

387111



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>B 01</u>	<u>C 08</u>
SUBCLASE <u>J</u>	<u>F</u>

Nº 387.111.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LITHIUM CORPORATION OF AMERICA.

RESIDENCIA: Two Pennsylvania Plaza, NEW YORK,

N. Y. USA.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE TELOMEROS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 3.189 del 15-1-70

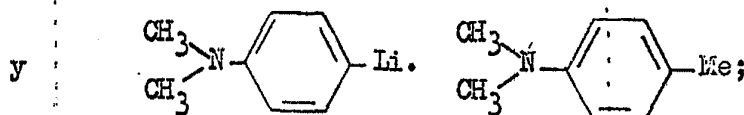
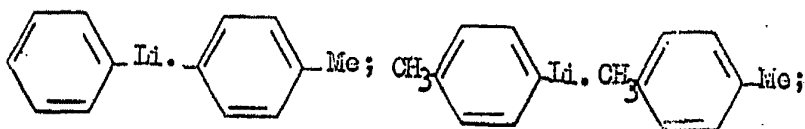
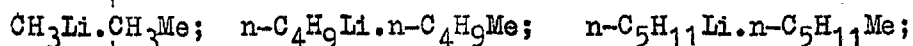
ES.

**POOR
QUALITY**



1 Esta invención se refiere especialmente a la reali-
zación de reacciones de telomerización en presencia de ca-
talizadores en forma de soluciones en disolventes hidro-
carbonados líquidos de ciertos complejos organometálicos.

5 Es sabido que ciertos alquil-litios o aril-litios
forman complejos con los correspondientes organometálicos
alquil-alcalinos y aril-alcalinos en los que el metal alcali-
no es sodio, potasio, rubidio o cesio, estando representa-
dos los ejemplos ilustrativos de estos compuestos por las
siguientes fórmulas:



20 donde Me es sodio, potasio, rubidio o cesio. (C.B. Wooster,
Chem. Reviews, Vol. XI, Agosto, 1932, "Organoalkali Com-
pounds"; A.A. Morton, "Solid Organoalkali Metal Reagents",
Gordon & Breach, New York, N.Y., 1964; Angew. Chem. Inter-
nat. Edit., Vol. 3, N° 4, 1964; R.A. Benkeser et al, Chem.
25 Reviews, Vol. 57, 1957, "Metalations with Organosodium
Compounds"; M. Schlosser, "Newer Methods of Preparative
Organic Chemistry", Vol. Academic Press, 1968; M. Schlosser,
"Activation of Organolithium Reagents", J. Organometal.
Chem., Vol. 8; (1967), pp. 9-16; Coates et al, "Organome-
30 tallic Compounds", Vol. I, 3ª ed., Methuen & Company, 1967;

387111

- 3 -



1 "Annual Surveys of Organometallic Chemistry", Seyferth and
King, Elsevier, N.Y., 1964-1966; patente alemana nº 955.596;
Artículo por L. Lochmann et al, Tetrahedron Letters, págs.
257-262 (1966); y patente estadounidense nº 3.294.768).

5 En algunas de las publicaciones anteriores se des-
criben complejos del tipo antes citado y su empleo como
agentes de metalación y agentes de polimerización. Los com-
plejos propiamente dichos, como tales, son generalmente pi-
rofóricos y, por lo tanto, de manejo difícil y peligroso.
10 Las publicaciones anteriores describen la preparación de
los complejos con éteres, principalmente éter dietílico,
y el uso de los mismos en medios etéreos y, también en cier-
tos casos, el aislamiento de dichos complejos. Estos comple-
jos etéreos son generalmente bastante inestables. Las cita-
15 das publicaciones no describen ni sugieren el hecho de que
dichos complejos, cuando se disuelven en disolventes hidro-
carbonados ligeros líquidos, presentan una marcada utilidad
como catalizadores en ciertos tipos de reacciones de telo-
merización, descritas más adelante con detalle.

20 Un aspecto de los descubrimientos que se han rea-
lizado de acuerdo con la presente invención puede ser con-
siderado en relación con el hecho de que los complejos de
alquil-litio con alquilsodio o alquilpotasio, ilustrados
por n-butilsodio y n-butilpotasio, como se ha indicado an-
25 teriormente son preparados convencionalmente en éteres, co-
mo éter dietílico y tetrahidrofurano, utilizándose dichos
complejos en la realización de diversas reacciones. Sin em-
bargo, estos complejos reaccionan con los éteres en algunos
casos con bastante rapidez y, por lo tanto, son relativamen-
30 te poco satisfactorios. Cuando estos complejos se forman
en presencia de grandes cantidades de disolventes hidrocar-

387111



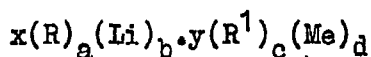
1 bonados líquidos, se evitan estas reacciones secundarias
indeseables. La presencia de pequeñas proporciones de éte-
res no está excluida de la práctica de nuestra invención
aunque, generalmente, no es necesario su empleo y es más
5 conveniente evitar su uso. Los complejos que se di-
suelven o se forman en solución en los disolventes
hidrocarbonados líquidos para uso en la práctica de la pre-
sente invención se preparan a partir de uno o más alquil-
10 (C_2-C_{18})litios u otros compuestos organolíticos indicados
más adelante en mezcla con alquilmetálicos de por lo menos
uno de los metales sodio, potasio, rubidio y cesio, parti-
cularmente sodio y potasio y, en ciertos casos, potasio es-
pecialmente.

15 Es especialmente ventajoso utilizar como compuestos
organometálicos de las composiciones o complejos o simila-
res utilizados en el método de telomerización de la presen-
te invención (a) compuestos alquil(C_3-C_6)litio en mezcla
con (b) compuestos alquil(C_3-C_6)metálicos en los que los
metales de dichos compuestos alquilmetálicos están consti-
20 tuídos por uno o más del grupo formado por sodio, potasio,
rubidio y cesio, especialmente los compuestos n-butilmetá-
licos. Sin embargo, en un aspecto de las fases más amplias
de la invención, los compuestos organometálicos empleados
en la producción de las composiciones o complejos o simila-
25 res utilizados en la práctica de la presente invención pue-
den comprender radicales orgánicos hidrocarbonados C_2-C_{18} ,
siendo dichos radicales orgánicos, por ejemplo, cicloalqui-
lo, cicloalquenilalquilo, arilalquilo, arilcicloalquilo,
cicloalquilarilo, arilcicloalquilo y similares. Todavía
30 otros tipos de radicales orgánicos que pueden ser utiliza-
dos son los de naturaleza heterocíclica, como 2-piridilo y

387111



1 2-tienilo; radicales orgánicos etilénicamente insaturados
como vinilo, alilo y propenilo; radicales orgánicos poli-
funcionales como alquileno y polimetileno, por ejemplo 1,4-
5 tetrametileno y 1,5-pentametileno, y los obtenidos por adi-
ción de metales alcalinos y alquil-litios a hidrocarburos
poliénicos conjugados, como isopreno, 1,3-butadieno y 1,3-
divinilbenceno (véanse, por ejemplo, las patentes estadouni-
denses núms. 3.294.768, 3.388.178 y 3.468.970). Muchos de
los citados compuestos organometálicos que son utilizados
10 para producir las composiciones o complejos pueden ser re-
presentados por la fórmula



donde R y R¹ son radicales orgánicos hidrocarbonados C₂-C₁₈,
iguales o diferentes; Me es uno o más metales seleccionados
15 entre el grupo formado por sodio, potasio, rubidio y cesio;
x e y son números enteros que reflejan las relaciones mola-
res de los respectivos compuestos organometálicos que cons-
tituyen las composiciones o complejos, indicándose más ade-
lante los valores de x e y comúnmente utilizados; y a, b,
20 c, y d son números enteros, generalmente de 1 a 3. Son ejem-
plos ilustrativos de dichos radicales orgánicos hidrocarbo-
nados, además de los mencionados anteriormente, los siguien-
tes: n-propilo, n-butilo, sec-butilo, n-amilo, terc-amilo,
n-octilo, n-undecilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-metil-2-bu-
25 tenilo, ciclopentilmetilo, ciclohexiletilo, ciclopentil-
etilo, metilciclopentiletilo, 4-ciclohexeniletilo, α-naftil-
etilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, dime-
tilciclopentilo, etilciclopentilo, metilciclohexilo, dime-
tilciclohexilo, etilciclohexilo, isopropilciclohexilo, fe-
30 niletilo, fenilciclohexilo, fenilo, tolilo, xililo, benci-



387111

1
5
10
15
20
25
30

lo, naftilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, etilnaftilo, ciclohexilbutilo, 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-ilo, 2,6-dimetilocta-2,6-dien-1,8-ilo y bis(α -2-metilbutil)-m-xililo.

