

22 01 1972



P.- 52.697

K23 SPA
RSPH/122

409956

409956

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHA
PPIJ N.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Ho-
landa.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIME
RO A PARTIR DE UN HIDROCARBURO DIENICO CONJUGADO"
(Clase Internacional C08d)

F.C. 21-2-75

Int. Cl.: C08F

16.12.72

409956



La invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero a partir de un hidrocarburo diénico conjugado, junto o no con un hidrocarburo vinyl-aromático, por la polimerización del monómero de partida en presencia de un disolvente líquido para el polímero deseado utilizando un sistema catalizador constituido por un compuesto de hidrocarbilo-litio (a) y un compuesto de trihidrocarbilo-boro (b) que es completamente soluble en el disolvente en la concentración aplicada a la temperatura de polimerización, y un hidrocarburo diénico conjugado o un hidrocarburo vinyl-aromático similar al monómero de partida o diferente del mismo, en cuyo procedimiento la proporción de la concentración de boro $[B(f)]$ en át. g./litro a la concentración de litio $[Li(f)]$ en át.g./litro es mayor que 0,01 y menor que 1,00, representando el término $[B(f)]$ la concentración de boro en la mezcla de reacción al final de la polimerización, y representando el término $[Li(f)]$ la concentración total de litio en la mezcla de reacción al final de la polimerización pero reducida por la concentración mínima de litio que es necesaria en el medio de reacción en ausencia de un compuesto de boro para iniciar la polimerización.

La memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. Núm. 3.278.508 describe un procedimiento para la preparación de homopolímeros de dienos conjugados, tales

16.12.72

409956

22 D



como por ejemplo butadieno y en particular isopreno, o de copolímeros de dos o más dienos conjugados, o de uno o más dienos conjugados con, entre otros compuestos, hidrocarburos vinil-aromáticos. En este procedimiento, que se lleva a cabo preferiblemente en un hidrocarburo líquido como disolvente, en adición a un compuesto de organo-litio como iniciador, se aplica como coadyuvante otro compuesto metálico descrito con mayor detalle. Este coadyuvante sirve para reducir la viscosidad inherente de los polímeros, sin alterar considerablemente la estructura del polímero.

Como compuestos de organo-litio se mencionan compuestos de hidrocarbilo-litio con uno o más átomos de litio, pero los compuestos representativos mencionados son, todos ellos, insolubles en disolventes del tipo hidrocarburo, y por lo tanto lo son también en el medio en que tiene lugar la polimerización. Entre los compuestos representativos de los compuestos metálicos a aplicar como coadyuvantes se mencionan, entre otros, cierto número de compuestos de trihidrocarbilo-boro que se disuelven francamente en los hidrocarburos, tales como por ejemplo, trietil-boro y tri-n-butil-boro. Un objeto específico es preparar polímeros fácilmente transformables que contengan un porcentaje elevado de producto de adición en cis-1,4.

De acuerdo con la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU., la cantidad de compuesto metálico apli

409956



5 cado como coadyuvante se elige generalmente de tal modo que la proporción atómica del litio contenido en el compuesto de organo-litio al metal contenido en el coadyuvante es de 1 a 100. Esto significa que, si se utiliza como coadyuvante un compuesto de trihidrocarbilo-boro, la proporción de la concentración de boro en át.g./litro en la mezcla de reacción al final de la polimerización a la concentración de litio en át.g./litro en la mezcla de reacción al final de la polimerización está comprendida entre 0,01 y 1,00.

10 Adicionalmente, se menciona que se ha intentado preparar un polímero de isopreno de contenido máximo en isómero cis-1,4 y con una viscosidad inherente que cae dentro del margen deseado seleccionando un valor relativamente alto de la proporción atómica mencionada Li/B, por ejemplo de

15 5/1 como mínimo y preferiblemente de 10/1 ó más alto. La proporción de concentración B/Li especificada anteriormente es por tanto menor aquí que 0,2, y preferiblemente menor que 0,1.

