



PATENTE DE INVENCION

387782

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE DIENOS
CONJUGADOS EN UN MEDIO DE REACCION HIDROCARBONADO EN PRESENCIA
DE UN SISTEMA CATALIZADOR"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 19652 A/70,
depositada en Italia en
22 de Enero de 1970.

387782

19



La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización estereoespecífica de dienos conjugados en un medio de reacción hidrocarbonado en presencia de un sistema catalizador.

5 Es ya conocido preparar polidienos de elevada regularidad estructural mediante el empleo de sistemas catalizadores que comprenden compuestos de un metal de transición y alquilos alumínicos.

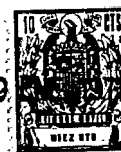
Es particularmente posible preparar por ejemplo 1,4 cis
10 poliisopreno utilizando un sistema catalizador que comprende $TiCl_4$ y tri-alquil aluminio.

Con el mismo sistema catalizador es también posible obtener 1,4 trans poliisopreno, variando la composición de los componentes del sistema catalizador.

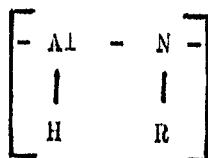
15 Los citados sistemas catalizadores, a causa de la presencia de alquilos alumínicos, presentan el inconveniente de la inestabilidad característica de los compuestos organometálicos, los cuales son fácilmente atacados por la humedad, el oxígeno, etc.

20 Por otra parte, debe hacerse notar que el poliisopreno obtenido de esta forma difícilmente presenta elevados valores de η y, consiguientemente, un peso molecular elevado, y requiere en cualquier caso una separación del polímero de bajo peso molecular que no se utiliza en la
25 industria de neumáticos.

Se ha hallado también que es posible obtener polímeros estereoespecíficos a partir de dienos conjugados que compren-

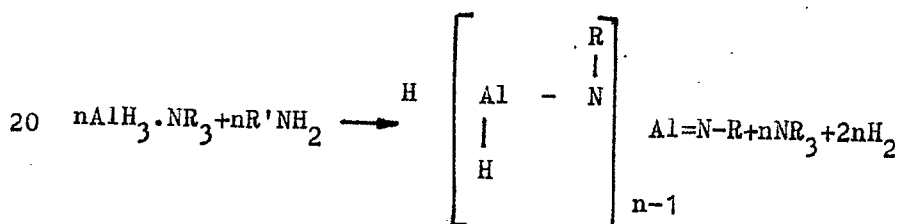
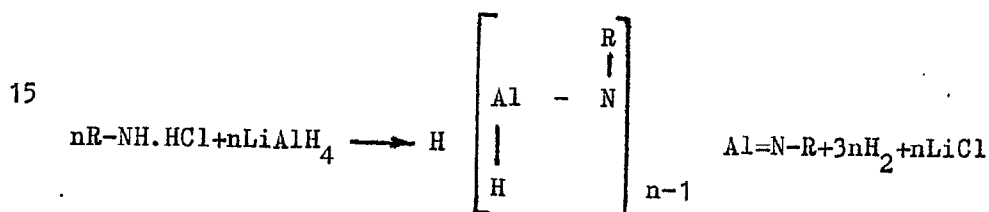


dan al menos 4 átomos de carbono en la molécula, mediante la utilización de un sistema catalizador que comprende, además del compuesto del metal de transición, un compuesto polimérico de aluminio del tipo poliimínico que contenga en su molécula las siguientes unidades repetidas:



en la que R representa un radical alquilo, arilo o cicloalquilo.

Dichos compuestos pueden ser fácilmente preparados haciendo reaccionar LiAlH_4 con los hidroxicloruros de aminas, o bien haciendo reaccionar AlH_3 con aminas primarias del tipo:



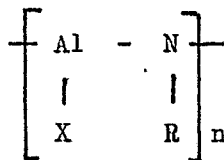
en donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, están seleccionados entre radicales arilo, alquilo o cicloalquilo, como por ejemplo: CH_3 , C_2H_5 , $n\text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 . Dichos compuestos se definirán en adelante como imino polímeros de aluminio.