Las composiciones o complejos pueden ser binarios, como, por ejemplo, en el caso de n-butil-litio.n-butilsodio o n-butil-litio.n-butilpotasio; o ternarios, como, por ejemplo, en el caso de n-butil-litio.n-butilsodio.n-butilpotasio o n-butil-litio.n-butilpotasio.n-butilesio. También pueden prepararse y utilizarse composiciones o complejos de carácter cuaternario.

Como ya se ha indicado, las composiciones o complejos citados se emplean en forma de soluciones de los mismos en uno o más disolventes hidrocarbonados líquidos. Entre estos disolventes citaremos, a título ilustrativo, el heptano, hexano, octano, isooctano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xilenos y mezclas compatibles de dos cualquiera de los mismos o de más. Naturalmente, debe entenderse que los diferentes complejos presentan solubilidades variables en los distintos disolventes hidrocarbonados líquidos. Sin embargo, en general, se encontrará que son solubles en grado importante en por lo menos la mayor parte de los disolventes hidrocarbonados líquidos, produciendo soluciones transparentes. Cuando se habla de solubilidad o insolubilidad en un disolvente hidrocarbonado líquido dado, el término "equivalentes" de compuesto o compuestos organometálicos por litro de solución se utiliza para indicar la concentración. Así, a título ilustrativo, 1 equivalente molar de n-butil-litio disuelto en 1 litro de hexano disolverá 0,1 equivalentes molares de n-butil-sodio, mientras que 1,05 equivalentes molares de n-butil-

387111



1 litio disueltos en 1 litro de benceno disolverá 0,35 equi-
 valentes molares de n-butilsodio. En general, los alquil-
 potasios se disuelven con menos facilidad. La siguiente
 5 Tabla. I muestra las relaciones de solubilidad de estos di-
 versos complejos:

TABLA I

Solubilidad de complejos organometá-
 licos en:

	Hexano	Benceno	Tolueno
	Conc(N) x;y	Conc(N) x;y	Conc(N) x;y
10 $(n-C_4H_9Li)_x \cdot (n-C_4H_9Na)_y$	1,01 10;1	1,4 3;1	1,0 7;1
$(n-C_4H_9Li)_x \cdot (n-C_4H_9K)_y$	1,01 4;1	0,11 4;1	- -
$(C_{10}H_{14}Li_2)_x \cdot (n-C_4H_9Na)_y^*$	- -	0,83 60;1	- -
$(C_{10}H_{14}Li_2)_x \cdot (C_{10}H_{14}K_2)_y^*$	- -	0,79 268;1	- -

15 * Formado por reacción de adición-dimerización de litio me-
 tállico con un equivalente de isopreno en éter dimetili-
 co/benceno, como se describe en la patente estadouniden-
 se nº 3.388.178.

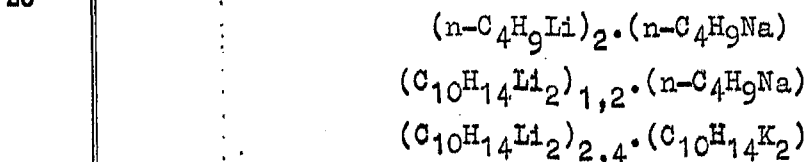
20 Los alquilsodios y los alquilpotasios forman com-
 plejos sólidos con los alquil-litios que contienen un pro-
 medio de 2 equivalentes de alquil-litio por equivalente de
 alquilsodio o alquilpotasio. Sin embargo, parece que esta
 relación molar no representa un complejo 2:1 sencillo sino
 25 más bien, representa una combinación de dos complejos como
 mínimo, uno de los cuales es considerablemente más soluble
 en hidrocarburos que el otro. Por ejemplo, hasta cierto
 punto, que depende del grado de mezcla y/o de la concen-
 tración de las sustancias reaccionantes, se forma un com-
 plejo sólido 1:1 o más alto (1,8-2,5:1) de n-butil-litio
 30 y n-butilpotasio por reacción de 3 equivalentes de n-butil-
 litio con 1 equivalente de terc-butóxido potásico en hexa-

387111



1 no. Cuando se forma en hexano el complejo sólido 1:1, la
solución que sobrenada contiene una relación 4:1 de n-butil-
litio a n-butilpotasio. El tratamiento del complejo sólido
5 1:1 con benceno no disuelve a los dos reactivos en la re-
lación 1:1 sino en la relación 4:1. De nuevo, cuando se
forma un complejo sólido 2:1 en hexano, solamente una por-
ción de los sólidos se disuelve fácilmente en benceno. El
residuo de este tratamiento no se disuelve apreciablemente
ni siquiera en un gran exceso del disolvente. Entonces,
10 aparentemente, los complejos que contienen relaciones de
RLi a RK superiores a 1 son realmente mezclas de dos com-
plejos por lo menos, uno de los cuales es el complejo 1:1
y es bastante insoluble en los disolventes hidrocarbonados.
El otro complejo sólido formado parece ser el del tipo
15 4:1 aproximadamente y es bastante soluble en los disolven-
tes hidrocarbonados como hexano y benceno. Una situación
similar se obtiene con los complejos de n-butil-litio y
n-butilsodio, siendo el complejo 3:1 la forma soluble
en benceno y el complejo 6:1 o superior soluble en hexano
20 y en tolueno. Los complejos sólidos, como tales y en solu-
ción en disolventes hidrocarbonados líquidos, son muy efi-
caces como catalizadores en las reacciones de telomeriza-
ción descritas más adelante.

También se han preparado los siguientes complejos
organometálicos sólidos:



Los compuestos $C_{10}H_{14}Li_2$ y $C_{10}H_{14}K_2$ que forman par-
30 te de los complejos antes citados son aductos dilíticos de



1 isopreno preparados en la forma descrita en el Ejemplo 1
de la patente estadounidense nº 3.388.178, obteniéndose el
compuesto potásico por sustitución del litio con la canti-
dad estequiométrica de potasio. Como puede observarse en
5 la Tabla I, las composiciones de los complejos en solución
son diferentes de las obtenidas en estado sólido.

Como puede observarse en la tabla anterior, y te-
niendo en cuenta lo establecido anteriormente, es evidente
que no todas las composiciones o complejos son solubles en
10 todos los disolventes hidrocarbonados líquidos o en igual
grado en cualquier disolvente hidrocarbonado líquido par-
ticular. Así, por ejemplo, se encontrará que varias compo-
siciones o complejos son altamente solubles en hidrocarbu-
ros líquidos alifáticos o cicloalifáticos o en disolventes
15 alcánicos como hexano, heptano e isooctano y en disolven-
tes cicloalifáticos como ciclohexano y ciclooctano. Se en-
contrará que otros son altamente solubles en disolventes
hidrocarbonados líquidos aromáticos como benceno o tolueno
e insolubles o ligeramente solubles en disolventes hidro-
20 carbonados líquidos alifáticos o cicloalifáticos. Todavía
se encontrará que otros son solubles en ambos tipos de di-
solventes hidrocarbonados líquidos mencionados o en mez-
clas de dos o más de los mismos. Sin embargo, en todos los
casos las composiciones o complejos serán solubles en uno
25 o más disolventes hidrocarbonados líquidos o en mezclas de
dos o más de los mismos.

Los complejos organometálicos solubles antes cita-
dos tendrán, por lo tanto, composiciones en las que las
relaciones molares de organolitio a (otro) organometal-
30 alcalino variarán considerablemente según la naturaleza

387111

28



1 de los radicales orgánicos implicados (véase Tabla I). En
general, estas relaciones variarán aproximadamente entre
2:1 y 10:1 para los complejos que contienen grupos alquilo
como n-butilo, sec-butilo o n-amilo, pero pueden ser hasta
5 de 100:1, 500:1 e incluso más altas, por ejemplo alrededor
de 1000:1, para los complejos que contienen uno o dos gru-
pos orgánicos obtenidos por adición de metales alcalinos a
hidrocarburos poliénicos conjugados, como 1,3-butadieno o
isopreno. Las relaciones especialmente preferidas, utiliza-
10 das en la forma descrita más adelante, son aquéllas en las
que las relaciones molares de organolitio a otro organome-
tal alcalino varían entre 3:1 y 10:1 aproximadamente.

