

325248

PATENTE DE INVENCION

Cas 142.



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
BUTADIENO".

Solicitante: "MICHELIN & CIE. (Compagnie Générale des Etablissements
Michelin)", entidad francesa, residente en: Clermont-
Ferrand, (Puy-de-Dôme), Francia.

El presente invento se relaciona con un
procedimiento de preparación de polibutadieno que
permite obtener un polímero que tiene una propor-
ción en estructura 1-2 lo más próximo al 5% que no
5. cristaliza a las bajas temperaturas y que tiene



- una distribución en elementos trans 1-4 y cis 1-4 elegida previamente entre amplios límites. Se refiere igualmente el invento, a título de productos industriales con los polibutadienos obtenidos por este procedimiento, así como con los sistemas catalíticos utilizados en el referido procedimiento.
5. Los procedimientos de polimerización de butadieno conocidos, permiten preparar, ya sea polibutadienos que tienen una gran proporción en estructura 1-2, o también ya sean polibutadienos de reducida proporción en estructura 1-2 y en proporciones en estructura cis 1,4 y trans 1,4 próximas, o ya sea, por último, polibutadienos con reducida proporción en estructura trans 1,4 y 1,2 y constituidas casi únicamente por la estructura cis 1,4.
10. Los trabajos de la Sociedad solicitante han demostrado que se podían preparar polibutadienos de estructura cis 1,4 predominante, pero conteniendo una proporción de estructura trans 1,4 comprendida entre la mitad y la décima de la proporción en estructura cis 1,4 así como una reducida proporción en estructura 1,2 y que se podía, además regular a voluntad la relación cis/trans sin modificar las otras características estructurales.
15. Estas posibilidades son inéditas, porque hasta el presente dependían de límites impuestos por los sistemas catalíticos reconocidos como eficaces. Se ha observado en efecto que tales polibutadienos, que
20. contenían más elementos trans 1,4 y menos elementos
- 25.
- 30.

325248³ -



5. cis 1,4 que el polibutadieno todo cis 1,4 presentaban en ciertos aspectos ventajas con relación a los polibutadienos conocidos, particularmente para la fabricación de mezclas destinadas a la industria del caucho o a la fabricación de neumáticos.

10. El procedimiento para polimerizar butadieno según el invento, consiste en someter el monómero en solución en un hidrocarburo de preferencia aromático, a la acción de un catalizador que comprende un compuesto de titanio tetravalente, un ioduro de dialquil aluminio y un bromuro y/o un cloruro de dialquil aluminio.

15. Resulta además ventajoso, aunque no es indispensable, incluir en el medio reaccional un trialquil aluminio. La presencia de trialquil aluminio, permite mejorar de modo notable el grado de conversión. Además, este compuesto puede utilizarse para efectuar la purificación del medio reaccional; en este caso es conveniente introducirse en el citado medio reaccional antes que los otros compuestos del catalizador.

20. El compuesto de titanio, de preferencia, debe ser soluble en los hidrocarburos o por lo menos fácilmente dispersable. El mejor compuesto es el tetracloruro de titanio.

25. A título de ejemplos de compuestos organometálicos utilizables, se puede citar el triisobutil aluminio que ya se emplea usualmente para la polimerización del butadieno, los ioduros, bromuros, cloruros de dietil o de diisobutil aluminio. El

30.



- trialquil aluminio y los diferentes halogenuros de dialquil aluminio pueden comprender el mismo radical orgánico para todos los compuestos organometálicos, pero también se pueden utilizar radicales orgánicos diferentes. Los halogenuros de dialquilaluminio pueden prepararse fuera del medio reaccional. También pueden prepararse in situ, haciendo reaccionar trialquil aluminio con iodo elemental, bromo y/o cloro o con compuestos halogenados que dan iodo, bromo o cloro, tales como HI, H Br, H Cl, Al I₃, Al Br₃, Al Cl₃. Es conveniente, evidentemente, elegir las concentraciones en trialquil aluminio y en productos halogenados, de modo que se efectúe in situ las concentraciones deseadas en productos activos que constituyen el catalizador.

