico-
 se activo, el consumo de cantidad de yodo de yodo cuando
 se prepara el producto de reacción en ausencia de un hi-
 drocarburo.

5

EJEMPLO V.

Se efectuaron dos series de experiencias de control,
 en las que el catalizador usado para intentar polimerizar
 1,3-butadieno se preparó según el método propuesto de la
 presente invención, salvo en que se substituyó el yoduro
 10 sódico por yoduro potásico.

10

En la primera serie, 100 mmoles de yoduro potásico y
 50 mmoles de tetracloruro de titanio se calentaron durante
 aproximadamente 16 horas a 50° C, en una atmósfera de ni-
 trógeno. El producto de reacción resultante se extrajo con
 15 100 ml de tolueno, y la parte soluble se recuperó y usó,
 en cantidades variables, como componente catalítico, con
 triisobutil-aluminio. En la segunda serie, se usaron las
 mismas cantidades de yoduro potásico y tetracloruro de
 20 titanio, pero la mezcla se calentó durante 4 horas a 100°
 C. El producto de reacción resultante se extrajo con 100
 ml de tolueno, y se mezclaron cantidades variables de la
 parte soluble con triisobutil-aluminio, para formar el
 catalizador. En las experiencias se empleó la siguiente
 25 receta:

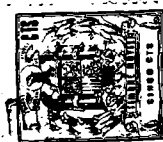
25

Receta

1,3-butadieno, partes en peso	100
Tolueno, partes en peso	1000
Triisobutil-aluminio, m g m	3,2
30 Producto de reacción KI-TiCl ₄ ³	Variable

30

2 2 2 2 2



Temperatura, °C

5

Tiempo, horas

3

5 ^a suponiendo que todo el titanio orgánico está presente en la solución del producto de reacción de NaI-TiCl₄.

Las cantidades del producto de reacción de KI-TiCl₄ empleadas en las 7 experiencias de cada serie fueron las mismas. Estas cantidades se muestran a continuación en la Tabla V.

10

TABLA V

Producto de reacción de KI-TiCl₄,

Experiencia n.º

en g. m.º

1

0,4

2

0,457

15

3

0,533

4

0,64

5

0,80

6

1,07

7

1,60

20

& Tomando como base el titanio.

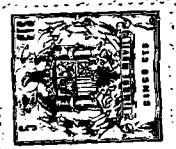
En ninguna de las experiencias se obtuvo conversión de 1,3-butadieno en polímero. Estos datos muestran que no se puede usar yoduro potásico como sustituto del yoduro sódico, para preparar el sistema catalítico de la presente invención.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el día 26 de noviembre de 1962, bajo el número 240.124, se acoge a los beneficios del artículo 52 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

23653



- N O T A -

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

1. - Procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno que comprende poner en contacto 1,3-butadieno en con-
10 diciones de polimerización con un catalizador formado mez-
clando materiales que comprenden (a) un compuesto organo-
metálico seleccionado del grupo que consta de compuestos
que tienen la fórmula R_nM y compuestos que tienen la fór-
mula R_2AlM , en que R está seleccionado de entre el grupo
15 que consta de alquilo, cicloalquilo, alilo y combinacio-
nes de estos radicales, H es magnesio o aluminio y n es
un entero igual a la valencia del metal M, y (b) el pro-
ducto de reacción soluble en hidrocarburo, de iodo de
sodio y un haluro de titanio que tiene la fórmula TiX_n ,
20 en que X es cloro o bromo, n y m es un entero de 3 a 4 in-
clusivo.

2. - Procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que
la relación molar de dicho iodo de sodio a dicho haluro
de titanio está en el margen de 1:1 a 5:1.

25 3. - Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en
que la relación molar de dicho compuesto organometálico a
dicho haluro de titanio está en el margen de 2:1 a 20:1
cuando dicho compuesto organometálico es un compuesto de
organocalcínico y en el margen de 0,75:1 a 3:1 cuando di-
30 cho compuesto organometálico es un compuesto de organo-



magnesio.

4.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el R contiene de 1 a 20 átomos de carbono, inclusiva.

5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el ioduro de sodio y el haluro de titanio se hacen reaccionar en ausencia de un diluyente o en presencia de un diluyente y un promotor a una temperatura en el margen de 15,6 a 149° C.

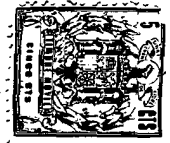
6.- Procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que el ioduro de sodio y el haluro de titanio se hacen reaccionar en un hidrocarburo y en presencia de cloruro de aluminio.

7.- Procedimiento de acuerdo con el punto 3 en que el ioduro de sodio y el haluro de titanio se hacen reaccionar a una temperatura en el margen de 15,6 a 149° C. durante un período en el margen de 30 minutos a 50 horas, produciéndose la reacción en un hidrocarburo y en presencia de cloruro de aluminio.

8.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho catalizador incluye el producto de reacción, soluble en hidrocarburos, de ioduro de sodio y tetracloruro de titanio.

9.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4 en que el ioduro de sodio y el haluro de titanio se hacen reaccionar en ausencia de un diluyente a una temperatura en el margen de 15,6 a 149° C. durante un período en el margen de 30 minutos a 50 horas, formando así un material sólido que se sujeta a un tratamiento con un hidrocarburo a fin de extraer la porción soluble del material, y separar una solución hidrocarbónica de la porción solu-

292653



ble para usarla en la formación del catalizador.

10.- Procedimiento de sustracción con cualquiera de los puntos precedentes en que dicho catalizador incluye trietilbutilaluminio como componente organometálico.

5 11.- Procedimiento de sustracción con cualquiera de los puntos precedentes en que la puesta en contacto se produce en presencia de un diluyente líquido abarcando una temperatura en el margen de -75 a 121° C.

10 12.- Procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno.

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

Esta Memoria consta de veinte y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Habana, 19 DIC. 1963
P.A.

Alberto de Eizaurte
Por Fidei

292653

A.F.A