Los complejos de alquil-litio solubles en hidrocar-
buros antes descritos son extraordinariamente útiles como
15 catalizadores en las reacciones de telomerización.

Una excelente aplicación de los complejos alquil-
metálicos solubles en hidrocarburos anteriores es como
catalizador en las reacciones de telomerización para pro-
ducir telómeros líquidos y semilíquidos de bajo peso mole-
20 cular a partir de dienos conjugados.

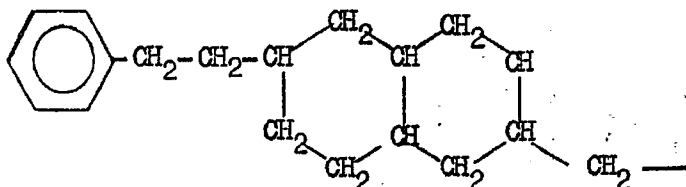
Una aplicación especial totalmente inesperada de
los complejos solubles en hidrocarburos es su capacidad
para regular la microestructura de los telómeros durante
su uso como catalizadores en las reacciones de telomeriza-
25 ción. Por ejemplo, el empleo de n-butil-litio en la telome-
rización de butadieno con tolueno, por un método descrito
con anterioridad en la bibliografía, da lugar a la produ-
cción de telómeros que poseen un alto grado de estructuras
cíclicas saturadas, descritas a continuación:

30



387111

1



5

10

15

20

25

30

Estas estructuras cíclicas reducen la insaturación total de estos polímeros y también aumentan su viscosidad. Por el contrario, los beneficios de un grado de insaturación más alto, resultantes de la práctica de la presente invención, aparecen principalmente en el mayor número de dobles enlaces disponibles para la reticulación en varias operaciones de curado, como las implicadas en las formulaciones de caucho, encapsulado y revestimiento de metales y en una menor viscosidad que permite una manipulación más sencilla de los aceites teloméricos. Por ejemplo, un aceite telomérico de baja viscosidad puede ser pulverizado sobre una superficie metálica para recubrirla sin ayuda de un disolvente "adelgazante".

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que las composiciones o complejos formados a partir de los alquil-litios con los compuestos organopotásicos, principalmente los alquilpotásicos y especialmente n-butilpotasio, son particularmente satisfactorias como catalizadores para la telomerización de hidrocarburos diénicos conjugados, principalmente 1,3-butadieno. Los telómeros butadiénicos resultantes presentan un porcentaje desusadamente elevado de insaturación (comúnmente superior al 95 %), combinado con una viscosidad relativamente baja para el mismo intervalo de pesos moleculares. La insaturación es esencialmente de los tipos vinílico y trans-1,4 (pequeña proporción



1 de cis-1,4). Las estructuras cíclicas, antes descritas,
 se encuentran generalmente en muy pequeña proporción (inferior al 5 %), aparentemente debido a la gran proporción de
 5 enlaces trans-1,4 resultantes de la puesta en práctica de este aspecto de la presente invención. En esta situación particular, puede observarse que los efectos anteriores no se obtienen con las composiciones en las que los alquil-sodios forman complejos con los alquil-líticos. La Tabla II muestra estas relaciones y la Tabla III muestra las correspondientes propiedades de estos telómeros.

TABLA II

Microestructura de los telómeros de butadieno

Tipo de catalizador	vinilo %	trans-1,4 %	cis-1,4 %	saturados %
n-butil-litio	68,9	7,6	0,0	23,5
(n-C ₄ H ₉ Li) ₃ .n-C ₄ H ₉ Na	77,8	1	1	22,2
(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .n-C ₄ H ₉ K	50,1	42	1	8,6

TABLA III

Propiedades físicas y rendimiento de telómeros de butadieno

Tipo de catalizador	viscosidad	peso molecular	Rendimiento (lb/eq) (kg/eq)
n-C ₄ H ₉ Li	120 poises (50°C) 2000 poises (23°C)	2130	27 (12,2)
(n-C ₄ H ₉ Li) ₃ .(n-C ₄ H ₉ Na) ^a	37,7 poises (27°C)	1004	29,2 (13,2)
(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .(n-C ₄ H ₉ K)	12,4 poises (23°C)	1410	123 (55,8)

a) El catalizador es inactivado durante la reacción al cabo de 1,5 horas.

* Condiciones de reacción

Tolueno	400 ml
TMEDA (tetrametiletlen-diamina)	5 ml

387111

28 JUN



1	Catalizador	0,034 eq
	Butadieno (gaseoso)	3,5 litros/minuto
	Temperatura	60-65°C
	Tiempo	2-2,5 horas

5 Se observará que el rendimiento de telómero con el complejo de alquil-litio.alquilpotasio es radicalmente más alto que con los otros catalizadores mencionados (del orden de 100 libras (45 kg) de telómero por equivalente de catalizador o más). Es posible que estos rendimientos más altos de telómero sean debidos por lo menos parcialmente a la menor viscosidad de los telómeros producidos, que permite un buen contacto entre el butadieno y los extremos de las cadenas en crecimiento, impidiendo la acumulación de butadieno que da lugar a una polimerización en lugar de a la telomerización deseada durante la reacción.

10

15 En ciertos casos, también es conveniente utilizar en el medio de reacción en el que se producen los telómeros de la presente invención, ciertos tipos de catalizadores, a saber éteres bases de Lewis y aminas alifáticas terciarias. Son ejemplos ilustrativos de estos éteres los éteres alquílicos lineales como éter dimetílico, éter dietílico, éter di-isopropílico, éter di-n-butílico y éter di-isobutílico; éteres dialquílicos de alcoholes polihídricos alifáticos como éter dimetílico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter di-isopropílico de etilenglicol y éter di-isopropílico de dietilenglicol y éteres dimetílico, dietílico y di-isopropílico de propilenglicol; éteres cicloalquílicos como tetrahidrofurano (THF), tetrahidropirano (THP), dioxano y 7-oxa[2,2,1]bicycloheptano (OBH); y éteres líquidos en forma de azaoxa-alcanos, azaalquiloxacicloalcanos u oxa-alquilazacicloalcanos que pue-

20

25

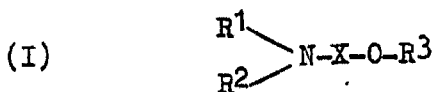
30

387111

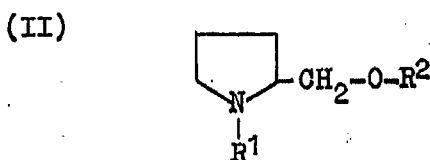


1

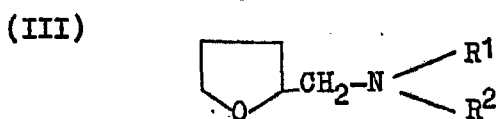
den ser representados por las fórmulas:



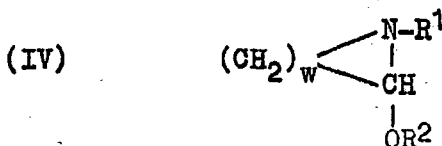
5



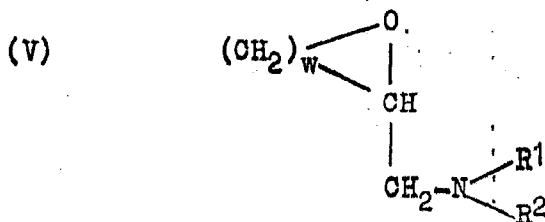
10



15



20



25

30

donde R¹, R² y R³ son grupos alquilo iguales o diferentes, conteniendo cada uno de ellos de 1 a 4 átomos de carbono, a saber, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo; X es un grupo no reactivo como -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, CH₂-CH-CH₂- u otros radicales

de hidrocarburos alifáticos divalentes o de alquilenos, conteniendo preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono; y w está comprendido entre 1 y 4. Son ejemplos ilustrativos de estos éteres, por ejemplo, éter 2-dimetilaminoetilmetílico [(CH₃)₂-N-CH₂-CH₂-O-CH₃]; éter 2-dietilaminoetilmetílico [(C₂H₅)₂-N-CH₂-CH₂-O-CH₃]; y, éter 2-dimetilaminopro-

387111

28



1 pilmetílico $[(CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_3]$. Un dioxaciclo-
alcano ilustrativo es el 2,2'-di(tetrahidrofurano)



5 Las aminas terciarias alifáticas que son bases de
Lewis pueden ser, a título ilustrativo, trimetilamina, tri-
isopropilamina y tributilamina; y aminas dterciarias como
N,N,N',N'-tetrametilendiamina. Otras aminas terciarias que
pueden ser utilizadas como bases de Lewis adecuadas están
10 descritas en la patente estadounidense nº 3.206.519 y en
la patente inglesa nº 1.051.269 que se incorporan aquí a
título de referencia. Cuando se utiliza este cocatalizador,
son especialmente adecuadas la N,N,N',N'-tetrametiletlen-
diamina (TMEDA) y el 1-dimetilamino-2-etoxietano (éter
2-dimetilaminoetil-etílico).

