



P.- 31.272

1768 S/ARV

322791.

322791

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 9 de Febrero de 1.966, con el núm. 322.791
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, estable-
cida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,5,9-CICLODODE-
CATRIENO"

=====

Este invento se refiere a la preparación de
1,5,9-ciclododecatrieno por trimerización de 1,3-butadie-
no.

5 Es conocido que el 1,5,9-ciclododecatrieno pue-
de ser preparado por trimerización de 1,3-butadieno en un
disolvente con el auxilio de catalizadores obtenidos por
la combinación de un halogenuro de titanio con un haloge-
nuro de alcohol aluminio, un trialcohol aluminio o un hi-
druro de dialcohol aluminio.

30



Otras combinaciones de catalizador que se pueden utilizar son el tetracloruro de titanio, el tricloruro de aluminio y el hidruro de dietil aluminio o el trietil aluminio.

5 La polimerización de 1,3-butadieno en productos de alto peso molecular que tiene lugar como reacción secundaria en la trimerización del butadieno, puede ser contrarrestada añadiendo a la combinación de catalizador un metal perteneciente a los grupos 1º, 2º y 3º del sistema periódico (Mendelejeff) o compuestos formadores de complejos, tales como las sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos.

10 Se ha encontrado ahora que en la preparación de 1,5,9-ciclododecatrieno por trimerización de 1,3-butadieno en un disolvente con el auxilio de una composición catalizadora que comprende la combinación de tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio y un compuesto de alcohol aluminio, se obtienen altos rendimientos y se reduce la formación de subproductos de alto peso molecular si se
15 añade cloruro férrico a la combinación catalizadora.

20 Por la adición de cloruro férrico a la combinación catalizadora, la actividad del catalizador resulta aumentada, de forma que se obtiene una mayor cantidad de ciclododecatrieno por cada mol de compuesto de alcohol aluminio y por unidad de tiempo. La cantidad de cloruro
25 férrico añadido puede variar. Proporciones tan pequeñas como 0,1 a 0,5 moles de cloruro férrico por cada mol de compuesto de alcohol aluminio proporcionarán resultados mejorados. Si se añaden mayores cantidades, hasta de 2 moles de cloruro férrico por cada mol de compuesto de alco-
30

322791



hil aluminio, la actividad del catalizador resultará aún más mejorada. La utilización de cantidades muy grandes, por ejemplo de 3 a 5 moles de cloruro férrico por cada mol de compuesto de alcohol aluminio también hace acti-
5 vos a los catalizadores, pero sin nueva mejora.

La cantidad de compuesto de alcohol aluminio utilizada con respecto a la cantidad de tetracloruro de titanio en la combinación catalizadora, puede ser también hecha variar. Para obtener el producto de trimeriza-
10 ción deseado, normalmente se añade más de 1 mol de compuesto de alcohol aluminio por cada mol de tetracloruro de titanio. Preferiblemente se utilizan 2 a 3 moles de compuesto de alcohol aluminio por cada mol de tetracloruro de titanio. Si se utilizan cantidades mayores, aumenta el coste del proceso de trimerización.
15

Ejemplos de compuestos de alcohol aluminio apropiados son: trialcohol aluminio, hidruro de alcohol aluminio y halogenuros de alcohol aluminio, cuyos grupos alcoholilo contienen la mayor parte de las veces menos de 6 átomos de carbono. Se obtienen muy buenos resultados con hidruro de di-isobutil aluminio o con tri-isobutil aluminio.
20

Además es posible variar la cantidad de tricloruro de aluminio utilizada en la combinación catalizadora. Como regla, se utiliza aproximadamente una cantidad de tricloruro de aluminio equimolecular con respecto a la cantidad de compuesto de alcohol aluminio en la combinación catalizadora. Preferiblemente se utilizan 0,5 a 2,5 moles de tricloruro de aluminio por cada mol de compuesto de alcohol aluminio.
25

La trimerización de butadieno se lleva a cabo
30

322791

15



en un disolvente. Ejemplos de disolventes apropiados son hidrocarburos, particularmente hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, y mezclas de éstos con otros hidrocarburos; clorobenceno, ciclohexano o ciclo-
5 decatrieno.

Al llevar a cabo la trimerización, los componen-
tes del catalizador, juntamente con el cloruro férrico,
pueden ser añadidos simultáneamente al disolvente, des-
pués de lo cual se puede introducir butadieno. Se reco-
mienda efectuar la combinación de los componentes del ca-
10 talizador, por la cual el tetracloruro de titanio es re-
ducido químicamente, antes de que el butadieno sea puesto
en contacto con el mismo. La reacción entre los componen-
tes del catalizador puede tener lugar también en ausencia
15 de cloruro férrico, que se añade subsiguientemente.

La trimerización se efectúa de la manera acos-
tumbrada a temperaturas entre 10 y 150°C, siendo controla-
da la temperatura por el carácter exotérmico de la reac-
ción de trimerización.

