



SECCION TECNICA	Núm. 373.610
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-08-</u>	
SUBCLASE <u>f</u>	

373610

(Como divisional de la solicitud de patente nº 357.433 del 21-8-68)

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-

MAIRMAISON (Hauts-de-Seine), FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZA-
CION ESTEREOESPECIFICA DE DIOLEFINAS
CONJUGADAS".

Prioridad: Patente francesa n.º PV 118.816 del 23-8-67.

373610



1 Este invento se refiere a la preparacion y aplica-
cion de un nuevo sistema catalitico que permite convertir
compuestos monómeros con enlaces etilénicos en polímeros de
5 peso molecular elevado; mas particularmente, siguiendo este
procedimiento se puede convertir el butadieno en un políme-
ro cuya microestructura presenta esencialmente el encadena-
miento cis- 1,4, lo mas a menudo con una frecuencia de por
lo menos el 95 % de las unidades constitutivas y cuya vis-
10 cosidad intrínseca, medida en tolueno a 30°C, puede ser su-
perior a 1 dl/g.

Se sabe que los compuestos de los metales de transi-
cion del tipo X-Me- π -alilo, en los que Me es un metal de
transición de los subgrupos IV a VIII del sistema periódico
y X es un halógeno, son catalizadores de polimerizacion de
15 las olefinas o diolefinas pero, con mucha frecuencia, re-
quieren la presencia de aditivos, como ácidos a bases de Le-
wis, para conducir a la obtención de polímeros estéreo-regula-
res de peso molecular elevado con una actividad y una selec-
tividad satisfactorias para las aplicaciones industriales.

20 Se ha descubierto que los haloacetatos de níquel- π -
alilos constituyen, de forma inesperada, catalizadores de
polimerización que permiten obtener, en ausencia de cual-
quier agente aditivo, incluso a la presión atmosférica y a
una temperatura próxima a la temperatura ambiente, políme-
25 ros altamente estéreo-regulares y, mas especialmente, poli-
butadieno cis-1,4, que poseen un conjunto de propiedades -
que permiten utilizarlos ventajosamente para las aplicacio-
nes de los elastómeros sintéticos.

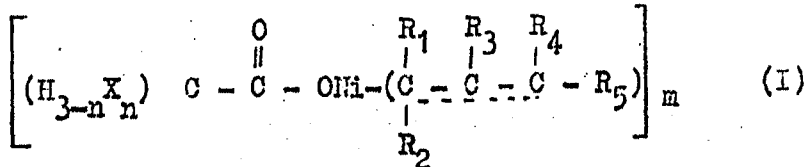
30 Los catalizadores del presente invento responden a
la fórmula general (I):

373610



11 FEB. 1971

1



5

10

en la que X es un halógeno, preferiblemente flúor, siendo n un número entero que puede tomar los valores 1, 2 ó 3 y preferiblemente 3; R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o radicales alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo; pudiendo estar, por otra parte, los grupos o radicales R₁, R₂, R₄ y R₅ ciclados por lo menos de 2 en 2, en un sistema cíclico que preferiblemente contiene de 5 a 12 miembros y siendo m un número entero que con frecuencia tiene los valores 1 ó 2.

15

20

Estos compuestos presentan numerosas ventajas: son fáciles de obtener siguiendo el procedimiento del presente invento y su estabilidad con el tiempo, a la temperatura ambiente y en atmósfera inerte, es buena, lo que facilita mucho su almacenamiento y su manipulación. Finalmente, se caracterizan por una actividad y una selectividad elevada en la polimerización de las diolefinas conjugadas; más especialmente en el caso del butadieno, conducen a la obtención de altos polímeros con contenidos elevados en unidades cis-1,4, exentos de gel y cuya distribución de pesos moleculares es estrecha.