15 La presente invención hace posible, en forma sen-
cilla y eficaz, la producción de telómeros líquidos y semi-
líquidos de pesos moleculares aproximadamente determina-
dos, de forma que pueden producirse telómeros para responder
a cualquier necesidad particular. Es muy conveniente poder
20 controlar razonablemente un proceso de forma que se pro-
duzcan telómeros líquidos de peso molecular bajo, alto o
intermedio. Así, para ciertas aplicaciones como "encapsula-
do" o "colada", para obtener buenas vulcanizaciones son
convenientes los telómeros líquidos de peso molecular relati-
25 vamente alto, por ejemplo del orden de 1500 a 3000. Por
otra parte, para algunas otras aplicaciones, como las pin-
turas y revestimientos no contaminantes, son especialmente
útiles los telómeros líquidos de peso molecular claramente
más bajo, por ejemplo alrededor de 145 a 460, ya que es in-
30 necesario recurrir al uso de disolventes para conseguir

387111



1 una reducción de la viscosidad. Existen otras muchas apli-
caciones de los telómeros de bajo peso molecular, por ejem-
plo como plastificantes para cauchos, alquilados y en la
producción de detergentes sintéticos biodegradables.

5 El control del peso molecular de los telómeros pro-
ducidos de acuerdo con la presente invención puede ser efec-
tuado modificando el catalizador y las variables del proce-
so. Así, a título de ejemplo, puede obtenerse un telómero
de bajo peso molecular de 1,2-butadieno con benceno o to-
lueno utilizando uno o más de las variables siguientes:

10 (1) utilización de un catalizador del tipo antes descrito,
con una relación baja de litio a potasio, por ejemplo de
1:1 o menor; (2) utilización de una temperatura de reacción
elevada, por ejemplo 100°C; (3) utilización de un pequeño
15 caudal de alimentación de 1,3-butadieno, por ejemplo de
1,7 litros por minuto; (4) utilización de una gran concen-
tración de telógeno, por ejemplo benceno puro o tolueno pu-
ro; (5) utilización de un cocatalizador, como tetrametileti-
lendiamina y en cantidades crecientes cuando el tipo de ca-
talizador es $(n-C_4H_9Li) \cdot (n-C_4H_9K)$; no utilizando este coca-
talizador o empleando cantidades decrecientes del mismo
cuando el tipo de catalizador es el aducto mixto de litio-
potasio con isopreno $(C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2)$, por ejemplo unas
20 relaciones entre 1 y 2 para el $C_{10}H_{14}Li_2$ y menos de 1 para
el $C_{10}H_{14}K_2$. Inversamente, puede producirse un telómero de
25 elevado peso molecular alterando una o más de estas varia-
bles en sentido contrario al indicado.

30 Las Tablas IV, V, VI y VII proporcionan otros ejem-
plos del efecto de la variación de las condiciones del pro-
ceso. La Tabla VIII presenta las propiedades típicas de los



387111

1 telómeros líquidos con tres intervalos diferentes de pesos
moleculares, producidos siguiendo el procedimiento de esta
invención. La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de-
terminada para estos telómeros por cromatografía de permea-
5 ción de gel es relativamente estrecha, siendo generalmente
del orden de 1,5-3,0.

TABLA IV

Efecto del caudal de alimentación de butadieno sobre el pe-
so molecular de los telómeros

10	Reac- ción nº (1)	Tipo de catalizador (2)	Caudal de alimenta- ción (l/min)	\bar{M}_n	Rendimiento (lb/eq) (kg/ eq C-M)
	2033	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	1,7	475	106 (48,1)
	1955	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	3,4	577	82 (37,2)
	2026	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	10,0	975	120 (54,4)
15	1983	$n-C_4H_9Li \cdot n-C_4H_9K$	3,4	400	110 (49,9)
	2025	$n-C_4H_9Li \cdot n-C_4H_9K$	10,0	1860	104 (47,2)

(1) Temperatura de reacción, 55°C,

(2) Agregado TMEDA equivalente al C-M presente.

TABLA V

Efecto de la temperatura de reacción sobre el peso molecu-
lar de los telómeros

20	Reac- ción nº (1)	Tipo de catalizador (2)	Temp. de reacción °C	\bar{M}_n	Rendimiento (lb/eq) (kg/ eq C-M)
	2030	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	110	420	83 (37,6)
25	1955	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	65	577	82 (37,2)
	2035	$C_{10}H_{14}Li_2 \cdot C_{10}H_{14}K_2$	40	1850	102 (46,3)
	2028	$n-C_4H_9Li \cdot n-C_4H_9K$	110	690	130 (59,0)
	2031	$n-C_4H_9Li \cdot n-C_4H_9K$	40	1500	114 (51,7)

(1) Caudal de alimentación de butadieno, 3,4 litros por mi-
nuto.

(2) Añadido TMEDA equivalente al C-M presente.

30

387111

28 JUN 1968



TABLA VI

Efecto de la relación litio/potasio sobre el peso molecular de los telómeros

Reac- ción nº(1)	Tipo de catalizador (2)	Li/K	Peso mole- cular (M _n)	Rendimiento (lb/eq) (kg/ eq C-M)
1983	n-C ₄ H ₉ Li.n-C ₄ H ₉ K	1,0	400	110 (49,9)
1991	(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .n-C ₄ H ₉ K	2,0	684	127 (57,6)
1994	(n-C ₄ H ₉ Li) ₃ .n-C ₄ H ₉ K	3,0	807	100 (45,4)
1995	C ₁₀ H ₁₄ Li ₂ .C ₁₀ H ₁₄ K ₂	1,0	577	82 (37,2)
2003	(C ₁₀ H ₁₄ Li ₂) ₂ .C ₁₀ H ₁₄ K ₂	2,0	775	80 (36,3)

(1) Temperatura de reacción, 65°C; caudal de butadieno, 3,4 litros/minuto,

(2) Añadido TMEDA equivalente al C-M presente.

TABLA VII

Efecto de la relación cocatalizador/catalizador sobre el peso molecular de los telómeros

Reac- ción nº(1)	Tipo de catalizador	TMEDA/ C-M	Peso mo- lecular (M _n)	Rendimiento (lb/eq) (kg/ eq C-M)
2011	(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .n-C ₄ H ₉ K	2,0	430	130 (59,0)
1991	(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .n-C ₄ H ₉ K	1,0	684	127 (57,6)
2010	(n-C ₄ H ₉ Li) ₂ .n-C ₄ H ₉ K	-	807	135 (61,2)
2015	C ₁₀ H ₁₄ Li ₂ .C ₁₀ H ₁₄ K ₂	2,0	795	127 (57,6)
1995	C ₁₀ H ₁₄ Li ₂ .C ₁₀ H ₁₄ K ₂	1,0	577	82 (37,2)
2016	C ₁₀ H ₁₄ Li ₂ .C ₁₀ H ₁₄ K ₂	-	420	110 (49,9)

(1) Temperatura de reacción, 65°C; caudal de butadieno, 3,4 litros/minuto.