20 Se proporciona el siguiente ejemplo del inven-
to.

En un recipiente de reacción de 2 litros pro-
visto con un alimentador, un agitador, un termómetro, un
distribuidor de gas y un tubo de descarga, se disolvieron,
25 bajo nitrógeno en 375 ml de benceno, 8,6 milimoles de hi-
druro de tri-isobutilaluminio. Se añadieron entonces 6,8
milimoles de tetracloruro de titanio con simultánea y la
mezcla fue agitada durante 15 minutos a una temperatura
de 40°C.

30 7,6 milimoles de tricloruro de aluminio pulveru

322791

15 MAR



lento y 2,6 milimoles de cloruro férrico anhidro fueron agitados entonces en la mezcla.

5 Se alimentó 1,3-butadieno en el recipiente de reacción, llevándose a cabo la reacción de trimerización a la presión atmosférica, mientras que la temperatura fue mantenida de 50 a 60°C. El suministro del butadieno se controló de manera que el gas descargado contenía siempre butadieno en exceso.

10 Después de que se completó la reacción se interrumpió el suministro de butadieno y el catalizador fue desactivado por la adición de 10 ml de metanol, y fue retirado del producto de reacción por lavado con agua. La pequeña cantidad de polímero cauchóide de alto peso molecular formado durante la reacción fue coagulada añadiendo
15 el producto de reacción a 2 litros de acetona, y después fue separada, después de lo cual el producto de ciclohexatrieno fue separado del residuo de más alto punto de ebullición por destilación.

20 Se llevaron a cabo de la manera antes descrita un cierto número de ensayos en los que se hizo variar la proporción molar entre los componentes de catalizador. Los resultados están dados en la tabla adjunta, que incluye también los resultados de los ensayos en los que se utilizó el tri-isobutil aluminio como compuesto de alcohol
25 aluminio.

Los componentes de catalizador están indicados en la tabla con los siguientes símbolos:

I = hidruro de di-isobutil aluminio
IA = tri-isobutil aluminio
30 II = tetracloruro de titanio

322791

15 MAR

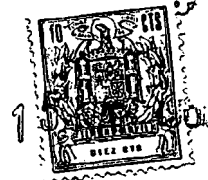


III = tricloruro de aluminio

IV = cloruro férrico

El término milimol significa una milésima de mo
lécula gramo.

322791



Ensayo	Catalizador (milimoles)				% en peso de l�mnero cauch�ide	% en peso de residuo	% en peso	Ciclododecatrieno		Tiempo de reacción (horas)
	I	II	III	IV				Obtenido en el tiempo de reacción (g)	Obtenido por milimol de I o IA, respectivamente	
1*	8,5	6,8	7,6	-	9,6	5,7	84,7	24,1	24,1	1
2	8,6	6,8	7,6	2,6	8,6	4,1	87,3	38,3	19,2	2
3	8,5	6,8	7,6	7,6	8,6	3,2	88,2	57,2	28,6	2
4	8,5	3,4	7,6	3,8	4,1	4,2	91,7	43,6	43,6	1
5	8,5	3,4	7,6	7,6	3,2	2,1	94,7	59,5	59,5	1
6	8,5	3,4	7,6	11,4	3,4	3,5	93,1	56,8	75,7	3/4
7	8,5	3,4	7,6	15,2	4,3	2,8	92,9	48,6	48,6	1
8	8,5	3,4	7,6	22,8	5,4	8,0	86,6	42,2	42,2	1
9	IA 8,5	II 3,4	III 7,6	IV 7,6	2,7	3,0	94,3	33,2	33,2	1

(x) No de acuerdo con el invento.

SECRET

322791

15



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 10 de Febrero de 1.965, bajo el número 65-01602, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para la preparación de 1,5,9-ciclododecatrieno por trimerización de 1,3-butadieno en un disolvente con el auxilio de una composición catalizadora que comprende la combinación de tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio y un compuesto de alcohol aluminio, en que se añade cloruro férrico a la combinación catalizadora.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el cloruro férrico está presente en proporciones de 0,5 a 2 moles por cada mol de compuesto de alcohol aluminio.

20 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el compuesto de alcohol aluminio está presente en proporciones de 2 a 3 moles por cada mol de tetracloruro de titanio.

24 4.- Un procedimiento según cualquiera de las

322791

15



reivindicaciones 1 a 3, en el cual el tricloruro de aluminio está presente en proporciones de 0,5 a 2,5 moles por mol de compuesto de alcohol aluminio.

5 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el compuesto de alcohol aluminio es hidruro de aluminio.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el compuesto de alcohol aluminio es tri-iso-butil aluminio.

10 7.- Un procedimiento para la preparación de 1,5,9-ciclododecatrieno.

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

15 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR 1900

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

Handwritten signature or initials