



337 138  
2 FEB



procedimiento para polimerizar 1,3-butadieno con un sistema catalizador que comprende pentacloruro de molibdeno, un componente de níquel y un compuesto organometálico o un hidru-  
ro de litio-aluminio. Variando la cantidad de pentacloruro  
15 de molibdeno en el sistema catalizador, es posible producir polímeros que van desde altas configuraciones de estructura cis hasta altas configuraciones de estructura de vinilo.

Los compuestos organometálicos y los hidru-  
ros de litio-aluminio que pueden ser usados según el proce-  
20 dimiento de la presente invención son compuestos de la fórmula  $R_m AlCl_n$ ,  $LiAlH_x R_{(4-x)}$  o  $R_y M$ , donde R es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o combinaciones de los mismos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, m y n son enteros de 1 o 2 tales que  $m + n = 3$ ,  
25 x es un entero de 0 a 4, M es litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, cinc, cadmio, aluminio, galio o indio, e y, es un entero igual a la valencia del metal. Pueden usarse mezclas de los compuestos organometálicos anteriores. Los compuestos organometálicos preferidos comprenden  
30 compuestos de trialquilaluminio y compuestos tetraalquílicos de litio-aluminio.

Los ejemplos de adecuados compuestos organometálicos comprenden el trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-eicosilaluminio, trifenilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquihaluro de etilaluminio,  
35 dihidruro dimetílico de litio-aluminio, trihidruro butílico de litio-aluminio, hidruro tri-n-decílico de litio-aluminio, trihidruro n-eicosílico de litio-aluminio, tetraetilo de litio-aluminio, tetrabutilo de litio-aluminio, n-butillitio,  
40 dicloruro de 4-tolilaluminio, cloruro de difenil-aluminio, 2-naftillitio, dietilmagnesio, difenilmagnesio, trimetilgalio, dietilfenilgalio, tribencilgalio, 4-metilciclohexil-potasio,



bencillitio, n-eicosillitio, fenilsodio, ciclohexilpotasio,  
 isobutil-rubidio, n-nonil-cesio, dietilberilio, difenilberilio,  
 45 dietilcinc, diciticlopentilcinc, di-n-propilcadmio, dibencilca  
 mio, trimetilindio, trifenilindio, y similares.

El componente de níquel empleado según la presente  
 invención puede ser níquel metálico de gran área de superfi-  
 cie para su peso, o un compuesto reducible de níquel. Cuando  
 50 se usa níquel metálico, debería ser en forma de coloide, de  
 polvo finoode sólido poroso como el níquel reducido adherido  
 a los portadores, o níquel de tipo Raney. Los compuestos de  
 níquel empleados según la presente invención son los compues-  
 tos de níquel susceptibles de ser reducidos por los compues-  
 55 tos órganometálicos descritos anteriormente. En la reacción  
 de reducción deseada, el níquel es reducido a un estado de  
 valencia inferior. La reducción deseada es ejecutada ponien-  
 do el compuesto de níquel en contacto con el compuesto órgano-  
 metálico anteriormente descrito, o con hidruro de litio-alumi-  
 60 nio. Los compuestos reducibles de níquel adecuados comprenden  
 el óxido de níquel, las sales de níquel de ácidos inorgánicos  
 y ácidos orgánicos, las sales de níquel de beta-dicetona<sup>s</sup>de  
 la fórmula :



donde R'' es un radical alifático saturado, cicloalifático  
 saturado o aromático, o una combustión de los mismos, que  
 contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y compuestos comple-  
 jos como níquel diciticlopentadienílico, tetracarbonilo de ní-  
 70 quel y el complejo de níquel con el éster etílico de ácido  
 acetoacético. Son ejemplos de adecuadas sales de níquel las  
 sales de níquel de ácido clorhídrico, de ácido bromhídrico,  
 de ácido yodhídrico, de ácido sulfúrico, de ácido nítrico,

337138

22



75 de ácido fosfórico, de ácido caprílico, de ácido cáprico,  
de ácido láurico, de ácido mirístico, de ácido palmítico,  
de ácido esteárico, de ácido araquídico, de ácido ciclobu  
tanocarboxílico, de ácido ciclohexanocarboxílico, de áci-  
do benzoico y de ácido 2-naftoico. Son ejemplos de sales de  
níquel adecuadas de las beta-dicetonas las sales de níquel  
80 de 2,4-pentanodiona (acetilacetona), 3,5-heptanodiona,  
1,5-diciclopentil-2,4-pentanodiona, y similares. Pueden  
usarse mezclas de los anteriores componentes de níquel.