387111

28 JUN 1957



1

TABLA VIII

Propiedades típicas de la serie de telómeros

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Composición química			
5	Fenilo terminal Polibutadieno	8-19 92-81	5-8 95-92
			2-5 98-95
Microestructura del polibutadieno			
	Vinilo	40-50	40-50
	Trans-1,4	35-45	35-45
	Cis-1,4	5-20	5-20
	Cíclica	<5	<5
10	Peso molecular	400-1000	1000-1500
	Estado físico	aceite muy fluido	aceite
	Viscosidad (25°C) (Engler)	0,4-3,0 P	3-15 P
	Indice de yodo	340	340
15	Productos de bajo punto de ebullición	<1%	<1%
	Densidad a 20°C	alrededor de 0,9	alrededor de 0,9
	Punto de derrame	< -50°C	-35°C a -50°C
			-20°C a -40°C

20 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la producción de composiciones o complejos y de su empleo en las reacciones de telomerización, todo ello de acuerdo con la presente invención. Se entenderá que pueden prepararse otras composiciones o complejos y que pueden realizarse otras telomerizaciones teniendo en cuenta los principios y enseñanzas aquí descritos. Todas las temperaturas se encuentran en grados centígrados.

25

30

387111



EJEMPLO 1

Preparación de complejos sólidos de n-butil-litio.n-butil-sodio 2:1

1
5
10
15
20
25
30

En un matraz Morton de tres bocas, de 1 litro de capacidad, barrido con argón, provisto de un agitador Cole-Parmer de gran velocidad (20.000 rpm), un tubo de entrada de argón, un embudo de decantación graduado de 125 cc y un termómetro, se introducen 41,6 g de una dispersión al 30 % en peso de litio metálico en cera de parafina (12,5 g, 1,79 átomos-gramo de litio metálico conteniendo 2 % en peso de sodio metálico) y 500 ml de n-heptano puro. La mezcla se agita a fondo y se calienta a 36° para disolver la cera de parafina. Para iniciar la reacción, se añaden a la mezcla en el matraz 2 ml de una carga total de 87 ml (75,5 g, 0,815 moles) de cloruro de n-butilo. La temperatura asciende a 41° y la adición del haluro orgánico se prosigue durante un periodo de 90 minutos, manteniendo la temperatura entre 20° y 30° durante todo el tiempo. Una vez completada la adición de haluro, se añaden al matraz de reacción 136,4 g de una dispersión al 30 % en peso de sodio en aceite mineral (1,78 átomos-gramo de sodio metálico) y a la mezcla agitada se añaden lentamente 87 ml adicionales de cloruro de n-butilo, a lo largo de 1 hora. El residuo se deja sedimentar durante la noche y la solución (670 ml, 1,58 M) se separa por filtración. El residuo sólido se lava una vez con heptano y el líquido de lavado se separa por filtración (110 ml, 1,38 N). Los filtrados combinados representan un rendimiento total de n-butilmetálicos del 74,2 % basado sobre el cloruro de n-butilo. La solución deposita lentamente unos cristales aciculares bien definidos al permanecer en reposo durante 2 días a la temperatura ambiente. Estos cristales se separan por fil-

387111



1 tración, se lavan tres veces con pequeñas cantidades de
n-heptano y después una vez con n-pentano y se secan sobre
una placa filtrante con una corriente de argon seco, (peso
total, 1,86 g). Los cristales se suspenden en 50 ml de
5 n-heptano y se descomponen lentamente con 50 ml de alcohol
metílico absoluto. Se añade agua destilada, se separan las
dos capas y la capa superior se lava con agua destilada.
Las capas acuosas combinadas (202 ml) contienen 0,0259 equi-
valentes-gramo de productos alcalinos, indicando 1 equivalen-
10 te de neutralización de los cristales de 69,2 (valor teóri-
co para $(n-C_4H_9Li)_2 \cdot n-C_4H_9Na = 66,1$). La fotometría de lla-
ma de las capas acuosas combinadas indica una relación ató-
mica Li:Na de 2,2:1. El filtrado separado de los cristales
de $(n-C_4H_9Li)_2 \cdot n-C_4H_9Na$ presenta una relación atómica de
15 10,4:1 de Li:Na (8,8 % en moles de $n-C_4H_9Na$ presentes, cal-
culado sobre la alcalinidad total en solución). Es sabido
que el $n-C_4H_9Na$ sólo no es soluble en este medio.

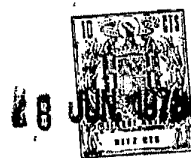
EJEMPLO 2

Preparación de complejos solubles en hidrocarburos de n-bu-
20 til-litio.n-butilsodio

a. A partir de $n-C_4H_9Na$ (preparado a partir de
cloruro de n-butilo y sodio metálico y $n-C_4H_9Li$).

Se prepara $n-C_4H_9Na$ haciendo reaccionar 40 g de
una dispersión al 50 % en peso de sodio (20 g, 0,87 áto-
25 mos-gramo) en aceite mineral, suspendidos en 350 ml de
hexano, con cloruro de n-butilo a 30°. La mezcla negra azu-
lada resultante se extrae con 445 ml de $n-C_4H_9Li$ 0,90 N en
n-hexano. A 20°, la relación Li:Na en la solución que so-
brenada es 7,8:1. Calentando la mezcla a 30°, esta rela-
30 ción disminuye a 6,1:1 indicando una mayor solubilización

387111



1 de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$.

b. A partir de terc-butóxido sódico y $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

5 A 0,8 g (0,0083 moles) de terc-butóxido sódico en hexano se añade $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ concentrado suficiente (0,0083 moles) para dar terc-butóxido de litio soluble y $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$ insoluble. El líquido sobrenadante de hexano y terc-butóxido de litio se separa por decantación y el precipitado se lava con hexano. Después se añaden al precipitado 0,0249 moles de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ concentrado en 25 ml de benceno, dando una solución amarilla pálida, transparente, de $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_3$.

10 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$.

EJEMPLO 3

Preparación de complejos de n-butillitio-n-butil sodio en benceno

15 a. Un volumen de 8,8 ml de una solución 1,02 N (0,0090 moles) de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ en benceno se agrega a 0,355 g (0,0044 moles) de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$ y la mezcla se agita hasta que la disolución es completa. Se centrifuga el producto y la solución sobrenadante transparente se analiza para determinar su alcalinidad total, litio y sodio (por fotometría a la llama). Se encuentra que la solución es 1,38 N en alcalinidad total, representando una relación molar de Li:Na de 2,8. La fotometría de llama también indica que la relación de Li a Na en solución es 2,8. (Se produce una disolución de la porción principal del $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$ presente).

20

25

b. En una segunda experiencia, se mezclan 6,8 ml de una solución 0,51 N de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ en benceno con 0,137 g de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$. La fotometría de llama de la solución sobrenadante transparente indica que la relación de Li a Na en solución es 2,5.

30

387111

18 JUN



1

EJEMPLO 4

Preparación del complejo n-butil-litio,n-butilpotasio

A 1,35 g (0,012 moles) de terc-butóxido potásico en 125 ml de hexano se añaden 3,2 ml de n-C₄H₉Li concentrado (90 % en peso) (0,036 moles). La mezcla se agita durante 24 horas. Después se lava a fondo con hexano para separar el subproducto terc-butóxido de litio.

5

El complejo que permanece disuelto en el hexano de lavado da una relación de 4:1 aproximadamente de n-C₄H₉Li a n-C₄H₉K (aproximadamente 1 N). Cuando se lava el complejo con benceno es todavía 4:1 pero la solubilidad es solamente alrededor de 0,1 N. Por análisis del sólido residual se observa una relación de Li a K de 1,2:1.

10

EJEMPLO 5

Preparación del complejo de aducto dilítico de isopreno

(DiLi-1) con butilsodio (BuNa)

A 1,24 g (0,0155 moles) de n-C₄H₉Na se añaden 40 ml de solución 1,54 N de C₁₀H₁₄Li₂ en benceno (0,062 moles). La mezcla se agita durante 0,5 horas. Los sólidos resultantes se separan del líquido que sobrenada por centrifugación. El análisis indica que los sólidos presentan una relación de Li a Na de 1,2:1. El complejo disuelto en el benceno presenta una relación de Li a Na de 60:1.

15

20

EJEMPLO 6

Preparación del complejo de aducto dilítico de isopreno

(DiLi-1) con aducto dipotásico de isopreno (DiK-1)

A 1,68 g (0,015 moles) de terc-butóxido potásico se añaden 0,077 equivalentes de C₁₀H₁₄Li₂ en benceno. La mezcla se agita durante 24 horas. El sólido que se separa de la solución presenta una relación de Li a K de 2,4:1.