20 Los resultados del Ejemplo I de dicha memoria descriptiva de patente de los EE.UU. demuestran claramente que, si en condiciones análogas por lo demás la proporción B/Li llega a ser mayor que 0,06, no sólo disminuye la viscosidad inherente y en consecuencia el peso molecular medio, sino también el contenido en isómero cis del polímero. Así, en las condiciones experimentales descritas, el

25

16.12.72

409956



5 contenido en isómero cis depende de la concentración de boro. De entre todos los experimentos relacionados con el empleo de compuestos de boro como coadyuvantes (Ejemplos I a V), hay sólo uno en el que la proporción de concentración B/Li se ha seleccionado mayor que 0,2, a saber, en el experimento 1 del Ejemplo I, experimento que se realizó con una proporción B/Li de 0,3.

10 El iniciador utilizado en estos experimentos fué litio-metil-naftaleno o litio-dihidroantraceno, compuestos que (como ya se ha dicho) son ambos insolubles en el medio de polimerización aplicado y que sobre la base de los restantes datos experimentales tienen que haber contenido dos átomos de litio por molécula. Los datos experimentales dados muestran también que, en estos experimentos, la diferen-
15 cia más pequeña entre la concentración de litio y la concentración de boro ha ascendido a aproximadamente $1,2 \times 10^{-3}$ ($= 120 \times 10^{-5}$) át.g./litro (Ejemplos II y IV).

20 Se ha encontrado ahora que, utilizando un compuesto de hidrocarbilo-litio así como un compuesto de tri-hidrocarbilo-boro, es posible preparar un polímero que pueda tener una viscosidad inherente previamente seleccionada de cualquier valor deseado, mientras que, sin embargo, el contenido en isómero cis es invariablemente más alto que el contenido en isómero cis de un polímero que tenga el mismo
25 valor de viscosidad inherente, pero que se haya preparado

409956



utilizando exclusivamente un compuesto de hidrocarbilo-litio como iniciador (por consiguiente, sin el uso de un tri-hidrocarbilo-boro como coadyuvante).

5 Por tanto, la invención hace relación a la preparación de un polímero con contenido en isómero cis acrecentado sin que el peso molecular medio de tal polímero llegue a ser considerablemente más alto o más bajo mientras que, adicionalmente, este peso molecular es independiente de la cantidad del tri-hidrocarbilo-boro aplicada.

10 Además, el contenido en isómero cis es también mayor todavía que el contenido en isómero cis de un polímero que tenga la misma viscosidad inherente, pero que se haya preparado en las condiciones de los experimentos de la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. 3.278.508 descrita anteriormente en esta memoria.

15

De acuerdo con la invención, estos resultados se pueden obtener si se utiliza un compuesto de hidrocarbilo-litio que en la concentración total aplicada a la temperatura de polimerización es completamente soluble en el disolvente y si, además, se cumplen cierto número de criterios con respecto a la concentración de litio y a la concentración de boro. En la descripción de estos criterios dada más adelante en esta memoria, se utilizan las designaciones siguientes:

20

25

[B(f)], que representa la concentración de boro

16.12.72

409956



en la mezcla de reacción al final de la polimerización; como se explicará con mayor detalle en lo que sigue, durante la polimerización este boro está presente en la forma de un complejo que contiene también parte del litio, el cual se encuentra por consiguiente en forma inactiva; la proporción atómica B/Li en este complejo es 1:1;

$[Li(f)]$, que representa la concentración total de litio en la mezcla de reacción al final de la polimerización, pero reducida por la concentración mínima de litio que es necesaria en el medio de reacción en ausencia de un compuesto de boro para iniciar la polimerización; la concentración mínima mencionada aquí es la concentración de iniciación y, por tanto, corresponde a la cantidad de litio que se consume antes del comienzo de la polimerización por reacción con los contaminantes presentes en la alimentación de monómero, en cuanto que éstos reaccionan más rápidamente con el compuesto de hidrocarbilo-litio que el monómero, reacción que produce compuestos de litio que son permanentemente inactivos para la iniciación; y

$[Li(c)]$, que representa el aumento de la concentración de litio en cuanto que éste se aplica para compensar hasta un máximo de 100% de la cantidad de litio que es desactivada permanentemente durante la polimerización por reacción con los contaminantes presentes en la alimentación de monómero; esta desactivación permanente es ocasionada

409956

22 DEC 1972



por contaminantes que reaccionan tan lentamente con el litio que esta reacción continúa todavía después de haberse iniciado la polimerización o que comienza a ocurrir sólo durante la polimerización.

