

14 AGO



Nº 334.137

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS  
ET LUBRIFIANTS.

RESIDENCIA: 1 & 4, Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL MAIMAISON

(Hauts de Seine) FRANCIA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CATALITICA  
DE MONOMEROS INSATURADOS".

Prioridad; Patente ..... n.º ..... del .....

IG.

- 1 -



5 El invento se refiere a un nuevo sistema catalítico que permite convertir los compuestos insaturados polimerizables en polímeros estereo-regulares de alto peso molecular, que tengan por ejemplo una viscosidad intrínseca, medida en el benceno a 30°C, superior a 0,1.

10 En particular las diolefinas conjugadas proporcionan polímeros estereo-regulares esencialmente 1,4. Wilke (Angewandte Chemie 73 (1961) página 33) ha demostrado que los complejos de metales de transición con aglutinantes orgánicos catalizan la conversión selectiva de los compuestos insaturados en oligómeros.

A veces es posible, con estos catalizadores, utilizando condiciones de reacción muy severas (temperaturas elevadas, tiempos de reacción prohibitivos), obtener altos polímeros de mediocre estereo regularidad.

15 El presente invento se basa en el descubrimiento sorprendente de una posibilidad de utilización de los complejos citados como elementos constitutivos de sistemas catalíticos que permiten convertir los compuestos insaturados en polímeros altamente estereoespecíficos de elevado peso molecular, en suaves condiciones de temperatura y con velocidades elevadas de reacción.

20 Estos sistemas catalíticos utilizan cocatalizadores poco costosos, fácilmente disponibles y de una manipulación más fácil que, por ejemplo, la de los catalizadores utilizados en los sistemas Ziegler o similares (por ejemplo metales de los grupos 1 a 3, sus hidruros o sus derivados orgánicos).

25 El sistema catalítico del invento comprende al menos tres elementos esenciales:

a) un complejo de hidrocarburo no saturado y de metal de transición a los grupos IV a VII (sub-grupos a y b)

30 b) un compuesto que presenta propiedades de ácido de



Broensted. Una definición de estos ácidos ha sido dada, por ejemplo, por Pauling (Chimie Générale, Dunod editor (1958), página 455).

c) el monómero a polimerizar.

5 Por "complejo de metal de transición" se entiende un complejo que comprende en general de 1 a 4, con preferencia de 1 a 2 aglutinantes; los aglutinantes son aquí con preferencia hidrocarburos no saturados que contienen al menos un par de electrones  $\pi$ .

10 Como ejemplos de aglutinantes, mencionaremos más particularmente los hidrocarburos monoetilénicos, dietilénicos, aromáticos o alifáticos, solos o asociados a otros agentes aglutinantes, por ejemplo el óxido de carbono o las quinonas.

15 Se dará sin embargo preferencia a los aglutinantes constituidos exclusivamente por ciclopoliolefinas, especialmente las que contienen de 5 a 18 átomos de carbono por molécula con un núcleo formado por 5 a 14 átomos de carbono. Estos últimos aglutinantes conducen a catalizadores dotados de una actividad y de una selectividad particularmente elevadas. Mencionaremos particularmente el bis-1,5-ciclooctadieno níquel.

20 Podrán utilizarse por ejemplo los complejos siguientes, derivados de los aglutinantes mencionados:

25 Bis-1,5-ciclooctadieno níquel; bis-ciclopentadieno níquel; bis-ciclopentadieno cobalto; ciclooctatetraeno níquel; tr, tr, tr ciclo-dodecatrieno (1, 5, 9) centro níquel; dibenceno cromo; bis- $\pi$ -alil níquel;  $\pi$ -alil-ciclopentadienil níquel; tris- $\pi$ -alil-cromo; tris- (trans estilbena) níquel; bis-hexametilbenceno cromo; dibenceno vanadio; ciclooctatetraeno níquel; dibenceno molibdeno; ciclopentadieno, benceno molibdeno; 1,3-ciclohexadieno, ciclopentadieno paladio; 1,3-ciclohexadieno, benceno rutenio; ciclohexadieno níquel; bis (3,7-dimetil-1,5 ciclooctadieno) níquel; bis (3-fenil-1,5-ciclooctadieno) níquel.