387782



Estas preparaciones han sido descritas por E. Wiberg,
A. May en Z. Naturforsch, 106, 232 (1955) y particularmente
por Herlich et al. en Inorg. Chem. 3, 628 (1964). Las medi-
ciones del peso molecular indican que $n > 2$. Cuando n es
5 pequeño (entre 2 y 50) estos compuestos son solubles en
disolventes aromáticos y en algunos alifáticos. Los polímeros
de mayor peso molecular son insolubles en los disolventes
convencionales, incluso si son efectivos como catalizadores
en presencia de $TiCl_4$ por ejemplo, ya que contienen un
10 equivalente de hidrógeno activo por cada átomo de aluminio.
Se ha encontrado ahora que los mejores resultados pueden
alcanzarse cuando en el compuesto de aluminio del tipo
poliimínico mencionado más arriba, además de los componen-
tes de polímero definidos más arriba, es decir radicales
15 aluminio, nitrógeno, hidrógeno e hidrocarburos enlazados
al nitrógeno, está presente también algún átomo de cloro
directamente enlazado al átomo de aluminio. Por tanto, el
compuesto de aluminio según la invención corresponde a la
fórmula:

20



en la que R es un radical hidrocarburo escogido entre radi-
cales alquilo, arilo y cicloalquilo, X puede ser hidrógeno
o un halógeno, siendo en cualquier caso el número de átomos
25 del halógeno menor que n y estando constituido el resto

387782

19



del número de átomos hasta completar n por átomos de hidrógeno, y estando comprendido n entre 2 y 50, preferentemente entre 3 y 12.

El halógeno es introducido por una operación adecuada, con un agente halogenante, en la etapa de la síntesis del poliiminoalano.

Más particularmente se ha descubierto que la composición catalizadora según la presente invención permite obtener numerosas ventajas cuando se utilizan valores adecuados de la relación Cl/Al.

Cuando la relación Cl/Al alcanza los valores previstos en la presente invención, se ha observado sorprendentemente que la proporción de polimerización de la diolefina (permaneciendo constantes las otras condiciones) es más elevada que la obtenible con los polímeros de la misma clase (compuestos aluminicos del tipo poliimínico) que carecen de cloro o que tienen una cantidad insuficiente del mismo. Este hecho afecta favorablemente la economía del proceso, por cuanto para obtener en un período de tiempo dado una conversión prefijada, se requiere una menor cantidad de catalizador.

Otras ventajas de la invención se desprenden de la posibilidad, derivada de la actividad incrementada del catalizador de acuerdo con la presente invención, de polimerizar la diolefina a temperatura más baja o a una mayor dilución, lo que influye favorablemente en la viscosidad Mooney del polímero, incrementando su valor.

387782

19



Otras ventajas inherentes al uso de poliiminoalanos parcialmente clorados, son las siguientes:

1) El cloro en la cadena polimérica del poliiminoalano sirve como agente regulador del peso molecular del poliimino-
5 alano; en efecto, utilizando un exceso controlado de $AlCl_3$ como agente halogenante en la síntesis del poliiminoalano, se obtiene poliiminoalano de un número controlado de átomos de aluminio comprendido entre 3 y 6, independientemente del tiempo de reacción, lo cual proporciona una notable ventaja
10 tanto en la producción del catalizador como en el "stocking" (estabilidad de la composición del poliiminoalano con el tiempo).

2) Con los poliiminoalanos clorados, además de obtener proporciones mayores que las obtenidas sin cloro, es asimismo
15 ventajoso que el mejor campo de la reacción $\frac{H}{Ti}$ para la polimerización es mucho más amplio que con los poliiminoalanos sin cloro; en el diagrama de la Fig. 1 se representan los respectivos comportamientos, refiriéndose las curvas a) a los poliiminoalanos no clorados y las curvas b) a poliimino-
20 alanos clorados.