- Los resultados de la polimerización, particularmente el grado de conversión, la viscosidad inherente del polímero, la proporción en estructura trans 1,4, depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción y de las concentraciones de los diferentes compuestos del catalizador.

- En lo que afecta a la temperatura, ésta desempeña un papel importante y existe una zona de temperatura óptima un poco más amplia en el caso del bromuro de dialquil aluminio que en el del cloruro. Por debajo de una temperatura del orden de 15 a 20°C, no se produce la reacción. En la práctica, es preciso elegir una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, pero de preferencia entre 30 y 80°C con objeto de tener un grado de conversión elevada



que alcance o exceda 80%. La viscosidad inherente disminuye y la proporción en trans 1,4 aumenta, cuando se aumenta la temperatura sin modificar las otras condiciones de la operación. La temperatura es así un medio de regular la proporción en estructura trans 1,4.

La relación molar entre el dialquiloaluminio y el titanio tiene una influencia apreciable sobre el grado de conversión. Esta relación puede estar comprendida entre 0 y 10. Sin embargo, el grado de conversión es más elevado y puede alcanzar y hasta exceder el 80% cuando esta relación está comprendida entre 1 y 3,5 en el caso del cloruro y 1 y 5 en el caso del bromuro. Fuera de esta zona óptima, el grado de conversión es menos elevado. La proporción en estructura trans 1,4 varía en función de esta relación y disminuye cuando la misma aumenta.

La relación molar entre el yoduro de dialquiloaluminio y el titanio debe ser superior a alrededor de 2 para que la reacción tenga lugar, y esto con el grado de conversión aceptable. Cuando se la hace aumentar más allá de este valor, se comprueba que no existe prácticamente influencia sobre el grado de conversión, la viscosidad y la estructura del polímero. En la práctica es conveniente, para tener un margen de seguridad, elegir para esta relación un valor comprendido entre 2 y 5.

La relación molar entre el bromuro y/o el cloruro de dialquiloaluminio, por una parte y el titanio por otra parte, puede variar en amplios



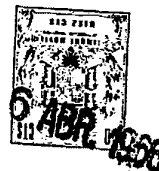
- límites. Esta relación no ejerce prácticamente influencia alguna sobre el grado de conversión que no disminuye más que muy ligeramente cuando se aumenta la cantidad de bromuro o de cloruro. Por el contrario, cuanto más elevada es esta relación más aumenta la proporción en estructura trans 1,4. Haciéndola variar entre 2 y 15 se puede variar el grado en trans 1,4 gradualmente entre un poco menos de 10% y más del 30%.
- 5.
10. La concentración en compuesto de titanio tiene un efecto especialmente marcado en la viscosidad inherente. La viscosidad del polímero disminuye cuando se aumenta la concentración en titanio, dejando constantes las relaciones molares entre los diversos constituyentes del catalizador.
15. Mediante la elección de la concentración en titanio, se puede regular la viscosidad inherente, es decir, el peso molecular medio del polímero. En la práctica, una concentración en titanio comprendida entre 0,10 y
20. 0,40 milimoles para 100 gramos de butadieno es muy conveniente para obtener polímeros que presentan una viscosidad satisfactoria.
- Aun cuando los polibutadienos obtenidos, según el procedimiento reivindicado tengan una reducida proporción en estructura 1-2, no cristalizan a bajas temperaturas. Un examen efectuado a los rayos X a la temperatura -40°C sobre los polibutadienos obtenidos con diferentes sistemas catalíticos al cobalto, al titanio y al butillitio, ha revelado respectivamente alrededor del 32%, 27% y 0% de cristaliza-
- 25.
- 30.



5. ción. Es preciso hacer observar que el polibutadieno al butil litio tiene una proporción en estructura 1-2 igual a alrededor del 9% o sea dos veces la proporción del polibutadieno, según el invento.