30



Otros complejos utilizables son:

1,5-ciclooctadieno-duroquinona níquel; ciclooctatetraeno-duroquinona níquel; ciclooctadieno vanadio tetracarbonilo; benceno molibdeno tricarbonilo; ciclooctadienil dicarbonilo cobalto; cicloheptatrieno tricarbonilo cromo; 1,5-ciclooctadieno tetracarbonilo cromo; dicitclohexadieno-1,3 dicarbonilo molibdeno; 5,6-dimetileno biciclo-2,2,1-hepteno-2 tricarbonilo molibdeno.

Estos diversos complejos son generalmente solubles en los hidrocarburos a razón al menos de 0,01% en peso.

Como ejemplos específicos de compuestos según (b), mencionaremos:

- ácidos minerales como ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido monopersulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico.

- ácidos orgánicos como ácido acético, ácido fórmico, ácido isobutírico, ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético, u otros ácidos carboxílicos, ácido benceno-sulfónico, ácido paratolueno-sulfónico, ácido  $\alpha$ -naftaleno-sulfónico u otros ácidos sulfónicos, ácido pícrico, ácidos sulfínicos, etc.

Se prefieren sin embargo los ácidos fuertes, es decir, los que poseen una constante de disociación en solución acuosa a 25°C superior a  $10^{-4}$ . Con estos ácidos es mayor la velocidad de reacción.

En los catalizadores del invento, pueden variar ampliamente las proporciones respectivas de compuesto (a) y compuesto (b); a título de ejemplo, podrá utilizarse de 0,01 a 50 moles de compuesto (a) por mol de compuesto (b). Estas proporciones no son sin embargo equivalentes, y para obtener con un grado de conversión elevado un polímero soluble en los hidrocarburos que presente una buena estereoregularidad y un peso molecular elevado, se utilizará con preferencia



de 0,1 a 3 moles de compuesto (a) por mol de compuesto (b).

Pueden obtenerse catalizadores de actividad aún más acentuada añadiendo otros constituyentes a los catalizadores citados con anterioridad, por ejemplo  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  o  $\text{SbCl}_5$ , u otras sustancias capaces de formar un complejo con el ácido protónico aumentando su acidez.

La proporción de catalizador puede determinarse en función de la velocidad de polimerización deseada y del peso molecular del polímero, y puede ser extremadamente escasa. En la mayoría de los casos, se utilizará al menos 0,001 átomo de metal (en forma de complejo) y con preferencia de 0,1 a 2 átomos de metal para 100 moles de monómero. Estas proporciones preferidas confieren una estereoespecificidad máxima.

La reacción de polimerización se realiza, con o sin disolvente, a una temperatura generalmente comprendida entre  $-40$  y  $+120^\circ\text{C}$ , con preferencia entre la temperatura ambiente aproximada de  $20^\circ\text{C}$  y  $75^\circ\text{C}$ . La presión debe ser suficiente para mantener el monómero en fase líquida.

En lo que concierne a la temperatura, para obtener una buena estereo-regularidad, se dará preferencia a las temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente (aproximadamente  $20^\circ\text{C}$ ) y  $75^\circ\text{C}$ .

Es preferible no mezclar los compuestos (a) y (b) sino en presencia del monómero, con el fin de evitar las reacciones secundarias.

Sin embargo una forma de realización preferida del invento consiste en hacer sufrir el pretratamiento siguiente al constituyente (a) de los catalizadores del invento, antes de mezclarlo con el constituyente (b).

Se mezcla el compuesto (a) con una parte al menos del monómero, con preferencia en presencia de un disolvente inerte tal como



un hidrocarburo parafínico o aromático. Se utiliza con preferencia al menos 0,5 mol de monómero, y por ejemplo 3 a 30 moles de monómero, por átomo de metal en forma de complejo.