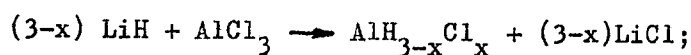
Las curvas se obtienen trasladando las relaciones H/Ti a las abscisas, y la conversión en gramos de polímero por 100 gr de monómero alimentado en ordenadas, siendo los tiempos de duración, las temperaturas y las concentra-
25 ciones los mismos.

La preparación del compuesto de aluminio utilizado como catalizador según la invención puede realizarse de

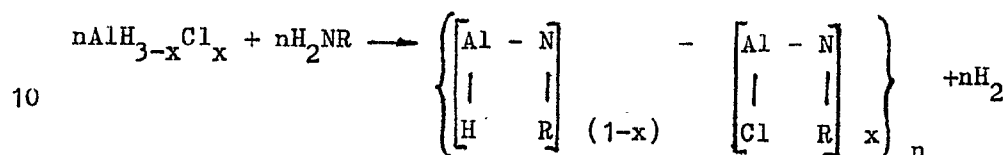


acuerdo con diferentes métodos. Entre estos métodos se proponen los siguientes:

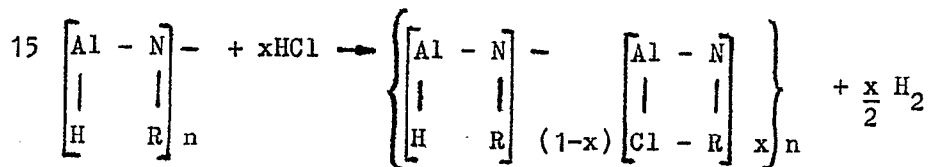
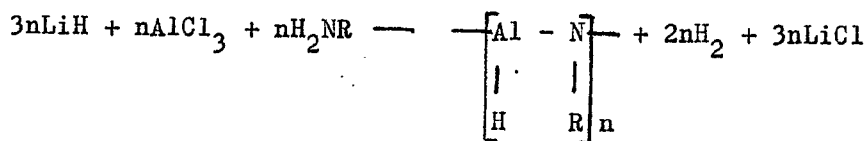
a) Reacción entre LiH o NaH y AlCl_3 utilizando menor cantidad de hidruro alcalino que la cantidad requerida estequiométricamente (2 moles de LiH + 1 mol de AlCl_3) para formar AlH_3 :



en donde x es un número comprendido entre 0 y 1, seguido de la adición de una amina primaria:



b) Poniendo en contacto un poliiminoalano no clorado con la cantidad deseada de HCl gaseoso:



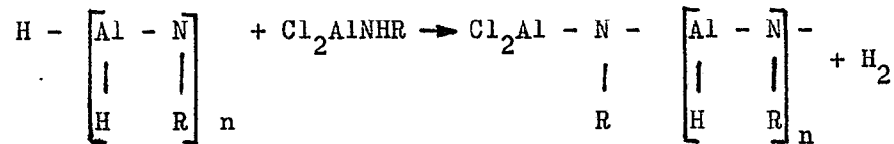
c) Poniendo en contacto un poliiminoalano no clorado con una cantidad de AlCl_3 tal que se obtenga la deseada relación $\frac{\text{Cl}}{\text{Al}}$.

El cloruro de aluminio reacciona como clorohidruro de aluminio sobre el terminal -NHR después de haber cambiado por cloro el hidrógeno del poliiminoalano.

d) Poniendo en contacto un poliiminoalano no clorado con Cl_2AlNHR :

387782

19



Con una tal cloración, el cloro se dirige solamente a los terminales del polímero, pero los resultados en la polimerización del isopreno no cambian con respecto a un poliiminoalano con disposición estadística del cloro preparado según el procedimiento a).

Es evidente que la reacción preferida es la primera, ya que en ella se obtiene una considerable economía en LiH (o NaH), que es un compuesto caro.