Los compuestos de níquel que son reducidos con el  
hidruro de litio-aluminio o los compuestos organometálicos  
85 son preferidos en el procedimiento de la presente invención.

Cae dentro del alcance de la presente invención  
utilizar componentes de níquel aplicados a varios soportes,  
como por ejemplo tierra de diatomeas, sílicealúmina, sílice,  
alúmina, titania, circonia, caolín, resinas de intercambio  
90 de iones, y similares. El níquel metálico o el compuesto re-  
ducible de níquel, como los óxidos de níquel y similares,  
pueden ser aplicados sobre los soportes anteriormente men-  
cionados.

Las composiciones de catalizador empleadas según  
95 la presente invención son obtenidas combinando el hidruro de  
litio-aluminio o el compuesto organometálico y el componente  
de níquel antes de la introducción del pentacloruro de mo-  
libdeno. El hidruro de litio-aluminio o el compuesto organo-  
metálico y el níquel metálico o el compuesto de níquel pue-  
100 den ser combinados en presencia de un diluyente de hidrocar-  
buros. Ciertos diluyentes hidrocarbureados son los que son  
adecuados también como diluyentes de polimerización. El di-  
luyente puede ser un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico  
o aromático como el n-pentano, n-hexano, isooctano, ciclohexano,  
105 benceno, tolueno y similares. La mezcla del hidruro de litio-

337138

22 FEB 1954



110 aluminio o el compuesto organometálico y el componente de níquel es mantenida a una temperatura comprendida entre aproximadamente 20° y 60° C. durante un tiempo suficientemente largo para producir un componente activo de catalizador. El tiempo de envejecimiento depende de los compuestos particulares usados y de la temperatura de la reacción. Generalmente, el tiempo de envejecimiento estará comprendido entre aproximadamente 5 minutos y 25 horas. Si se usa un compuesto reducible de níquel, el mismo experimenta una reacción del tipo de una reducción en la que el níquel es reducido a un estado de valencia inferior durante la fase de envejecimiento.

120 Se ha comprobado que cuando las concentraciones del hidruro de litio-aluminio o del compuesto organometálico o del componente de níquel son muy bajas, el tiempo de envejecimiento puede necesitar ser aumentado ligeramente. Una vez que se ha efectuado el envejecimiento deseado, se añade el componente de catalizador de pentacloruro de molibdeno a la zona de polimerización y se deja avanzar la reacción de polimerización. El monómero de 1,3-butadieno puede ser añadido a la zona de polimerización antes ó después de la introducción del componente de catalizador de pentacloruro de molibdeno.

130 La relación entre el componente de níquel y el componente de hidruro de litio-aluminio u organometálico es expresada en términos de átomos-gramos de níquel por molécula-gramo del hidruro de litio-aluminio o del compuesto organometálico. La relación entre el componente de níquel y el hidruro de litio-aluminio o el compuesto organometálico está comprendida entre 0,25 y 6 átomos-gramos de níquel por molécula-gramo de hidruro de litio-aluminio o de compuesto organometálico, prefiriéndose la de 0,5 a 3. La relación molar



337138

entre el pentacloruro de molibdeno y el hidruro de litio-  
aluminio o el compuesto órganometálico está comprendida en-  
140 tre 0,1:1 y 25:1. La relación molar preferida entre el pen-  
tacloruro de molibdeno y el compuesto órganometálico o el  
hidruro de litio-aluminio está comprendida entre 1:1 y 12:1.  
El nivel total de catalizador en el sistema de polimerización  
se basa en el componente de níquel y está generalmente com-  
145 prendido entre aproximadamente 0,25 y 10 átomos-gramos de  
níquel cada 100 gramos de monómero. La cantidad preferida  
del componente de níquel está comprendida generalmente entre  
aproximadamente 1 y 4 átomos-gramos de níquel cada 100 gra-  
mos de monómero.