5 Se mantiene el contacto entre el compuesto (a) y el monómero a una temperatura conveniente, por ejemplo entre  $-20$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , con preferencia entre  $0$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , durante un tiempo habitualmente superior a un minuto, por ejemplo 10 minutos a 24 horas. En el curso de este contacto o, con preferencia, a continuación de este último, es conveniente evaporar una parte al menos del hidrocarburo inicialmente presente en forma combinada en el complejo. En el curso de esta eva-  
10 poración, tanto el monómero no combinado como el disolvente (llegado el caso) pueden destilar en su totalidad o en parte.

El producto que queda, no destilado, constituye el elemento (a) mejorado del catalizador.

15 Los catalizadores formados por este elemento (a) mejorado y por un elemento (b) son generalmente más activos que los que se obtienen a partir del elemento (a) no tratado previamente como se indica.

Otra forma de realización preferida del invento consiste en poner a reacción el complejo previamente tratado (a) con ácido de  
20 Broensted, en ausencia de monómero; a continuación se evapora el exceso de ácido que no ha reaccionado y, por último, se añade la cantidad de monómero a polimerizar. Tal tratamiento tiene la ventaja de eliminar el exceso de ácido libre, por una parte, que puede dar lugar a reacciones secundarias durante la polimerización y, por otra parte,  
25 que es corrosivo para el material en el cual se efectúa la polimerización.

Como monómeros, mencionaremos particularmente el butadieno. Otros monómeros polimerizables son, por ejemplo, el isopreno, el estireno y, en general, todos los compuestos insaturados polimerizables o mezclas de varios monómeros. Se preferirán las diolefinas con-  
30



jugadas que contienen de 4 a 7 átomos de carbono.

5 Los disolventes eventualmente utilizados se escogen con preferencia entre los hidrocarburos inertes, en particular los hidrocarburos aromáticos, parafínicos o cicloparafínicos, y sus derivados halogenados, en particular clorados. Se prefieren sin embargo los disolventes no polares tales como los hidrocarburos que conducen a una mayor selectividad en cis-1,4, en tanto que los disolventes polares conducen preferencialmente a la formación de unidades trans-1,4.

10 Como ejemplos de disolventes, citaremos el pentano, el hexano, el heptano, el octano, el isoheptano, el isooctano, el benceno, el tolueno, el xileno, el ciclohexano y el metilciclohexano.

15 Cuando se utiliza un complejo (a) descomponible por agua, es preferible operar en medio anhidro o que no contenga más que trazas de agua.

20 A los elementos catalíticos expuestos se les podrán añadir diversos aditivos compatibles con ellos y empleados habitualmente con los catalizadores de coordinación corrientes, reguladores de cadenas por ejemplo.

25 La reacción de polimerización puede realizarse a la presión autógena o a una presión cualquiera apropiada suficiente para mantener la mezcla de reacción sensiblemente en fase líquida. La presión es función del diluyente particular utilizado y de la temperatura a la cual se ejecuta la polimerización. Sin embargo, pueden utilizarse presiones elevadas, por un procedimiento apropiado cualquiera, tal como la presión del reactor con un gas inerte respecto de la reacción de polimerización.

30 El procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo en continuo o por cargas separadas introduciendo la o las diolefinas en un reactor que contenga el iniciador y el diluyente.

Sabido es que diversas sustancias, en cantidades no con-



5 troladas, ejercen un efecto perjudicial sobre la actividad del catali-  
zador del presente invento. Estas sustancias comprenden entre otros  
el anhídrido carbónico y el oxígeno. Es pues habitualmente deseable  
que los reactivos no contengan estas sustancias, así como otras subs-  
tancias que puedan tener tendencia a inactivar el catalizador. Puede  
utilizarse cualquiera de los procedimientos conocidos para eliminar-  
las. Además, cuando se utiliza un diluyente en el procedimiento, se  
prefiere que esté sensiblemente exento de impurezas. Es igualmente de-  
seable eliminar el aire del reactor en el cual deba ejecutarse la po-  
limerización.

10 Cuando se ha terminado la polimerización, en el caso en  
que se recurra a un procedimiento por cargas separadas, se trata la  
mezcla de reacción total para inactivar el iniciador y recuperar el  
producto.