Más particularmente la preparación del compuesto de aluminio utilizado como catalizador según la presente invención, se lleva a cabo a partir de LiH (o NaH) y AlCl_3 y una amina primaria, midiendo la cantidad de LiH (o NaH) de forma que se consigan adecuados valores de la relación Cl/Al.

El compuesto de aluminio según la presente invención se caracteriza, como se ha dicho más arriba, por la presencia de cloro que substituye parcialmente a los átomos de hidrógeno enlazados al aluminio; bajo un particular aspecto es preferible que la relación Cl/Al esté comprendida entre 0,02 y 0,6 expresada como relación de átomos-gramo.

Cuando se utilizan compuestos de aluminio en los que dicha relación es menor que 0,02, las ventajas mencionadas más arriba dejan de ser obtenidas; para valores mayores (es decir mayores de 0,6) la cantidad de catalizador que



debe utilizarse aumenta a rendimiento constante.

Los compuestos de aluminio utilizables como catalizadores, es decir, los poliiminoalanos que contienen cloro, son solublés en disolventes hidrocarburos.

5 Sin entrar en el mecanismo de la reacción de dichos compuestos, resulta muy sorprendente e inesperado que tengan una actividad, originada por la presencia de cloro, mayor que la de los catalizadores de la misma clase que no tienen cloro. Por consiguiente, los compuestos de aluminio según
10 la presente invención muestran tanto inesperadas ventajas con respecto a los de la misma clase que no tienen cloro anteriormente citados en el procedimiento de polimerización, como también las ventajas de una estabilidad mayor que la de los compuestos alquil alumínicos.

15 Se describe como ejemplo la polimerización del isopreno, la cual se lleva a cabo tanto por medio del catalizador según la presente solicitud como por medio de un catalizador sustancialmente sin cloro.

Obviamente la invención no debe entenderse en absoluto
20 como limitada al ejemplo descrito; pueden realizarse todos los cambios posibles por los expertos en la materia sin salirse del campo de la invención.

La utilización de los sistemas catalizadores mencionados permite particularmente obtener elevadas cantidades de 1,4 cis
25 poliisopreno a partir del isopreno.

Además, trabajando en condiciones adecuadas, es posible obtener 1,4 cis poliisopreno, que puede alcanzar valores

387782



de viscosidad Mooney superiores a 50 y valores de viscosidad intrínseca superiores a 5.

Dicho poliisopreno muestra propiedades mecánicas muy altas de los productos vulcanizados. El compuesto de metal de transición que forma el sistema catalizador con el polímero imínico, puede ser seleccionado entre el tetracloruro, tetrayoduro y tetrabromuro de titanio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de zirconio, cloruro de cobalto, acetilacetonato de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de níquel y similares.

Si se desea obtener 1,4 cis poliisopreno, es necesario que la relación entre los átomos-gramo del derivado del poliiminoalano de aluminio y los átomos-gramo del metal de transición esté comprendida entre 1,01 y 5.

La reacción puede llevarse a cabo, tal y como se ha dicho, en presencia de disolventes hidrocarburos inertes tales como hidrocarburos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y sus mezclas. El sistema catalizador de la presente invención puede ser previamente obtenido por reacción del polímero imínico de aluminio con el compuesto del metal de transición, o bien puede ser obtenido "in situ" por la reacción de los dos componentes del sistema catalizador en presencia del monómero polimerizable.

Los monómeros ventajosamente utilizables son los dienos conjugados que tengan hasta 12 átomos de carbono en su molécula: entre ellos es posible citar por ejemplo el butadieno, el isopreno, el 1,3 pentadieno, y el 1,3



hexadieno, el dimetil-butadieno, el fenil-butadieno y similares.

La reacción puede realizarse a temperaturas que oscilan entre -50 y 100°C y a presiones comprendidas entre la atmosférica y 50 atmósferas.