EJEMPLO 1 -

10. En unos frascos provistos de cápsulas, de 250 cm³ exentos de aire y de humedad mediante limpieza con nitrógeno, se colocan 120 g de tolueno, luego 13,3 g de butadieno cuidadosamente purificados. Se introducen por medio de jeringa, en forma de soluciones tituladas en el tolueno y en el orden, los compuestos siguientes:
15. - Triisobutil aluminio (iBut₃Al) : 0,035 milimoles
- Cloruro de dietil aluminio (Et₂Al Cl) % en cantidades variables
- Ioduro de diisobutil aluminio (i But₂Al I) : 0,105 milimoles
20. - Tetracloruro de titanio : 0,035 milimoles (o sea 0,26 milimoles por 100 g de butadieno)
- La relación molar iBut₃Al: titanio es de 1.
- La relación molar iBut₂Al I: titanio es de 3.
- La relación molar Et₂Al Cl: titanio varía de 2 a 13.
25. Los frascos se colocan en un baño que se mantiene a 55° durante 2 horas con agitación. Al cabo de 2 horas la reacción se interrumpe mediante introducción de metanol. El polímero producido, convenientemente antioxidado se coagula, se filtra, se
30. limpia, se seca en vacío y finalmente se pesa para



determinar el grado de conversión. La viscosidad inherente (o viscosidad en solución diluída) se determina del modo clásico. La estructura del polímero se determina por espectrografía infrarroja.

Los resultados obtenidos se especifican

5. en el cuadro siguiente:

Relación molar $\text{Et}_2\text{AlCl/Ti}$	Grado de conversión, %	Viscosidad inherente.	Proporción en 1,2 %	Proporción en trans 1,4 %	Proporción en cis 1,4 %
2	83,5	2,78	4	9	87
3	82	2,30	4	10	86
4	80	1,90	5	14	81
5	81	1,75	4	19	77
6	81	1,65	4	21	75
7	80	1,50	4	19	77
8	80	1,40	4	21	75
9	80	1,31	4	26	70
10	79,5	1,30	4	24	72
11	80	1,13	4	26	70
12	79,5	1,08	4	27	69
13	79,5	0,98	4	29	67

25. Como se ve el grado de conversión es prácticamente constante cuando se hace variar la proporción de cloruro de dietil aluminio. Lo mismo sucede con la proporción en estructura 1,2. Por el contrario la proporción en trans 1,4 aumenta y la proporción en cis 1,4 así como la viscosidad inherente

30.



disminuyen cuando la relación $\text{Et}_2\text{Al Cl/Ti}$ aumenta.

EJEMPLO 2 -

En idénticas condiciones a las del Ejemplo 1, pero utilizando bromuro de di-isobutil aluminio ($\text{iBut}_2\text{Al Br}$) en lugar de cloruro de dietil aluminio, se obtienen los resultados siguientes:

Relación molar $\text{iBut}_2\text{AlBr/Ti}$	Grado de conversión. %	Viscosidad inherente.	Proporción en 1,2 %	Proporción en trans 1,4 %	Proporción en cis 1,4 %
2	98	2,81	4	11	85
3	96,5	2,61	4	14	82
4	97	2,45	4	20	76
5	96,5	2,37	3	23	74
6	98	2,24	3	24	73
7	96,5	2,21	4	25	71
8	96,5	2,13	3	27	70
9	96	1,94	3	25	72
10	95,5	1,90	3	32	65
11	95,5	1,86	3	34	63
13	92	1,68	3	32	65
15	88	1,46	3	37	60

Los resultados son análogos a los que se han obtenido con el cloruro, pero el grado de conversión, la viscosidad inherente, la proporción en trans 1,4 son más elevados.

EJEMPLO 3 -

5. Se opera como en los Ejemplos 1 y 2, pero a temperaturas diferentes. El catalizador se compone de triisobutil aluminio, de bromuro de diisobutil aluminio, de yoduro de diisobutil aluminio preparado in situ introduciendo yodo elemental y tetracloruro de titanio.