25

30

Los monómeros polimerizables según el procedimiento del presente invento, agregados solos o formando mezclas, son los compuestos de enlaces etilénicos y más especialmente las diolefinas conjugadas, preferiblemente lineales y de 4 a 7 átomos de carbono; citaremos, por ejemplo, el isopreno, el piperileno, el dimetilbutadieno y especialmente el butadieno.

La proporción de catalizador, que puede ser extraor-



373610

1 dinariamente pequeña, se elige en función de la velocidad -
de polimerización y del peso molecular del polímeros desea--
dos. En la mayor parte de los casos, se utilizarán por lo -
5 menos 0,001 átomos de níquel (en forma de complejo) y prefe-
riblemente de 0,1 a 2 átomos de níquel por cada 100 moles -
de monómero. Estas proporciones preferidas comunican al po-
límero las mejores propiedades como elastómero sintético. -
Los disolventes eventualmente utilizados para la reacción -
de polimerización son ventajosamente elegidos entre los hi-
10 drocarburos inertes, en particular los hidrocarburos parafí-
nicos o cicloparafínicos y sus derivados halogenados, espe-
cialmente clorados. No obstante, se prefieren los disolven-
tes no polares como los hidrocarburos parafínicos o ciclopa-
rafinicos que dan lugar a una selectividad mayor en cis-1,4,
15 mientras que los disolventes polares conducen lo más a menu-
do a la formación de unidades trans-1,4. Como ejemplos de di-
solventes a utilizar preferentemente para la formación de po-
libutadienos de elevado contenido en unidades cis-1,4, cita-
remos el pentano, hexano, heptano normal, octano, isoheptano,
20 isooctano, ciclohexano y metilciclohexano.

La reacción de polimerización puede llevarse a cabo -
bajo una presión suficiente para mantener la mezcla de reac-
ción prácticamente en fase líquida. La presión es función -
del diluyente particular eventualmente utilizado y de la tem-
25 peratura a la cual se realiza la polimerización, que puede -
estar comprendida entre -40° y $+120^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente en-
tre 0 y 30°C .

El procedimiento del presente invento puede ser puez-
to en práctica en forma continua o discontinua, introduciendo
30 la o las diolefinas en un reactor que contiene el inicia-



373610

1 dor y el diluyente. Según otra realización del invento, se
podrá preformar la especie catalítica por reacción del com-
puesto de níquel con el éster alílico, en el reactor de po-
limerización y a continuación, sin aislar el producto de la
5 reacción, efectuar directamente la polimerización mediante
la adición del monómero. No obstante, es preferible elimi-
nar primero el disolvente cuando éste es un hidrocarburo -
aromático y se quieren obtener polímeros con alto contenido
en cis-1,4.

10 Según una segunda variante, se mezclan en cualquier
orden el derivado de níquel, el éster alílico y el monómero
y se efectúa la polimerización. En este caso se prefiere no
emplear disolvente del tipo aromático (hidrocarburo aromáti-
co por ejemplo) para obtener polímeros altos en cis-1,4.

15 Cuando se ha terminado la polimerización siguiendo
un procedimiento discontinuo, se trata la mezcla de reacción
total para desactivar el catalizador y recuperar el políme-
ro.

20 Para este tratamiento de la mezcla de reacción se -
puede emplear cualquier procedimiento apropiado.

En uno de los procedimientos, se recupera el políme-
ro por arrastre del diluyente con vapor. En otro procedi-
miento apropiado, se añade a la mezcla una sustancia que -
desactiva al catalizador y precipita el polímero, por ejem-
plo un alcohol. A continuación el polímero se separa del -
25 precipitante y del diluyente mediante cualquier procedimien-
to apropiado, como decantación o filtración. Con frecuencia
se prefiere añadir inicialmente solo la cantidad de sustan-
cia suficiente para desactivar el catalizador sin hacer pre-
cipitar el polímero.
30

373610



1 En los ejemplos que siguen, dados a título no limi-
tativo, se encuentran algunas ilustraciones de las diferen-
tes realizaciones del invento: los ejemplos se dan a título
de comparación, pero no entran en los límites del invento.