La invención se ilustra seguidamente con los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

En un vaso de reacción de 5 litros, provisto de una envolvente de refrigeración, dos embudos de goteo y un agitador mantenido a una velocidad de 70 revoluciones por minuto, fueron introducidos 2.050 cc de n-hexano anhidro; luego se adicionaron 28,3 milimoles de TiCl_4 , 38,5 milimoles de poli (N-isopropiliminoalano) sin cloro (el análisis de la solución de hexano del poliiminoalano mostró $\text{Al}=5,17$ g/100 cc; $\text{N}=2,71$ g/100 cc; hidrógeno activo = 41,36 cc/cc, de los que $\text{N}/\text{Al} = 1$ y $\text{H}/\text{Al} = 0,95$), y 900 cc de isopreno.

Por tanto, el catalizador total representó el 1,5 % en peso con respecto al monómero y la cantidad de isopreno era el 30 % en peso con respecto a la mezcla monómero-disolvente.

El reactor fue mantenido a 30°C durante todo el tiempo de la reacción.

Por medio de un sifón y bajo presión de nitrógeno, fueron sacadas pruebas de la mezcla de reacción, a intervalos de tiempo. Estas pruebas fueron pesadas, secadas, y el polímero remanente fue mantenido en vacío a peso constante. La total conversión fue calculada por el peso del polímero

387782

19



extraído. Al final del ensayo la totalidad de la mezcla de reacción remanente fue vertida en alcohol metílico y el polímero coagulado fue secado en una estufa a 40°C y en vacío.

- 5 Una porción de dicho polímero fue purificada disolviéndola en benceno y reprecipitándola seguidamente por adición de alcohol metílico. Finalmente fueron determinadas la viscosidad Mooney y la cantidad de 1,4 cis.

Resultados:

10	Rendimiento % de polímero sólido	Tiempo en horas
	37,5	1
	46	2
	50,6	3
	62	6

- 15 I.R. análisis: cantidad 1,4 cis = 96 %;
1,4 trans = 0 %; (3,4) = 4 %;
Insaturación total = 98 %.
Viscosidad Mooney = 25.

Ejemplo 2

- 20 Operando según el ejemplo 1 fue polimerizado isopreno por medio de un catalizador constituido por poliiminoalano clorado y $TiCl_4$.

a) Preparación del catalizador

El catalizador utilizado fue obtenido del modo siguiente:

- 25 Fueron añadidos 675 g de $AlCl_3$ en éter etílico a 104 g de LiH en suspensión en un litro de éter anhidro y sin aire. Al final de la adición, se calentó el conjunto hasta la



ebullición durante alrededor de 6 horas, se enfrió seguidamente hasta la temperatura ambiente y se le añadieron luego 1,4 litros de una solución de hexano de isopropilamina (3,29 M).

5 Al finalizar la edición se calentó a 40°C durante 20 horas, concentrándose después por destilación y siendo reemplazado el éter etílico por el hexano.

Del análisis resultó: Al = 4,53 g/100 cc;
 H activo = 39,4 N cc/cc; N = 2,23 g/100 cc; Cl = 2,34 g/100 cc,
 10 a lo que correspondieron las siguientes relaciones de átomos-gramo: N/Al = 0,95; H activo/Al = 1,05; Cl/Al = 0,39.

b) la receta de polimerización fue la siguiente:

	n-hexano anhidro	2050 cc
	TiCl ₄	10,7 m.moles
15	poliiminoalano	18,2 m.moles
	isopreno	500 cc
	temperatura de polimerización	30°C

Como es posible observar, la cantidad de catalizador de este ejemplo fue menor que en el precedente (1 % en peso con respecto al monómero) y la polimerización se llevó a cabo en una solución más diluida (20 % en peso del monómero con respecto a la mezcla monómero + disolvente).