25

30

387111

28 JUN 1979



1 El complejo soluble en el líquido que sobrenada presenta una relación de Li a K de 268:1.

EJEMPLO 7

5 Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando un complejo "in situ" de n-butil-litio.n-butilpotasio y TMEDA como cocatalizador

10 A 400 ml de tolueno se añaden 1,35 g (0,012 moles) de terc-butilalcoholato potásico y 3,2 ml (0,036 moles) de n-C₄H₉Li concentrado (90 %). Después de 0,5 horas de agitación, se añaden al complejo sólido naranja de (n-C₄H₉Li)₂n-C₄H₉K 5 ml de TMEDA, (El terc-butilalcoholato de litio formado antes no es separado). Se añade 1,3-butadieno en forma gaseosa, a un caudal de 3,5 litros/minuto. La temperatura asciende inmediatamente desde 25° a 60° y se mantiene a 60-65° durante la reacción, con refrigeración externa.

15 Transcurridas 3 horas se añaden 2 ml de agua. El producto telomérico se separa del tolueno bajo presión reducida. El producto, un líquido fluido, transparente, amarillo pálido (12,4 poises a 27°), con un peso molecular (VPO) de 1410, pesa 1907 g, lo que representa un rendimiento de 123 libras/equivalente de catalizador (55,8 kg/equivalente).

20 La microestructura del polibutadieno resultante es determinada por análisis infrarrojo, con los siguientes resultados: vinilo - 50,1 %, trans-1,4 - 41,2 %, cis-1,4 - 0,1 %, saturada (cíclica) - 8,6 %.

EJEMPLO 8

25 Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando un complejo "in situ" de n-butil-litio.n-butilpotasio sin cocatalizador

30 A 400 ml de tolueno se añaden 1,3 g (0,0116 moles) de terc-butóxido potásico y 3,0 ml (0,034 moles) de



1 n-C₄H₉Li concentrado (90 %). La solución es de un color
amarillo turbio después de agitar durante 5 a 10 minutos
para formar el catalizador (n-C₄H₉Li)₂·n-C₄H₉K. Después se
añade 1,3-butadieno en forma gaseosa, a un caudal de 3,5 li-
5 tros/minuto. Como consecuencia de la adición del 1,3-buta-
dieno; la solución se vuelve transparente y de color rojo
oscuro indicando la formación del anión bencilo. La tempe-
ratura asciende inmediatamente desde 25° a 60° y se mantie-
ne a 60-65° durante toda la reacción con refrigeración ex-
terna. Después de 3 horas, se termina la reacción mediante
10 la adición de 2 ml de agua. El catalizador es todavía total-
mente activo. El producto telomérico, un líquido móvil ama-
rillo pálido con una viscosidad de 2,4 poises (25°) y un
peso molecular (\bar{M}_n) de 807, pesa 2,1 kg (rendimiento =
15 62 kg por equivalente de catalizador).

EJEMPLO 9

Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando un
complejo preformado de n-butil-litio.n-butilpotasio

El complejo sólido del Ejemplo 4, que queda des-
pués de lavar con hexano, se trata con 400 ml de tolueno se-
co y 5 ml de TMEDA. Después de unos 5 minutos de agitación,
se obtiene una solución roja transparente. Se añade 1,3-
butadieno gaseoso en la forma descrita en el Ejemplo 7.
Una vez completada la reacción, el catalizador se apaga
25 con agua y el producto telomérico se separa del tolueno
bajo presión reducida. Se obtiene un rendimiento del orden
de 40 kg de un telómero transparente como el cristal por
equivalente de catalizador.

387111



1

EJEMPLO 10

Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando un complejo de n-butil-litio.n-butilsodio

5

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 7 a excepción de que el catalizador empleado es el del Ejemplo 3 (a). La microestructura del producto de telomerización es la siguiente:

10

vinilo, %	77,8
cis-1,4, %	1
trans-1,4, %	1
saturada, %	22,2

EJEMPLO 11

Telomerización de 1,3-butadieno utilizando como catalizador un complejo de n-butil-litio.n-butilsodio

15

A 400 ml de tolueno se añaden 5 ml de TMEDA y la totalidad de un complejo recién preparado obtenido en la forma descrita en el Ejemplo 2 (b). Después se introduce 1,3-butadieno en la mezcla de reacción, a un caudal de 3,5 litros/minuto. La temperatura asciende rápidamente desde 23° a 65° y se mantiene a 65° con refrigeración externa. Transcurridas 1,5 horas, el catalizador se inactiva, posiblemente debido a las impurezas del butadieno. El rendimiento de producto, después de separar el disolvente, es de 450,8 g (29,2 libras/equivalente, 14,0 kg/equivalente) y presenta una viscosidad de 3,8. poises a 27° y un peso molecular de 1004.

20

25

EJEMPLO 12

Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando como catalizador (C₁₀H₁₄Li₂.C₁₀H₁₄K₂)

30

A 400 ml de tolueno se añaden 32,9 ml de una solu-

387111



28 JUN 1973

1 ción de 1,033 N (0,034 equivalentes) de $C_{10}H_{14}Li_2$ en bence-

no y 1,9 g (0,017 moles) de terc-butóxido potásico. La so-

lución es de color amarillo turbio después de agitar durante

5 a 10 minutos para formar el catalizador ($C_{10}H_{14}Li_2$).

5 ($C_{10}H_{14}K_2$). Se añade 1,3-butadieno gaseoso, a un caudal de

3,5 litros/minuto. Como consecuencia de la adición del 1,3-

butadieno, la solución adquiere un color rojo oscuro trans-

parente. La temperatura asciende inmediatamente de 25° a

60° y se mantiene a 60-65° durante la reacción con refrige-

10 ración externa. Transcurridas 2 horas y cuarto, el cataliza-

dor se inactiva y la reacción se apaga entonces con hielo

seco machacado. El producto telomérico se separa del to-

lueno bajo vacío. El producto, un líquido fluido amarillo

pálido (0,78 poises a 25°) con un peso molecular

15 (VPO) de 520, pesa 1,7 kg lo que representa un rendimiento

de 50 kg por equivalente de catalizador.

EJEMPLO 13

Telomerización de 1,3-butadieno con tolueno utilizando como

catalizador $(n-C_4H_9Li)_2 \cdot n-C_4H_9K$

20 A 400 ml de tolueno se añaden 1,3 g (0,0116 moles)

de terc-butóxido potásico y 3,0 ml (0,034 moles) de

$n-C_4H_9Li$ concentrado. La solución es de color amarillo tur-

bio después de agitar durante 5 a 10 minutos para formar el

catalizador $(n-C_4H_9Li)_2 \cdot n-C_4H_9K$. Después se añade 1,3-buta-

25 dieno gaseoso, a un caudal de 3,5 litros/minuto. Como con-

secuencia de la adición del butadieno, la solución adquiere

un color rojo oscuro transparente. La temperatura asciende

inmediatamente desde 25° a 60° y se mantiene a 60-65° du-

rante la reacción con refrigeración externa. Transcurridas

30 3 horas, la reacción se termina mediante la adición de 2 ml

387111

28



1 de agua. El catalizador está todavía totalmente activo. El
producto telomérico se separa del tolueno bajo vacío. El
producto, un líquido móvil amarillo pálido (2,5 poises a
25°), con un peso molecular (VPO) de 807, pesa 2,1 kg lo
5 que representa un rendimiento de 135 libras por equivalente
de catalizador (61,2 kg/equivalente).

EJEMPLO 14

Telomerización de 1,3-butadieno utilizando $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$
como catalizador para producir un telómero de bajo peso mo-
10 lecular (146-400)


10

15

20

25

30

A 400 ml de tolueno se añaden 1,9 g (0,017 equivalentes) de terc-butóxido potásico y 3 ml (0,034 equivalentes) de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ concentrado (90 %) para formar el complejo $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$. A este complejo se agregan 10 ml (0,068 equivalentes) de TMEDA. Después se introduce 1,3-butadieno gaseoso en una mezcla fuertemente agitada, a un caudal de 1,7 litros/minuto. La temperatura de la mezcla de reacción asciende inmediatamente hasta 110° y se mantiene entre 110° y 120° con refrigeración externa. Transcurridas 2,75 horas, el catalizador se inactiva como evidencia el cese de la absorción de 1,3-butadieno por la mezcla. Después se añaden 2 ml de agua a la mezcla y el tolueno se separa bajo vacío. El rendimiento de un aceite extraordinariamente fluído (a la temperatura ambiente), amarillo pálido, con un peso molecular (\bar{M}_n) de 320, es de 850 g (25 kg por equivalente de catalizador). Aproximadamente de 65 a 70 % del producto telomérico está constituido por  $\text{CH}_2\text{-(1,3-butadieno)}_n\text{H}$, donde $n = 5$, y contiene también una cantidad sustancial de productos teloméricos donde $n = 1$ y 2.