5 EJEMPLO 1

Sobre 1,5 g de $C_3H_5NiOCCF_3$ se añaden 130 g de bu-
tadieno; después de agitar a 55°C durante 2 horas se obtie-
nen 60 g de polibutadieno cuya estructura es la siguiente:
95 % de unidades cis-1,4, 4 % de unidades trans-1,4 y 1 %
10 de unidades 1,2 y cuya viscosidad intrínseca, medida a 30°C
en tolueno, es igual a 0,85 dl/g.

EJEMPLO 2

Si en el Ejemplo 1 la polimerización se realiza a
0°C durante 15 horas, permaneciendo iguales las restantes
15 condiciones, se obtienen 85 g de polibutadieno que contiene
97 % de unidades cis-1,4 y 3 % de unidades trans-1,4 y cuya
viscosidad intrínseca es igual a 2,4 dl/g. Las determinacio-
nes del peso molecular (Mp) por difusión de la luz y del nú-
mero molecular (Mn) por osmometría permiten hallar una rela-
ción Mp/Mn = 2,58.

EJEMPLO 3

Sobre 1,5 g de $C_3H_5NiOCCF_3$ se añaden 52 g de buta-
dieno y 100 cm³ de heptano normal; después de agitar a 0°C
durante 24 horas se obtienen 40 g de polibutadieno. La mi-
croestructura está constituida por 96 % de unidades cis-1,4
25 3 % de unidades trans-1,4 y 1 % de unidades vinílicas.

EJEMPLO 4

Sobre 1,5 g de $C_3H_5NiOCCF_3$ se añaden 182 g de buta-
dieno y 200 cm³ de heptano normal; después de agitar a 20°C
30 durante 24 horas, se obtienen 165 g de polibutadieno cis-

373610



18. 1971

1 1,4 con una viscosidad intrínseca igual a 2 dl/g.

EJEMPLO 5

5 Sobre 1,5 g de $C_{75}H_{110}OCCF_3$ se añaden 61 g de isopreno; después de agitar a 55°C durante 24 horas, se obtienen 15 g de poli-isopreno compuesto esencialmente por unidades 1,4.

EJEMPLO 6

10 Si a 1,5 g del polvo obtenido en el Ejemplo 4 de la patente principal se añaden 52 g de butadieno y 200 cm³ de isooctano, se obtienen, después de agitar durante 5 horas a 30°C, 44 g de polibutadieno conteniendo más del 98 % de unidades cis-1,4 y cuya viscosidad intrínseca a 30°C en tolueno es igual a 2,6 dl/g.

EJEMPLO 7

15 Sobre 1,5 g del producto de reacción del Ejemplo 7 de la patente principal se añaden 52 g de butadieno y 100 cm³ de heptano normal; después de agitar a 55°C durante 24 horas, se obtienen 34 g de polibutadieno que contienen 98% de unidades cis-1,4, 1 % de unidades trans-1,4 y 1 % de unidades vinílicas.

EJEMPLO 8

25 Sobre 1,5 g del producto de la reacción del Ejemplo 8 de la patente principal se añaden 52 g de butadieno y 100 cm³ de heptano normal y la mezcla se agita a 0°C durante 20 horas; se obtienen 28 g de polibutadieno que contiene 96 % de unidades cis-1,4, 3,5 % de unidades trans-1,4 y 0,5 % de unidades 1,2.

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

30

373610



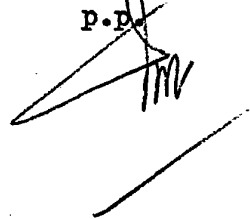
1

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

5

Madrid, 17 de Noviembre 1.969

BERNARDO UNGRIA
P.D.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Ungria", written over the typed name and initials.

10

15

20

25

30