Las proporciones son:

10. - TiCl_4 = 0,035 milimoles
 - $\text{iBut}_3\text{Al/Ti}$ = 3
 - I_2/Ti = 2
 - $\text{iBut}_2\text{Al Br/Ti}$ = 3

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Temperatura ° C	Grado de conver- sión. %.	Viscosidad inherente.	Estructura		
			1,2 %	Trans 1,4 %	Cis 1,4 %
30	77	4,2	3	9	88
55	90	3,55	4	14	82
90	74	2	4	32	64

Como se ve la temperatura ejerce una acción importante en el grado de conversión, en la viscosidad inherente y en la proporción en trans 1,4.

EJEMPLO 4 -

30. Se opera como en los ejemplos 2 y 3 uti-



lizando bromuro de diisobutil aluminio, triisobutil aluminio y ioduro de diisobutil aluminio, eventualmente preparado por reacción de triisobutil aluminio sobre iodo elemental.

5. El cuadro siguiente da diversos sistemas catalíticos con los que se obtienen buenos resultados desde el punto de vista de rendimiento y viscosidad así como una proporción en trans 1-4 próxima a 25%. En todos los casos la polimerización se ha llevado a cabo a 55°C.
- 10.

TiCl ₄ milimoles	iBut ₃ Al Ti	iBut ₂ Al I Ti	I ₂ Ti	iBut ₂ Al Br Ti	Conver- sión %	Viscosi- dad in- herente	trans 1,4 %
0,040	1	2		4	80	2,62	22
0,045	1	2		4	77	2,48	25
0,040	3		2	4	80	2,78	24
0,045	3		2	4	83	2,51	27
0,035	3		2	4	90	3,05	24

Este ejemplo demuestra en particular la acción de la concentración en titanio sobre la viscosidad inherente del polímero.

25.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
- 30.



- principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Francia, con fecha 7 de Abril de 1965, bajo el N^o PV. 12.363 (Seine),
5. acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO
10. PARA LA PREPARACION DE BUTADIENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Procedimiento para la preparación de butadieno, que permite obtener un polímero que tiene una proporción en estructura trans 1,4 comprendida entre la mitad y la décima de la proporción en estructura cis 1,4 y una proporción en estructura 1,2 todo lo más alrededor de 5%, no cristalizando el citado polímero a temperaturas bajas, caracterizado dicho procedimiento porque se somete
15. el monómero en solución en un hidrocarburo de preferencia aromático a la acción de un catalizador que comprende un compuesto de titanio tetravalente, un ioduro de dialquil aluminio y un bromuro y/o un cloruro de dialquil aluminio.
- 20.
25. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el catalizador comprende además un trialquil aluminio.
30. 3^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a y/o 2^a, caracterizado porque a) la polimerización se lleva a cabo a una temperatura

325248

- 13 -



- comprendida entre 20 y 100°C y de preferencia entre 30 y 80°C y más particularmente a una temperatura próxima a 55°C, b) se utiliza como compuesto de titanio tetravalente el tetracloruro de titanio, a una concentración comprendida entre 1 y 4 milimoles por kilogramo de monómero, según la viscosidad inherente deseada del polímero; c) la relación molar trialquil aluminio : titanio está comprendida entre 0 y 10 y de preferencia entre 1 y 5; d) la relación molar ioduro de dialquil aluminio : titanio está comprendida entre 2 y 5 y es de preferencia próxima a 2 o 3; e) la relación molar bromuro y/o cloruro de dialquil aluminio : titanio está comprendida entre 1 y 20 y de preferencia entre 2 y 15, según la proporción en trans 1,4 deseada; f) uno o varios halogenuros de dialquil aluminio se prepara in situ; en particular el ioduro de dialquil aluminio se prepara por reacción de trialquil aluminio con el iodo elemental.
5. 10. 15. 20.
- 4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polibutadienos tienen una proporción en estructura 1,2 que no exceden del 5 % y una proporción en estructura trans 1,4 de dos a diez veces menor que la proporción en estructura cis 1,4.

25. 5^a.- "Procedimiento para la preparación de butadieno"; tal y como queda substancialmente

325248-14-



descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas,
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 ABR. 1966

MICHELIN & CIE. (Compagnie Générale
des Etablissements Michelin).

J. GOMEZ ACEBO Y MODEVA
Firmado: F. Hernández Rada