150 Generalmente, la polimerización es ejecutada en  
presencia de un diluyente hidrocarburado. Los diluyentes ade-  
cuados comprenden los hidrocarburos parafínicos, cicloparafí-  
nicos y aromáticos como el n-pentano, n-hexano, isooctano,  
ciclohexano, benceno, tolueno y similares, y mezclas de los  
155 mismos. Es deseable ejecutar la polimerización a una presión  
tal que cuando menos una parte del monómero de 1,3-butadieno  
se encuentre en fase líquida. Corrientemente, la polimeriza-  
ción es ejecutada a una temperatura comprendida entre  $-18^{\circ}$  y  
 $+121^{\circ}$  C., prefiriéndose una temperatura comprendida entre  
160  $10^{\circ}$  y  $93^{\circ}$  C.

Se ha comprobado que, con cualquier relación molar  
dada entre el componente de níquel y el hidruro de litio-alu-  
minio o el compuesto órganometálico dentro de los límites  
anteriormente indicados, un aumento del nivel de pentacloruro  
165 de molibdeno se traduce en una disminución del contenido de  
vinilo, en un aumento del contenido cis y en una disminución  
de la viscosidad inherente del polibutadieno producido en el  
sistema de polimerización. Aun cuando hay algún cambio en el

22 FEB.


337138



170 contenido trans de los productos polímeros, el mismo es ge-  
neralmente menor que los cambios observados en el contenido  
cis y de vinilo de los polímeros. Los polímeros producidos  
a niveles superiores de pentacloruro de molibdeno tienen un  
contenido cis relativamente elevado, una elevada cristalinidad  
y una distribución de peso molecular bastante amplia. Por  
175 otra parte, los polímeros producidos a niveles relativamente  
bajos de pentacloruro de molibdeno tienen contenidos de vi-  
nilo relativamente elevados, son amorfos y tienen una distri-  
bución de peso molecular bastante estrecha. Así, el procedi-  
miento de la presente invención crea un medio para controlar  
180 el peso molecular y la microestructura del producto polibu-  
tadieno variando las cantidades y las relaciones molares de  
los componentes de iniciador.

Los productos polímeros producidos según la pre-  
sente invención poseen muchas propiedades que los hacen va-  
185 liosos para una variedad de aplicaciones comerciales. Los po-  
límeros producidos según la presente invención que tienen un  
elevado contenido de vinilo pueden ser empleados en composi-  
ciones de revestimiento, en composiciones adhesivas y en la  
fabricación de cintas sensibles a la presión y similares.  
190 Los polímeros que tienen un elevado contenido cis pueden ser  
útiles en aplicaciones clásicas en bandas de rodadura y car-  
casas de cubiertas de neumáticos, solos o mezclados con otros  
tipos de cauchos sintéticos, así como mezclados con caucho  
natural. El uso de cis-polibutadieno es bien conocido en ta-  
195 les aplicaciones. Se ha comprobado que los productos políme-  
ros producidos por la presente invención que tienen aproxima-  
damente cantidades iguales de estructura cis y de vinilo pue-  
den también ser usados en aplicaciones como las de cubiertas,  
carcasas de cubiertas de neumáticos y similares. Tales polí-  
200 meros que tienen un contenido aproximadamente igual de vinilo

367138  
22 JUL 1961



205 y cis tienen un buen equilibrio de propiedades de módulo, de tracción y de alargamiento que pueden ser comparadas favorablemente con las de los polibutadienos de elevado contenido cis. Sin embargo, tales polímeros tienen una acumulación de calor inferior a la comprobada en los polibutadienos clásicos de elevado contenido cis. Esta propiedad los hace particularmente adecuados para ser usados en la fabricación de cubiertas de neumáticos y similares. Resultará evidente para las personas expertas en la materia que los polímeros preparados de acuerdo con la presente invención pueden ser mezclados y vulcanizados empleando conocidos agentes de refuerzo y de vulcanización, aceleradores de vulcanización, y similares.