387111

28



1

EJEMPLO 15

Telomerización de 1,3-butadieno utilizando como catalizador
 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$ para producir un telómero de elevado peso
molecular (5000)

5

10

15

20

25

30

A una mezcla de 200 ml de tolueno y 200 ml de n-hexano se añaden 1,9 g (0,017 equivalentes) de terc-butóxido potásico y 3 ml (0,034 equivalentes) de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ concentrado (90 %) para dar el complejo $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$. A este complejo se añaden 5 ml (0,034 equivalentes) de TMEDA. El 1,3-butadieno se introduce en forma gaseosa en la mezcla fuertemente agitada, a un caudal de 5,1 litros/minuto, durante un periodo de 3-3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se controla entre 40° y 45° con refrigeración externa. La reacción se apaga mediante la adición de 2 ml de agua y los disolventes se separan del producto telomérico bajo vacío. El rendimiento de un producto telomérico oleoso viscoso, amarillo pálido, con un peso molecular (\bar{M}_n) de 5800 ($n = 107$), es de 1800 g (53 kg por equivalente de catalizador).

EJEMPLO 16

Telomerización de estireno

A 400 ml de tolueno se añaden 1,9 g (0,034 moles) de terc-butóxido potásico y 0,034 moles de n-butil-litio concentrado. Después de 2-3 minutos de agitación, se añaden 5 ml de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina. Se añade estireno líquido, a un caudal de 1 ml/minuto. La temperatura de reacción asciende inmediatamente desde la temperatura ambiente a 65° y se mantiene a 65-70° con refrigeración externa. Transcurridas 4 horas, se añaden 2 ml de agua para desactivar el catalizador. Después de separar el tolueno bajo

387111

28



1 presión reducida, se obtienen 114 g de telómero cuyo peso
molecular es 1180 (VPO). El telómero es un vidrio a la tem-
peratura ambiente, presenta una temperatura de transición
vítrea baja (50-100°), es frágil a la temperatura ambiente
5 y es pegajoso cuando se calienta por encima de 50°C.

EJEMPLO 17

Preparación de un cotelómero 50:50 (en peso) de 1,3-butadieno y α -metilestireno

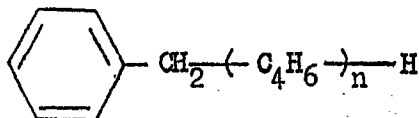
10 A 400 ml de tolueno se añaden 1,9 g (0,017 moles)
de terc-butóxido potásico y 3 cc (0,034 moles) de n-butil-
litio concentrado (94 %) para dar el catalizador complejo
BuK.BuLi. La concentración del catalizador es entonces
0,085 M. Transcurridos 2-3 minutos de agitación, se añaden
5 ml de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina. Se introduce
15 butadieno gaseoso en el catalizador, a 5,1 litros/minuto y
simultáneamente se introduce α -metilestireno líquido a
4,5 ml/minuto. La temperatura de reacción asciende inmedia-
tamente desde la temperatura ambiente a 65° y se mantiene
entre 65° y 70° con refrigeración externa. Transcurridos
20 65 minutos, se añaden 2 ml de agua a la solución para de-
sactivar el catalizador. El tolueno se separa bajo presión
reducida. Se obtiene un aceite telomérico fluído, de color
amarillo pálido, cuyo peso molecular (VPO) es 705). El ren-
dimiento de telómero es 500 g.

25 Los telómeros preparados de acuerdo con la pre-
sente invención que, por ejemplo, en el caso de los deri-
vados de tolueno como telógeno y 1,3-butadieno como taxóge-
no, pueden ser representados por la fórmula

30

387111

28 JUL



5 como se ha indicado anteriormente, pueden ser preparados con diversos pesos moleculares y con propiedades y aplicaciones variadas.

10 Estos telómeros, que tienen un peso molecular comprendido entre 145 y 400 aproximadamente, son aceites muy fluidos, generalmente con una viscosidad inferior a 1 poise (a 25°C), generalmente entre 0,1 a 0,4 una densidad alrededor de 0,9 (a 20°C) y un punto de derrame sustancialmente inferior a 0°C normalmente de -70°C o inferior. Cuando el taxógeno es 1,3-butadieno, la microestructura del polibutadieno- $(-\text{C}_4\text{H}_6-)_n-\text{H}$ es aproximadamente: vinilo, 40-50 %; trans-1,4, 35-45%; cis-1,4, 5-20 %; y cíclica, <5%. Las aplicaciones especiales de estos aceites teloméricos han sido señaladas anteriormente.

20 Los telómeros antes citados que presentan pesos moleculares comprendidos aproximadamente entre 400 y 1000 son también aceites bastante fluidos, con viscosidades del orden de 0,4 a 3 poises (a 25°C), densidades alrededor de 0,9 (a 20°C) y puntos de derrame sustancialmente inferiores a 0°C, normalmente de -50°C o inferior. Las microestructuras de sus fragmentos de polibutadieno son similares a las de los telómeros con un intervalo de pesos moleculares de 145-400 aproximadamente y sus aplicaciones especiales son semejantes.

25
30 Los telómeros antes citados que tienen pesos moleculares comprendidos aproximadamente entre 1000 y 1500

387111



1 son también aceites fluidos, con viscosidades del orden de
3 a 15 poises (a 25°C), densidades alrededor de 0,9 (a 20°C)
y puntos de derrame sustancialmente inferiores a 0°C, usual-
mente comprendidos aproximadamente entre -35°C y -50°C. Las mi-
3 croestructuras de sus fragmentos de polibutadieno son si-
milares a las de los telómeros del intervalo de pesos molecu-
lares de 145-400 aproximadamente y sus aplicaciones especia-
les son semejantes. Además, tienen aplicación como bases
para adhesivos y bases para "encapsulados" y "coladas" para
10 la encapsulación de equipos eléctricos.

Los telómeros antes mencionados que tienen pesos
moleculares comprendidos aproximadamente entre 1500 y 3000
son aceites viscosos, con viscosidades del orden de 10 a
150 poises (a 25°C), densidades alrededor de 0,9 (a 20°C)
15 y puntos de derrame sustancialmente inferiores a 0°C usual-
mente comprendidos aproximadamente entre -20°C y -40°C. Las
microestructuras de sus fragmentos de polibutadieno son si-
milares a las de los telómeros con un intervalo de pesos mo-
leculares de 145-400 aproximadamente. Son útiles como bases
20 para adhesivos, como plastificantes del caucho y como bases
para "encapsulados" y "coladas" para la encapsulación de
equipos eléctricos.

Los telómeros antes mencionados con pesos molecu-
lares comprendidos aproximadamente entre 3000 y 10.000 son
25 aceites muy viscosos, con viscosidades del orden de 30-
30.000 poises (a 50°C), densidades alrededor de 0,9 (a 20°C)
y puntos de derrame comprendidos aproximadamente entre -20°C
y + 25°C.. Las microestructuras de sus fragmentos de polibu-
tadieno son similares a las de los telómeros con un intervalo
30 de pesos moleculares de 145-400 aproximadamente. Sus aplica-

387111

28



1 ciones especiales son similares a las de los telómeros antes citados cuyos pesos moleculares están comprendidos entre 1500 y 3000 aproximadamente.

