

26



P - 31.285

1769 S/ARV

26 MAR 1966

322912

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 11 de Febrero de 1.966, con el nº. 322.912
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-
CICLODODECATRIENO"

=====

Este invento se refiere a la preparación de 1,
5,9-ciclododecatrieno por trimerización de 1,3-butadieno.

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

Otras combinaciones de catalizador que pueden
10 ser utilizadas son tetracloruro de titanio, tricloruro de



3229 12

aluminio e hidruro de dietil aluminio o trietil aluminio.

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

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 de catalizador 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 añade una cantidad de agua no mayor que 3 moles por mol de tetracloruro de titanio a la combinación de catalizador.

La adición de agua a la combinación de catalizador de acuerdo con el invento aumenta la actividad del catalizador, de manera que se obtiene una mayor cantidad de ciclododecatrieno por mol de compuesto de alcohol aluminio y por unidad de tiempo. La cantidad de agua añadida puede ser hecha variar. La adición de muy pequeñas cantidades de agua proporcionará resultados mejorados. Se prefiere utilizar de 0,2 a 2 moles de agua por mol de tetracloruro de titanio. Si se utilizan mayores cantidades, por ejemplo más de 3 moles de agua por mol de tetracloruro de titanio, la actividad de los catalizadores resulta inhibi-

20 MAR



322912

da.

La cantidad de compuesto de alcohol aluminio con respecto a la cantidad de tetracloruro de titanio en la combinación de catalizador puede también ser hecha variar. Para obtener el producto de trimerización deseado, normalmente se añade más de 1 mol de compuesto de alcohol aluminio por mol de tetracloruro de titanio. Preferiblemente, se utilizan 2 a 3 moles de compuesto de alcohol aluminio por mol de tetracloruro de titanio. Si se utilizan mayores cantidades, aumenta el coste de los procesos de trimerización.

Ejemplos de compuestos de alcohol aluminio apropiados son trialcohol aluminio, hidruro de alcohol aluminio y halogenuro de alcohol aluminio, cuyo grupo alcoholilo contiene la mayor parte de las veces menos de 6 átomos de carbono. Se obtienen muy buenos resultados con hidruro de diisobutil aluminio y con triisobutil aluminio.

Es posible además hacer variar la cantidad de tricloruro de aluminio en la combinación de catalizador. Como regla, se utiliza en la combinación de catalizador aproximadamente una cantidad equimolecular de tricloruro de aluminio con respecto a la cantidad de compuesto de alcohol aluminio. Preferiblemente se utilizan 0,5 a 2,5 moles de tricloruro de aluminio por mol de compuesto de alcohol aluminio.

La trimerización del butadieno se lleva a cabo 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 ciclodecatrieno.



25 M

322912

Durante la trimerización, los componentes de catalizador pueden ser añadidos simultáneamente al disolvente, después de lo cual puede ser introducido el butadieno. Se recomienda efectuar la combinación de los componentes de la combinación de catalizador, por medio de la cual es reducido el tetracloruro de titanio, antes de que el butadieno sea puesto en contacto con aquella. La reacción entre los componentes de catalizador se efectúa preferiblemente en ausencia de agua, que es añadida subsiguientemente.

La trimerización se lleva a cabo de la manera acostumbrada a una temperatura entre 10 y 150°C, siendo controlada la temperatura de la reacción de trimerización exotérmica.

Se proporciona el siguiente ejemplo del invento:

En un recipiente de reacción de 2 litros provisto de un agitador, de un alimentador, de un termómetro, de un distribuidor de gas y de un tubo de descarga, se disolvieron 4,5 milimoles de hidruro de di-isobutil aluminio bajo nitrógeno en 200 ml de benceno. Se añadieron entonces 1,8 milimoles de tetracloruro de titanio con simultánea agitación, y la mezcla fué agitada durante 15 minutos a una temperatura de 20°C. Se añadieron entonces 4,0 milimoles de tricloruro de aluminio pulverulento, y la mezcla fué agitada durante 20 minutos a una temperatura de 40°C. Finalmente, se añadieron 2,0 milimoles de agua, siendo agitada la mezcla durante otros 10 minutos a 40°C. Se alimentó 1,3-butadieno en el recipiente de reacción, llevándose a cabo la reacción de trimerización a la presión atmosférica mientras se mantuvo la tempera-



322912

tura a 63-66°C. El suministro de 1,3-butadieno se controló de manera que el gas descargado contenía siempre butadieno en exceso. Después de 1 hora, se interrumpió el suministro de butadieno y se desactivó el catalizador por
5 la adición de 10 ml de metanol, y se retiró del producto de reacción por lavado con agua. La pequeña cantidad del polímero cauchóide de alto peso molecular formado durante la reacción fue coagulada, añadiendo el producto de reacción a 2 litros de acetona, y entonces fué separada, después de lo cual el producto de dodecatrieno fué separado del residuo de más alto punto de ebullición por
10 destilación.

Un cierto número de ensayos, en los que se varió la proporción molar entre los componentes de catalizador,
15 se llevaron a cabo de la manera arriba descrita. Los resultados están dados en la tabla aneja, que incluye también los resultados de los ensayos en los que se utilizó tri-isobutilaluminio como compuesto de alcohol aluminio.

Los componentes del catalizador están indicados
20 en la tabla por los siguientes signos:

- I = hidruro de di-isobutil aluminio
- IA = tri-isobutil aluminio;
- II = tetracloruro de titanio;
- III = tricloruro de aluminio
- 25 IV = agua.

El término milimol representa una milésima de molécula gramo.



322912

En sa yo	Catalizador (milimo les)				% en peso de de caucho y residuos	% Ciclododecatrieno obtenido des en peso pués de 1 hora por mi limoI de I o IA res- pectivamen te (g)
	I	II	III	IV		
1 [#]	4.5	1.8	4.0	-	7.2	92.8 51.6
2	4.5	1.8	4.0	0.5	5.3	94.7 72.9
3	4.5	1.8	4.0	2.0	5.9	94.1 70.6
4	4.5	1.8	6.0	-	9.9	90.1 65.8
5	4.5	1.8	6.0	0.5	7.2	92.8 89.7
6	4.5	1.8	6.0	2.0	7.5	92.5 109.5
7	4.5	1.8	6.0	4.0	10.2	89.8 82.1
8	4.5	1.8	9.0	2.0	11.7	88.3 94.8
		IA	II	III	IV	
9	4.5	1.8	4.0	2.0	6.6	93.4 67.1

[#] No de acuerdo con el invento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 12 de Febrero de 1.965, bajo el nº. 65-01739, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



322912

N O T A

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

5

1.- Un procedimiento para la preparación de 1,5,9-ciclododecatriono 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 el cual una cantidad de agua no mayor que 3 moles de agua por mol de tetracloruro de titanio es añadida a la combinación catalizadora.

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual son añadidos 0,2 a 2 moles de agua por mol de tetracloruro de titanio.

15

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la composición catalizadora comprende 2 a 3 moles de compuesto de alcohol aluminio por mol de tetracloruro de titanio.

20

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la composición catalizadora comprende 0,5 a 2,5 moles de cloruro de aluminio por mol de compuesto de alcohol aluminio.

25

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

322912

26 MAR



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

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

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

10 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR 1960

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder
Alto

BED/.

M Gu