Resultados:

	Rendimiento % de polímero sólido	Tiempo en horas
25	48	1
	62	2
	68	3

387782

19



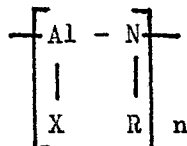
I.R. análisis: 1,4 cis 96,5 %; 1,4 trans = 0 %; (3,4) = 2,5 %;
insaturación total = 97 %; viscosidad Mooney = 70.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
5 así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar
que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.
También se hace constar que esta invención corresponde a la
descrita en la Solicitud de Patente Nº 19.652. A/70, depositada
10 en Italia en 22 de Enero de 1970, cuya prioridad se reivindica
de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo
lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención,
por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes
reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento de polimerización estereoespecífica
de dienos conjugados en un medio de reacción hidrocarbonado
en presencia de un sistema catalizador, caracterizado porque
el sistema catalizador se constituye por un compuesto de un
metal de transición de los grupos IV a VIII del sistema
20 periódico de los elementos unido a compuestos de aluminio
del tipo poliimínico que contengan en su molécula las
siguientes unidades repetidas:

25



en donde R es un radical hidrocarburo seleccionado entre los
radicales alquilo, arilo o cicloalquilo y X puede ser hidró-



geno o un halógeno, siendo en cualquier caso el número de átomos del halógeno menor que n y estando constituido el resto hasta n por átomos de hidrógeno, seleccionándose el valor de n entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 12.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el átomo de halógeno es cloro.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la relación de átomos-gramo Cl/Al del compuesto del polímero aluminico oscila entre 0.02 y 0.6.

10 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo aromático, alifático, cicloalifático o de una mezcla de dichos disolventes.

15 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a una temperatura que oscila desde -50 a $+100^{\circ}\text{C}$ y a una presión comprendida entre 1 y 50 atmósferas.

20 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero polimerizable se escoge entre butadieno, isopreno, 1,3 pentadieno, 1,3 hexadieno, dimetilbutadieno, y fenilbutadieno.

25 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la polimerización del isopreno a 1,4 cis poliisopreno, caracterizado porque la relación entre los átomos-gramo de aluminio y los átomos-gramo del

387782

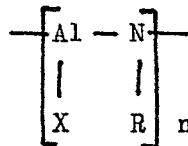
19



metal de transición del sistema catalizador está comprendida entre 1.01 y 5.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque para la producción del poliisopreno se opera mediante sistemas catalizadores constituidos por un compuesto de un metal de transición y un compuesto aluminico del tipo poliimínico, de fórmula general

10



en donde R es un radical hidrocarburo seleccionado entre radicales alquilo, arilo y cicloalquilo, X puede ser hidrógeno o un halógeno, siendo en cualquier caso el número de átomos del halógeno menor que n y estando constituido el resto hasta n por átomos de hidrógeno, escogiéndose el valor de n entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 12; oscilando la relación entre átomos-gramo del aluminio y átomos-gramo del metal de transición del sistema catalizador desde 1.0 a 5, y oscilando la relación de átomos-gramo Cl/Al entre 0.2 y 0.6, y operando en presencia de un disolvente hidrocarburo.

9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la polimerización estereoespecífica de dienos conjugados que tengan al menos cuatro átomos de carbono, caracterizado porque el sistema catalizador se constituye por un compuesto de un metal de transición de los grupos IV a VIII del sistema periódico de los elementos

387782



unido a compuestos de aluminio en los que el compuesto de aluminio es un compuesto polimérico del tipo poliimínico que contiene varias de las siguientes unidades repetidas



en donde R es un radical hidrocarburo seleccionado entre radicales alquilo, arilo y cicloalquilo, X puede ser hidrógeno o un halógeno, siendo en cualquier caso el número de átomos del halógeno menor que n y estando constituido el resto hasta n por átomos de hidrógeno, y siendo escogido el valor de n entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 12.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el átomo de halógeno es cloro.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado porque la relación de átomos-gramo Cl/Al oscila entre 0.02 y 0.6.