15 Puede utilizarse cualquier procedimiento apropiado para  
este tratamiento de la mezcla de reacción.

Los polímeros obtenidos de acuerdo con el presente inven-  
to son generalmente sólidos, aun cuando puede obtenerse toda una gama  
de masas moleculares que va de los líquidos a los sólidos.

20 La microestructura de los polibutadienos ha sido determi-  
nada por espectrofotometría infrarroja según el método de D. Morero,  
A. Santambrogio, L. Porri y P. Ciampelli. (La Chimica et l'Industria  
XLI - 8 - 1959).

25 En lo que concierne a la estructura de los polímeros obte-  
nidos, podrán obtenerse efectos diferentes según la naturaleza de los  
compuestos (a) y (b) y sus proporciones relativas. Es así como el áci-  
do clorhídrico y sobre todo el ácido trifluoroacético confieren a los  
catalizadores del invento una actividad y una estereoespecificidad cis-  
1,4 particularmente elevadas, superiores en particular a las obtenidas  
30 con otros ácidos orgánicos halogenados. El ácido clorhídrico propor-



ciona polimeros fuertemente cis-1,4, a la vez que el ácido pirrico conduce a polimeros extremadamente ricos en unidades cis-1,4. En los ejemplos que siguen, facilitados a titulo no limitativo, se encontrarán algunas ilustraciones de estas diferencias de resultados.

EJEMPLO 1

Se mezcla, en atmósfera inerte, 8 cm<sup>3</sup> de butadieno-1,3 liquido, 6 cm<sup>3</sup> de una solución toluénica a 0,12 mol/litro de bis-ciclooctadieno níquel de fórmula  $(C_8H_{12})_2 Ni(o)$  y 1 cm<sup>3</sup> de una solución toluénica a 0,27 mol/litro de ácido clorhídrico anhidro. Tenemos así una relación molar del compuesto de níquel al ácido clorhídrico igual a 2,6.

Se agita a 55°C durante 20 horas.

Se trata a continuación la mezola de reacción por el alcohol metílico acuoso adicionado con un agente antioxidante (por ejemplo N-fenil-β-naftilamina) y con un agente complejo del níquel (por ejemplo acetilacetona). El polímero precipita. Se purifica por disolución en el benceno, filtración de la solución obtenida y precipitación en alcohol metílico.

Se obtiene, con un grado de conversión de 20%, polibutadieno elastomérico que contiene 84% de unidades cis-1,4, 13% de unidades trans-1,4 y 3% de unidades vinílicas.

EJEMPLO 1 bis

A título comparativo, si se repite el ejemplo 1 sin utilizar la solución de ácido clorhídrico, se obtiene, además de los oligómeros, polibutadieno en polvo que contiene más de 85% de unidades trans-1,4, con un rendimiento aproximado de 1,5%.

EJEMPLO 1 tris

A título comparativo, si se repite el ejemplo 1, sin utilizar la solución de bis-ciclooctadieno níquel, no se observa la formación de polímero.



EJEMPLO 2

5 Se añade, en atmósfera inerte, 6 cm<sup>3</sup> de una solución a 0,1 mol/litro de bisciclooctadieno níquel (o) a una solución de 8 cm<sup>3</sup> de butadieno en 10 cm<sup>3</sup> de tolueno; se añaden 5 cm<sup>3</sup> de una solución a 0,1 mol/litro de ácido sulfúrico anhidro a la mezcla reactiva con el fin de tener una relación molar  $(C_8H_{12})_2Ni/SO_4H_2 = 1,2$ . Tras agitación a 55°C durante 20 horas, se obtiene 60% de polibutadieno de viscosidad intrínseca próxima a 0,7. El polímero está constituido por 80% de unidades cis-1,4, 18% de unidades trans-1,4, siendo el resto unidades vinílicas.

EJEMPLO 3

15 Si se utiliza 1 cm<sup>3</sup> de la solución a 0,1 mol/litro de ácido sulfúrico anhidro, para dar una relación molar  $(C_8H_{12})_2Ni/SO_4H_2 = 6,1$ , todo lo demás por otra parte igual al ejemplo 2, se obtiene, con un rendimiento de 31%, un polímero que contiene aproximadamente 31% de unidades cis-1,4, 65% de unidades trans-1,4 y 4% de unidades vinílicas.