210 Resultará evidente para las personas expertas en la materia que varios cambios y modificaciones podrán ser introducidos en lo anteriormente expuesto sin por ello apartarse del espíritu y del alcance de la presente invención.

215 Se dan los ejemplos siguientes para ilustrar formas de realización preferidas de la presente invención, aunque no deberían ser considerados como una indebida limitación del alcance de la presente invención.

220 Las determinaciones de la microestructura y de la viscosidad inherente de los Ejemplos fueron realizadas por el procedimiento indicado en la Patente estadounidense 3.215.682. Los valores Mooney fueron determinados por el procedimiento  
225 ASTM D-1646-63.

337138

22 FEB.



E J E M P L O I

Se polimerizó butadieno en una serie de tandas en presencia de un sistema iniciador constituido por estearato de níquel, trietilaluminio y pentacloruro de molibdeno. Se emplearon cantidades variables de pentacloruro de molibdeno. Se empleó la siguiente receta:

	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	1560
	Estearato de níquel, mhm.	2
235	Trietilaluminio (TEA), mhm.	2
	Pentacloruro de molibdeno, mhm.	variable

mhm = moléculas-gramos cada 100 gramos de monómero.

En cada tanda, el estearato de níquel y el trietilaluminio fueron hechos reaccionar antes de su carga en el reactor de polimerización. El estearato de níquel fué cargado en forma de polvo en el reactor y el ciclohexano fué añadido para obtener una suspensión. Se purgó con nitrógeno el reactor, después de lo cual se introdujo trietilaluminio disuelto en ciclohexano. Se envejeció la mezcla durante 1 hora aproximadamente a temperatura ambiente (aproximadamente 24° C.).

Al ejecutar la polimerización, se cargó primero ciclohexano, después de lo cual se purgó con nitrógeno el reactor. Se añadió butadieno seguido por la mezcla de reacción de estearato de níquel y trietilaluminio, y luego una suspensión de pentacloruro de molibdeno en ciclohexano. Se agitó la mezcla durante 17 horas y se mantuvo la temperatura a 50° C. Se interrumpió bruscamente la reacción con una solución al 10% en peso de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terciobutilfenol) en una mezcla de partes en peso iguales de alcohol isopropílico y de tolueno. Se coagularon los polímeros en alcohol isopropílico, se separaron y se secaron. Todos los productos esta-

337 138  
22 FEB. 1960

ban libres de gel. Los resultados fueron los siguientes:


Tanda nº	MoCl <sub>5</sub> mhm	Conv., %	Viscosidad inherente	Microestructura, %		
				cis	vinilo	trans
260	1	65	6,67	7,9	83,6	8,5
	2	84	5,52	14,3	76,0	9,7
	3	80	3,31	32,3	59,9	7,8
	4	76	2,84	35,6	57,3	7,1
	5	69	1,94	62,5	32,0	5,5
265	6	63	1,63	74,2	21,2	4,6
	7	53	1,47	84,9	11,6	3,5

Estos datos muestran que los polímeros que van del 83,6% de vinilo al 84,9% de contenido cis fueron obtenidos variando el nivel del pentacloruro de molibdeno. La cantidad de producto preformado de reacción de estearato de níquel y de trietilaluminio fué mantenida constante. Al aumentarse el nivel del pentacloruro de molibdeno, aumentó el contenido cis y disminuyó la viscosidad inherente. En el contenido trans hubo mucha menos variación.

Se hicieron intentos para polimerizar butadieno en presencia de trietilaluminio y pentacloruro de molibdeno empleando 1,6 mhm de cada compuesto. Se formó sólo un indicio de polímero insoluble. No se obtuvo polimerización alguna cuando se usaron estearato de níquel y pentacloruro de molibdeno empleando las mismas cantidades de materiales, es decir 1,6 mhm. Estos resultados muestran que se necesitan todos los tres componentes de iniciador para formar un catalizador activo para la polimerización de butadieno.