5 Con respecto a las reacciones de telomerización que se realizan de acuerdo con la presente invención, los telógenos utilizados con compuestos aromáticos, especialmente hidrocarburos aromáticos que contienen por lo menos un hidrógeno capaz de ser reemplazado por un átomo de litio pero desprovistos de cualquier otro sustituyente como, por ejemplo, hidroxilo, cloro, bromo, yodo, carboxilo y nitro, que son reactivos frente a las composiciones o complejos organolíticos utilizados como catalizadores. Son ejemplos ilustrativos de estos telógenos el benceno, mono-, di- y trialquil (C_1-C_4) bencenos como tolueno, etilbenceno, n-propilbenceno, isopropilbenceno, o-, m- y p-xilenos; 1,3,5-trimetilbenceno; n-, sec- y terc-butilbencenos; ciclohexilbenceno; alquilo, principalmente C_1-C_4 y compuestos aromáticos policíclicos sustituidos con cicloalquilo ilustrados por 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 1-metilnaftaleno, 1-isopropilnaftaleno, 1,3-isobutilnaftaleno y 1-ciclohexilnaftaleno; 20 compuestos alcoxiaromáticos como anisol; 1,3-dimetoxibenceno; mono-propoxibenceno; 1-metoxinaftaleno y 1,3-dimetoxinaftaleno; compuestos dialquilamino-aromáticos, principalmente aquéllos en los que el grupo alquilo es C_1-C_4 , ilustrados por dimetilaminobenceno; 1,3-bis-(di-isopropilaminobenceno) y 1-dimetilaminonaftaleno. El tolueno es especialmente satisfactorio.

30 Son ejemplos ilustrativos de los taxógenos diénicos conjugados monoméricos y aromáticos sustituidos con vinilo, que pueden contener de 4 a 12 átomos de carbono, in-



1 cluidos los descritos anteriormente, el isopreno; 1,3-buta-
dieno; 2-metil-1,3-butadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; es
tireno; 4-metilestireno; 1,4-divinilbenceno; 1-vinilnaftale-
5 no y 2-vinilnaftaleno. También pueden utilizarse otros nume-
rosos ejemplos, muchos de los cuales se encuentran, por ejem-
plo, en la patente estadounidense Nº 3.091.606 que se incor-
pora aquí a título de referencia.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

10 REIVINDICACIONES.

1. Un método de preparación de telómeros en el
que los telómeros se obtienen, en presencia de un cataliza-
dor, por reacción entre (a) un telógeno en forma de un com-
puesto aromático que contiene por lo menos un hidrógeno ac-
15 tivo capaz de ser reemplazado por un átomo de litio pero
desprovisto de cualquier otro sustituyente que sea reactivo
frente al compuesto organolítico definido más adelante, con
(b) por lo menos un taxógeno en forma de un monómero selec-
cionado entre el grupo formado por dienos conjugados y com-
20 puestos aromáticos sustituidos con vinilo, la mejora que
consiste en la utilización como catalizador, en solución en
un disolvente hidrocarbonado o en forma sólida de un comple-
jo de por lo menos un organolitio con por lo menos un com-
puesto organometálico en el que el metal de dicho compuesto
25 organometálico está seleccionado entre el grupo formado por
sodio, potasio, rubidio y cesio, siendo los radicales orgá-
nicos de dicho organolitio y de dicho compuesto organometá-
lico radicales hidrocarbonados C₂-C₁₈ seleccionados entre
el grupo formado por alquilo, cicloalquilo, arilo, alquila-
30 rilo, cicloalquilarilo, heterociclos, radicales orgánicos



1 etilénicamente insaturados, alquilenos, polimetileno y polie-
nos.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que
el disolvente hidrocarbonado es por lo menos un miembro del
5 grupo formado por pentano, hexano, heptano, octanos, ciclo-
hexano, ciclooctano, benceno y tolueno.

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que
el telógeno es tolueno y el taxógeno es 1,3-butadieno.

4. Un método según la Reivindicación 2, en el que
10 el organolitio es un alquil (C_3-C_6) litio.

5. Un método según la Reivindicación 4, en el
que el alquil-litio es n-butil-litio.

6. Un método según la reivindicación 5, en el que
el compuesto organometálico es un miembro seleccionado en-
15 tre el grupo formado por n-butilisodio y n-butilpotasio.

7. Un método según la Reivindicación 3, en el que
el organolitio es n-butil-litio.

8. Un método según la Reivindicación 7, en el que
el compuesto organometálico es un miembro seleccionado entre
20 el grupo formado por n-butilisodio y n-butilpotasio.

9. Un método según la Reivindicación 5, en el que
el complejo catalizador es un complejo de n-butil-litio,
n-butilpotasio.

10. Un método según la Reivindicación 1, en el
25 que el organolitio es un aducto polilítico de un dieno con-
jugado seleccionado entre el grupo formado por isopreno o
1,3-butadieno y el compuesto organometálico es un miembro
seleccionado entre el grupo formado por n-butilisodio y n-bu-
tilpotasio.

30

11. Un método según la Reivindicación 1, en el



1 que el medio de reacción comprende una base de Lewis seleccionada entre éteres y aminas terciarias alifáticas.

12. Un método según la Reivindicación 1, en el que el complejo catalizador es empleado en forma sólida.

5 13. Un método según la Reivindicación 12, en el que el medio de reacción comprende una base de Lewis seleccionada entre éteres y aminas terciarias alifáticas.

10 14. Un método según las Reivindicaciones 3 y 12 en el que el medio de reacción comprende tetrametiletilendiamina.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 3 en el que el telómero obtenido aparece en forma de un aceite fluido que tiene un peso molecular comprendido aproximadamente entre 145 y 400, una viscosidad del orden de 0,1 a 0,4 poises (a 25°C), una densidad alrededor de 0,9 (a 20°C) y un punto de derrame del orden de -70°C o inferior; y la microestructura del fragmento de polibutadieno de dicho telómero es aproximadamente la siguiente: vinilo, 40-50%; trans-1,4, 35-45%; cis-1,4, 5-20%; y cíclica, inferior al 5%.

20 16. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el telómero obtenido aparece en forma de un aceite fluido con un peso molecular comprendido entre 400 y 1000 aproximadamente, una viscosidad del orden de 0,4 a 3 poises (a 25°C), una densidad alrededor de 0,9 (a 20°C) y un punto de derrame del orden de -50°C o inferior; y la microestructura del fragmento de polibutadieno de dicho telómero es aproximadamente la siguiente: vinilo, 40-50%; trans-1,4, 35-45%; cis-1,4, 5-20%; y cíclica, inferior al 5%.

30 17. Un procedimiento según la Reivindicación 3,



387111

1 en el que el telómero obtenido aparece en forma de un acei-
te fluido con un peso molecular comprendido aproximadamente
entre 1000 y 1500, una viscosidad del orden de 3 a 10 poises
(a 25°C), una densidad alrededor de 0,9 (a 20°C) y un punto
5 de derrame comprendido aproximadamente entre -35°C y -50°C;
y la microestructura del fragmento de polibutadieno es apro-
ximadamente la siguiente: vinilo, 40-50% trans-1,4, 35-45%
cis-1,4, 5-20%; y cíclica, inferior al 5%.

10 18. Un procedimiento según la Reivindicación 3,
en el que el telómero obtenido aparece en forma de un acei-
te viscoso con un peso molecular comprendido entre 1500 y
3000 aproximadamente, una viscosidad del orden de 10 a 150
poises (a 25°C), una densidad alrededor de 0,9 (a 20°C) y
un punto de derrame comprendido aproximadamente entre -20°C
15 y -40°C; y la microestructura del fragmento de polibutadie-
no de dicho telómero es aproximadamente la siguiente: vini-
lo, 40-50%; trans-1,4, 35-45%; cis-1,4, 5-20%; y cíclica,
inferior al 5%.

20 19. Un procedimiento según la Reivindicación 3,
en el que el telómero obtenido aparece en forma de un acei-
te viscoso con un peso molecular comprendido entre 3000 y
10.000 aproximadamente, una viscosidad del orden de 30 a
30.000 poises (a 50°C), una densidad alrededor de 0,9(a
20°C) y un punto de derrame comprendido aproximadamente
25 entre -20°C y + 25°C; y la microestructura del fragmento de
polibutadieno de dicho telómero es aproximadamente la siguien-
te: vinilo, 40-50%; trans-1,4, 35-45%; cis-1,4, 5-20%; y cí-
clica, inferior al 5%.

30 20. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name or set of initials, located at the bottom left of the page.

387111



1

" UN METODO DE PREPARACION DE TELOMEROS "

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

5

Madrid, 8 de Enero de 1.971

BERNARDO UNGRIA.

P.P.

10

15

20

25

30