EJEMPLO 4

20 A una solución de 8 cm<sup>3</sup> de butadieno en 7 cm<sup>3</sup> de tolueno, se añade 6 cm<sup>3</sup> de una solución a 0,11 mol/litro de bisciclooctadieno níquel (o) en el tolueno y 3 cm<sup>3</sup> de una solución a 0,1 mol/litro de ácido pícrico en el tolueno. Operando en las mismas condiciones experimentales que las descritas en los ejemplos anteriores, se obtiene aproximadamente 3% de polibutadieno que contiene más de 90% de unidades cis-1,4.

EJEMPLO 5

25 Se añade 6 cm<sup>3</sup> de una solución 0,11 M/L de bisciclooctadieno níquel a una solución de 8 cm<sup>3</sup> de butadieno en 9 cm<sup>3</sup> de tolueno. Se añade a esta mezcla 6 cm<sup>3</sup> de una solución 0,1 M/L de ácido tricloroacético en el tolueno, lo que proporciona una relación molar  $(C_8H_{12})_2Ni/CCl_3COOH = 1,1$ . Tras agitación a 55°C durante 20 horas, se obtiene

30



36% de polibutadieno que contiene 90% de unidades cis-1,4, 8% de trans-1,4, siendo el resto unidades vinílicas.

EJEMPLO 6

5 Si en el ejemplo 5 se reemplaza el ácido tricloroacético por ácido trifluoroacético, todo igual por otra parte, el rendimiento en polímero alcanza 70%, permaneciendo la microestructura preferentemente cis-1,4.

EJEMPLO 7

10 A una solución de 8 cm<sup>3</sup> de butadieno en 9 cm<sup>3</sup> de tolueno, se añade 6 cm<sup>3</sup> de una solución 0,1 M/L de bisciclooctadieno níquel y 5 cm<sup>3</sup> de una solución 0,1 M/L de ácido paratolueno sulfónico; después de 20 horas a 55°C, se obtiene 37% de un polímero de viscosidad intrínseca próxima a 0,2 y cuya microestructura está esencialmente compuesta de unidades 1,4 (relación cis/trans próxima a la unidad).

EJEMPLOS 8 a 16.

15 Se utiliza la forma operatoria general del ejemplo 1. Se emplea cada vez un monómero polimerizable, bis-ciclooctadieno níquel (o), un ácido anhídrico, un disolvente orgánico y se agita a la temperatura de 55°C. Se aísla el polímero como se indica en el ejemplo 1 y se determina su viscosidad intrínseca  $\eta$  a 30°C en el benceno.

20 Los resultados y detalles operatorios se consignan en la tabla I.

CUADRO I

No. de ejem- plo	Naturaleza del ácido	Disolvente	Monómero	Ml		Dura- ción horas	% Con- ver- sión	Microestructura %		$[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
				ácido	monómero			cis	trans		
8	tricloroacético	20 cm <sup>3</sup> tolueno	5,2 g bu- tadieno	1	1	15	27,2	80,7	16,6	2,7	0,24
9	yodídrico	16 cm <sup>3</sup> ciclohe- xano + tolueno	5 g buta- dieno	0,66	0,6	20	64,5	0	100(1)	0	-
10	yodídrico	16 cm <sup>3</sup> ciclohe- xano + tolueno	5 g buta- dieno	0,66	1,2	20	57,4	0	100(1)	0	-
11	yodídrico	16 cm <sup>3</sup> ciclohe- xano + tolueno	5 g buta- dieno	0,66	0,15	20	49,9	0	100(1)	0	-
12	yodídrico	19 cm <sup>3</sup> ciclohe- xano + tolueno	5,2 g bu- tadieno	0,96	0,96	6	30,4	0	100(1)	0	-
13	tricloroacético	10 cm <sup>3</sup> tolueno	3,4 g iso- preno	0,5	1	48	22,5	35	55(2)	10	-
14	tricloroacético	10 cm <sup>3</sup> tolueno	3,4 g iso- preno	0,5	0,5	48	6,3	35	55(2)	10	-
15	trifluoroacéti- co	10 cm <sup>3</sup> tolueno	3,4 g iso- preno	0,5	0,5	48	5,7	35	55(2)	10	-
16	trifluoroacéti- co	10 cm <sup>3</sup> tolueno	5 g esti- reno	0,5	0,5	48	8,4	-	-	-	-