#### EJEMPLO II

Se hicieron tandas para la polimerización de butadieno en presencia de un iniciador formado con estearato de níquel, trietilaluminio y pentacloruro de molibdeno. La receta era similar a la del Ejemplo I excepto en que la cantidad de trietilaluminio era de 4 mhm. Se varió el pentacloruro de molibdeno. La temperatura de polimerización fué de 50° C:

587130  
22 FEB. 

y la duración de 16 horas. Los resultados fueron los siguientes:

Tanda nº	MoCl <sub>5</sub> mhm	Conv., %	Viscosidad inherente	Microestructura, %		
				cis	vinilo	trans
295	1	60	4,08	5,7	82,1	12,2
	2	62	3,37	10,2	80,3	9,5
	3	81	2,86	25,9	62,7	11,4
	4	90	2,40	33,7	56,6	9,7

Estos datos muestran que la microestructura de los  
300 polímeros variaba al variarse el nivel del pentacloruro de  
molibdeno. En esta serie, se empleó una relación molar de  
1:2 entre el Ni y el Al, en lugar de la relación molar 1:1  
usada en el Ejemplo I. En todos los casos, los polímeros eran  
prevalentemente vinilo. La variación en el contenido trans de  
305 los polímeros fué pequeña.

### E J E M P L O    I I I

Se ensayó como adhesivo un cemento de polibutadieno de elevado contenido de vinilo. Se preparó el polímero de acuerdo con la siguiente receta :

310	1,2-butadieno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	1500
	Estearato de níquel, mhm	1,6
	Trietilaluminio, mhm	3,2
	Pentacloruro de molibdeno, mhm	1,6
315		
315	Temperatura, °C.	50
	Tiempo, horas	16

Se siguió el procedimiento del Ejemplo I. Se mezclaron polímeros de cinco tandas. Las propiedades de la mezcla eran las siguientes :

320	viscosidad inherente	6,5
	microestructura, %	
	cis	9
	trans	9
	vinilo	82



325                   Se aplicó una solución de ciclohexano del polímero (3,8% en peso de sólidos) a una lona de algodón de 1 kg. como soporte standard para preparar el ensayo de resistencia al arranque a 90° indicado en ASTM D-1876-61 T. Al preparar las muestras del ensayo de arranque, se aplicó el cemento

330 para examinar a una superficie de cada una de dos capas del soporte de ensayo con un espesor de película húmeda de 0'5 mm. Después de cada revestimiento sucesivo, se dejaron secar al aire las capas de tejido hasta que se había aplicado el número deseado de revestimientos al soporte. Inmediatamente después de aplicar el revestimiento final, se juntaron los dos

335 soportes y se prensaron bajo una carga de 0,07 kgs/cm2 durante 8-12 horas. Después de este tiempo, se quitó la carga y se secaron al aire los laminados de dos capas resultantes a temperatura ambiente durante 24 horas, antes del ensayo. Se de-

340 terminó el peso de la cantidad de adhesivo en el área de unión y se registró como nivel de aplicación en grs/cm2 de área unida.

345                   Para preparar muestras para el ensayo de resistencia al arranque de la manera descrita anteriormente, se emplearon soluciones de nafta (15% en peso de sólido) de cis-polibutadieno lineal (40 ML-4 a 100° C., 94,9% cis) y un polibutadieno ramificado (41 ML-4 a 100° C., 39,4% cis, 50,6% trans, 10,0% de vinilo).