12^a.- PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE DIENOS CONJUGADOS EN UN MEDIO DE REACCION HIDROCARBONADO EN PRESENCIA DE UN SISTEMA CATALIZADOR, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diecisiete hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 19 de Enero de 1971.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

~~GOMEZ-ACEBO Y MODESTO~~
Firmado: W. Stöckel, Stöcker

DIAGRAMAS

FIG. 1

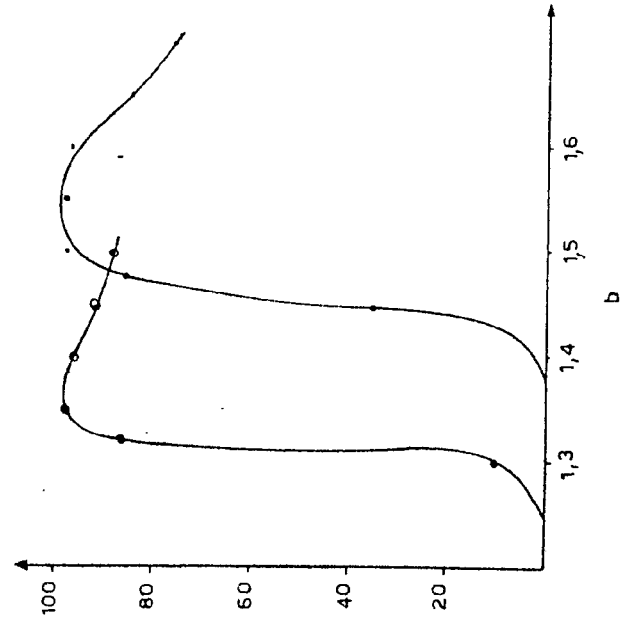
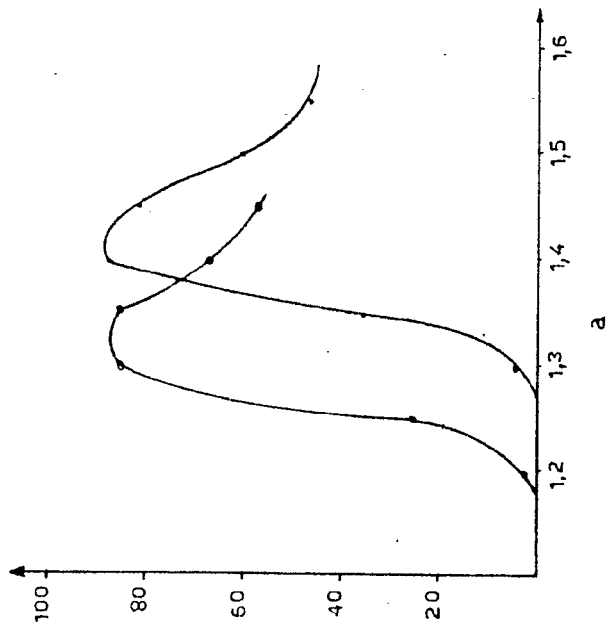
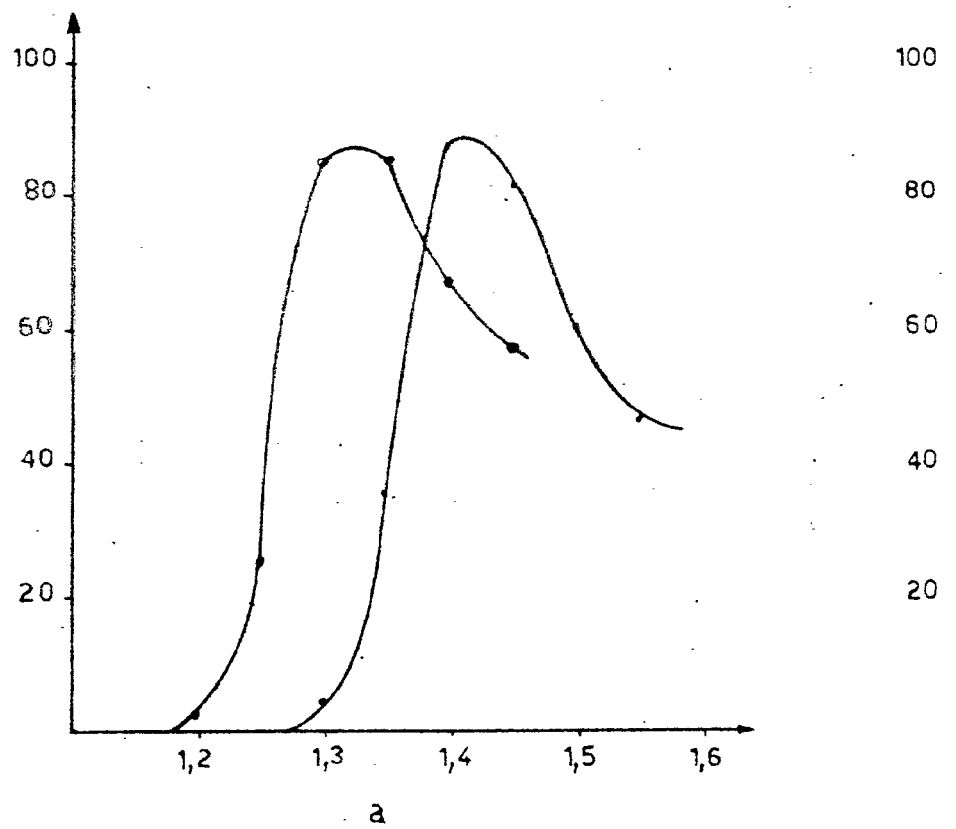
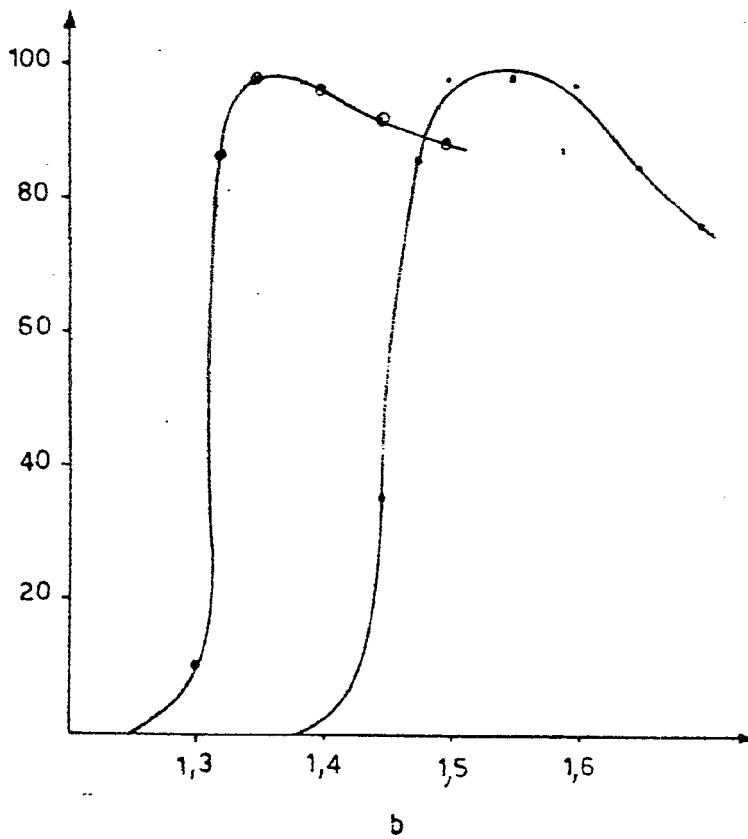


FIG. 1



DIAGRAMAS

FIG. 1



BARCELONA, 19 de Enero de 1971
SNAM PROGETTI S.p.A.

P.P. ~~COMENZ ACEROS Y MODEY~~

~~P.P. Firmado: W. Sándeli Storer~~