20

15

25





- (1) Este espectro infrarrojo indica dos absorciones a 770 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  características de la cristalinidad. Esta observación se ha confirmado, por otra parte, por determinaciones cristalográficas por rayos X.
- (2) Los porcentajes de unidades 1,4 han sido estimados según las determinaciones por resonancia magnética nuclear; no obstante, estos análisis indican un déficit de aproximadamente 10 % en protones etilénicos. Los porcentajes de unidades vinílicas han sido determinados por espectrometría infrarroja.

5

10

15

20

25

30



EJEMPLOS 17 a 29

Estos ejemplos ilustran la forma operatoria preferida del invento, que consiste en tratar previamente el complejo de metal de transición. Se mezcla, en atmósfera inerte, 8 cm<sup>3</sup> de butadieno 1,3 líquido, o sea 5,2 g con 2,2 g de bis-ciclooctadieno níquel de fórmula  $(C_8H_{12})_2Ni$  y 20 cm<sup>3</sup> de heptano. Se agita a 20°C durante una hora. Tras evaporación a vacío (0,2 mm Hg) a 20°C durante una hora, se obtiene un aceite rojo que se pone de nuevo en solución en heptano. Después de titración del níquel, se añade a 6 cm<sup>3</sup> de esta solución que contiene 3,9 g de níquel por litro 8 cm<sup>3</sup> de butadieno-1,3 líquido, después el complemento de disolvente y ácido anhidro. Comienza la polimerización. Se prosigue agitándola a 55°C (el ejemplo 27 ha sido realizado a 25°C) durante un tiempo t variable. Se aísla el polímero como en el ejemplo 1.

Las condiciones operatorias de la polimerización y los resultados se recogen en la tabla II.

CUADRO II

Nº. de ejem- plo	Naturaleza del ácido	Disolvente	Ni milimol	Acido milimol	t horas	% Con- ver- sión	Microestructura			ZOSC C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
							cis 1,4	trans 1,4	vini 1,0	
17	tricloroacético	20 cm <sup>3</sup> heptano	0,4	0,4	3	26	90,5	6,6	2,9	0,69
18	"	"	0,4	0,8	3	8,4	90,9	6	3,1	-
19	"	"	0,4	1,6	3	0,3	83	12,2	4,8	-
20	"	"	0,4	0,2	3	3,3	79,5	18	2,5	-
20 bis	sin ácido	"	0,4	-	3	0	-	-	-	-
21	trifluoroacético	20 cm <sup>3</sup> heptano	0,4	0,4	3	89,5	90,8	4,5	4,7	0,57
22	pícnico	20 cm <sup>3</sup> heptano + tolueno	0,4	0,4	3	8,3	87	9,6	3,4	0,82
23	"	"	0,4	0,53	3	14,2	92,5	4,6	2,9	0,545
24	"	"	0,4	0,8	3	46,4	92,6	4,7	2,7	-
25	metanosulfónico	20 cm <sup>3</sup> heptano	0,4	0,4	15	32,7	43,5	51,2	5,3	-
26	"	"	0,4	1,6	15	16,4	51	44,2	4,8	-
27	"	"	0,4	1,6	17	22,3	40,8	57,9	1,3	-
28	clorhídrico	"	0,4	0,8	3	12,7	83,8	13,3	2,9	0,24
29	tricloroacético	20 cm <sup>3</sup> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,4	0,4	3	11,5	55,3	43	1,7	0,225

5

10

15

20

25

30



EJEMPLO 30

Si en las mismas condiciones experimentales que los ejemplos 17 a 29 se añade como catalizador una mezcla de ácido tricloroacético y tetracloruro de estaño, a fin de tener una relación molar Ni/CCl<sub>3</sub>COOH igual a 1, se obtiene después de 30 minutos de reacción 33% de conversión en polibutadieno, para una mezcla CCl<sub>3</sub>COOH/SnCl<sub>4</sub> = 1 y 25,4% de conversión para una mezcla CCl<sub>3</sub>COOH/SnCl<sub>4</sub> = 2.