350                   Los ensayos de resistencia al arranque fueron realizados en series repetidas de cinco por cada muestra de cemento empleando tiras de ensayo de 2,54 x 20,4 cms. cortadas del laminado de dos capas. Los ensayos fueron ejecutados a



temperatura ambiente en un aparato de ensayo universal Instron a una velocidad de separación de mandíbula de 30,5 cms. por minuto para producir una velocidad de arranque de 15,3 cms. por minuto en el área de ensayo de la muestra. Las fuerzas de arranque fueron registradas como la tensión media requerida para provocar el fallo del arranque de la línea de unión en kgs/cms. de anchura de la muestra. Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Caucho</u>	<u>Nivel de aplicación grs/cm<sup>2</sup></u>	<u>Resistencia al arranque kgs/cm<sup>2</sup>.</u>
365	Polibutadieno de alto contenido de vinilo	0,0311	1,01
	Cis-polibutadieno	0,0455	0,27
	Polibutadieno ramificado	0,0620	0,09

Estos datos muestran que el polibutadieno de elevado contenido de vinilo poseía la mayor fuerza en unión.

370

E J E M P L O   I V

Se polimerizó 1,3-butadieno empleando la receta siguiente:

	1,3-butadieno, partes en peso	100
	Ciclohexano, partes en peso	800
375	Estearato de níquel, mhm	2
	Trietilaluminio, mhm	2
	Pentacloruro de molibdeno, mhm	8

El procedimiento de polimerización fué el mismo del Ejemplo I excepto en que se dejó continuar durante 24 horas la reacción. La transformación fué del 65%. El polímero tenía un 47,8% de contenido cis, un 5,4% de contenido trans y un 46,8% de vinilo. La viscosidad inherente del po-

22 FEB



- 14 -

887138

límero era de 4,14. Luego, el polímero fué mezclado siguiendo la receta convencional siguiente para material de banda de rodadura:

		<u>Partes en peso</u>
	Polibutadieno	100
	Negro de humo (de horno, de alta abrasión)	50
390	Óxido de cinc	3
	Acido esteárico	2
	Flexamine (1)	1
	Philrich 5 (2)	10
	Azufre	1,75
395	NOBS Especial (3)	1,1

(1) Mezcla física que contiene un 65% de un producto complejo de reacción de diarilamina y cetona y un 35% de N,N-difenil-p-fenilendiamina.

(2) Aceite aromático.

400 (3) N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida.

El material de banda de rodadura fué molido a 43° C. revelando buenas propiedades de molienda. La viscosidad Mooney de la mezcla (ML-4 a 100° C.) era de 69,8. Luego, el material de la banda de rodadura fué curado durante 30 minutos a 153° C. El material de banda de rodadura curado tenía las propiedades siguientes :

	Deformación permanente por compresión, % (4)	18,8
	Módulo del 300%, kgs/cm <sup>2</sup> (5)	121
	Tracción, kgs/cm <sup>3</sup> (5)	148
410	Alargamiento, % (5)	370
	Δ T, °C. (6)	26,3

415 (4) ASTM D-395-61, método B (modificado). Los dispositivos de compresión son usados con separadores de 0,325 pulgadas (8,4 mm) para obtener una compresión estática de la bolita de 0,5 pulgadas (12,7 mm) del 35%. El ensayo fué ejecutado durante 2 horas a 100° C. más reposo durante 1 hora a 100° C.

(5) ASTM-D-412-62T.

(6) ASTM-D-623-62.



Los datos anteriores indican un deseable equili-  
420 brio de propiedades de módulo, de tracción y de alargamiento,  
conseguido cuando los productos polímeros de la presente in-  
vención son mezclados siguiendo una receta clásica de mate-  
rial para banda de rodadura. Los datos indican también un  
bajo valor de acumulación de calor. Se mezcló polibutadieno  
425 clásico de elevado contenido cis (contenido cis del 95,5%)  
de acuerdo con una receta similar a la indicada anteriormen-  
te, y se curó durante 30 minutos a 170° C. El valor de acumu-  
lación de calor del material de banda de rodadura usando el  
polibutadieno de elevado contenido cis fué de 57,5.

430 La forma, dimensiones y materiales podrán ser va-  
riables y en general, cuanto sea accesorio o secundario,  
siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad  
del objeto que se describe.