La microestructura del polibutadieno está constituida por 86% cis-1,4, 12% trans 1,4 y 2% vinilo.

EJEMPLO 31

En las mismas condiciones que las del ejemplo 28, se hace reaccionar, a temperatura ordinaria, ácido clorhídrico con el producto de reacción del bisciclooctadieno níquel con el butadieno, siendo evaporado a continuación el exceso de ácido libre al vacío, y se añade al residuo la cantidad de butadieno a polimerizar; en estas condiciones, se obtiene, con un grado de conversión (13,5%) comparable al del ejemplo 28, polibutadieno de microestructura 90,5% cis-1,4, 7,7% trans-1,4 y 1,8% vinilo, y cuya viscosidad intrínseca es igual a 0,83.

EJEMPLO 32

Se mezcla, en atmósfera inerte, 4 cm<sup>3</sup> de butadieno con 2,9 cm<sup>3</sup> de una solución de ciclododecatrieno níquel en heptano (0,25 milimol del complejo de níquel), 10,6 cm<sup>3</sup> de heptano y 0,94 cm<sup>3</sup> de una solución 0,534 M/L de CCl<sub>3</sub>COOH en heptano. Tras agitación a 45°C durante 1 h 30, se obtiene 1,36 g de polibutadieno (conversión: 52,3%) de microestructura: 93,2% de cis-1,4, 3,8% de trans-1,4 y 3% de vinilo, y cuya viscosidad intrínseca es igual a 0,57 (en el benceno a 30°C).

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



- REIVINDICACIONES -

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1. Procedimiento de polimerización catalítica de monómeros insaturados, caracterizado porque se utiliza, como catalizador la composición que resulta de la puesta en contacto de un complejo de hidrocarburo no saturado y de metal de transición de los grupos IV a VIII con un ácido de Broensted y un monómero polimerizable.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo no saturado del complejo es una ciclopolioléfina.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el metal del complejo es el níquel.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido de Broensted es un compuesto químico que tiene una constante de disociación superior a  $10^{-4}$ .

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido de Broensted es ácido trifluoroacético.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido de Broensted es ácido tricloroacético.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido de Broensted es ácido pícrico.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la relación molar del complejo de metal de transición al ácido de Broensted se halla comprendida entre 0,01/1 y 50/1.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la relación molar del complejo de metal de transición al ácido de Broensted se halla comprendida entre 0,1/1 y 3/1.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, que contiene además un ácido de Lewis.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado



1 por el hecho de que el complejo de hidrocarburo no saturado y de metal de transición, antes de ser puesto en contacto con el ácido de Broensted, se pone en reacción con el monómero polimerizable.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monómero polimerizable es butadieno.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que se separa por destilación o lavado una parte al menos del hidrocarburo insaturado del complejo inicial.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que se utiliza, para la puesta en reacción, al menos 0,5 mol de monómero polimerizable por átomo de metal en forma de complejo.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el complejo resultante se pone en contacto con un ácido de Broensted, en ausencia de monómero, y se separa el ácido que no ha reaccionado.

20 16. Procedimiento de polimerización catalítica de monómeros insaturados, caracterizado por el hecho de que se fabrica la composición catalítica por puesta en contacto de una parte al menos de monómero con un complejo de hidrocarburo no saturado y de metal de transición de los grupos IV a VIII y con un ácido de Broensted.

25 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que se fabrica la composición catalítica por puesta en reacción de un complejo de hidrocarburo no saturado y de metal de transición de los grupos IV a VIII con una parte del monómero polimerizable, se elimina el hidrocarburo del complejo y se pone a continuación el producto resultante en contacto con ácido de Broensted.

30 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por el hecho de que, antes de añadir la cantidad restante de monómero, se elimina el ácido de Broensted que no ha reaccionado.

14



1                    19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CATALITICA DE MONOMEROS INSATURADOS".

5                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Diciembre 1.966

BERNARDO UNGRIA  
p.p.

5  
10  
15

20

25

30