Los términos en que queda redactada esta Memoria,  
435 son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose  
tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

La entidad solicitante, se reserva el derecho de  
obtención de los oportunos Certificados de Adición complemen-  
tarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo suce-  
440 sivo pudiera aconsejar la práctica.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

22 FEB



33

N O T A :

445 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

1) Procedimiento de preparación de un catalizador de polimerización de diolefinas, c a r a c t e r i z a d o por mezclarse:

- 450 a) - pentacloruro de molibdeno;
- b) - hidruro de litio-aluminio o cuando menos un compuesto organometálico de la fórmula  $R_m AlCl_n$ ,  $LiAlH_x(R_{4-x})$  o  $R_y M$ , donde R es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de los
- 455 mismos, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, m y n son enteros de 1 o 2 tales que  $m + n$  es 3, x es un entero de 0 a 4, M es litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, cinc, cadmio, aluminio, galio o indio, e y es un entero igual a la valencia del metal, y
- 460 c) - es un componente de níquel elegido en el grupo consistente en níquel metálico y en un compuesto de níquel capaz de ser reducido por dicho hidruro de litio-aluminio o dicho compuesto organometálico.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la relación entre dicho componente de níquel y dicho hidruro de litio-aluminio o dicho compuesto organometálico está comprendida entre 0,25 y 6 átomos-gramos de níquel por molécula-gramo de hidruro de litio-aluminio o de compuesto organometálico, y de que la relación



470 molar entre dicho pentacloruro de molibdeno y dicho hidruro  
de litio-aluminio o dicho compuesto organometálico está com-  
prendida entre 10,1:1 y 25:1.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a  
2), caracterizado por el hecho de que dicho componente de  
475 níquel es una sal de níquel de un ácido graso que contiene  
hasta 40 átomos de carbono por molécula y dicho compuesto  
organometálico es un trialkylaluminio.

4). Procedimiento según la reivindicación 3) ca-  
racterizado por el hecho de que dicha sal de níquel de un  
480 ácido graso es estearato de níquel, y de que dicho compuesto  
de trialkylaluminio es triethylaluminio.

5). Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que el ca-  
talizador es formado en presencia de un diluyente de hidro-  
485 carburo.

6). Procedimiento para obtener un catalizador se-  
gún cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracteriza-  
do por mezclarse el hidruro de litio-aluminio o el compuesto  
organometálico con dicho componente de níquel, y añadirse a  
490 continuación el pentacloruro de molibdeno.

7). Procedimiento según la reivindicación 6), ca-  
racterizado por el hecho de que la mezcla de reacción de hi-  
druro de litio-aluminio o compuesto organometálico y compo-  
nente de níquel es mantenida a una temperatura comprendida  
495 entre 20° y 70° C. durante un tiempo comprendido entre 5 mi-  
nutos y 24 horas antes de la adición del pentacloruro de mo-  
libdeno.

8). Procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno  
caracterizado por ejecutarse la polimerización en presencia  
500 de un catalizador preparado como se ha descrito en cualquiera  
de las reivindicaciones 1) a 7).



505

9). Procedimiento según la reivindicación 8), caracterizado por ejecutarse la polimerización en presencia de un diluyente elegido en el grupo constituido por las parafinas, las cicloparafinas y los hidrocarburos aromáticos.

10). Procedimiento según las reivindicaciones 8) o 9), caracterizado por ejecutarse la polimerización a una temperatura comprendida entre  $-18^{\circ}$  y  $121^{\circ}$  C.

510

11). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8) a 10), caracterizado por el hecho de regularse la concentración de catalizador de modo que están presentes de 0,25 a 10 átomos-gramo de níquel por cada 100 gramos de butadieno suministrados al sistema de polimerización.

515

12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8) a 11), caracterizado por el hecho de que la viscosidad inherente y las cantidades relativas de enlaces de vinilo del polibutadieno son reguladas controlando la relación entre el pentacloruro de molibdeno y los otros ingredientes empleados para formar el catalizador.

520

13). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE DIOLEFINAS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 533.453 de fecha 11 de Marzo de 1.966.

==.==.==.==.==.==.==

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

- 19

22 FEB.



337138

que consta de diecinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 22 de Febrero de 1.967.

P. A.

*Modesto Polo*

P. P.