5 Así, la magnitud de $[Li(c)]$ depende de la calidad de la alimentación de monómero y del porcentaje aplicado de la compensación mencionada anteriormente. El valor de $[Li(c)]$ se puede determinar como sigue:

10 Con una alimentación que no muestre indicios de perder actividad durante la polimerización, por ejemplo una alimentación de la cual se hayan eliminado los contaminantes que son responsables de la pérdida de actividad por tratamiento con sodio, se llevan a cabo varias operaciones de polimerización utilizando un compuesto de hidrocarbilo-litio, pero sin aplicación de un compuesto de boro. Cada operación se realiza a una temperatura diferente y cada polimerización de la misma operación invariablemente a la misma temperatura, pero con una concentración de litio distinta. No obstante, la concentración de litio se selecciona siempre dentro del margen que va desde $0,5 \times 10^{-5}$ a 10×10^{-5} át.g./litro (en concordancia con el criterio mencionado anteriormente en esta memoria para $[Li(f)] - [Li(c)] - [B(f)]$).

15 Así, en esta polimerización $[Li(c)]$ y la concentración de boro $[B]$ son iguales a cero, mientras que en cualquier momento la concentración de litio $[Li]$ es la concen-

409956

tración del litio activo, la cual se representará por $[Li(a)]$. Como $[Li(a)]$ permanece constante durante estas polimerizaciones, el valor final de $[Li(a)]$ representado por $[Li(a)(f)]$ es igual a $[Li(f)]$.

5 En todas y cada una de las polimerizaciones mencionadas, los cambios en la concentración de monómero en la fase líquida con el tiempo se comprueban mediante cromatografía gas-líquido (CGL) de la fase gaseosa o mediante determinaciones de sólidos. Si $[M]_{t_1}$ y $[M]_{t_2}$ representan las concentraciones de monómero en la fase líquida en 10 el tiempo t_1 y en el tiempo t_2 , respectivamente (a partir del tiempo en que se inicia la polimerización), se puede calcular la constante de velocidad de polimerización k mediante la fórmula:

15

$$\ln ([M]_{t_1} : [M]_{t_2}) = k(t_2 - t_1).$$

El valor k así calculado se incorpora ahora a un gráfico en el que estos valores correspondientes a cada una 20 de las temperaturas de polimerización aplicadas se representan contra las concentraciones de litio aplicadas, las cuales pueden consiguientemente -según se desee- designarse por $[Li(a)]$ ó por $[Li(f)]$.

25 Como en el procedimiento de acuerdo con la invención la proporción atómica B/Li en el complejo mencionado

409956



anteriormente en esta memoria es 1:1, este gráfico se aplica también a polimerizaciones de acuerdo con la invención, con tal que las mismas se lleven a cabo con las alimentaciones arriba mencionadas y que para la concentración de litio se lea $[Li] - [B]$ - ó $[Li(f)] - [B(f)]$.

En los experimentos que se llevan a cabo utilizando tri-hidrocarbilo-boro de acuerdo con la invención y en los que las alimentaciones son causa con frecuencia, en mayor o menor extensión, de la pérdida de actividad del polímero activo, parte del litio (como se ha mencionado antes) se encuentra en una forma complejada y es por consiguiente inactiva. Así, en este caso $[Li(a)]$ no es igual a $[Li]$ y, por regla general, tampoco es igual a $([Li] - [B])$. La magnitud de la diferencia entre $[Li(a)]$ y $([Li] - [B])$ depende de la calidad de la alimentación. Ahora bien, en estas polimerizaciones la concentración de monómero en la fase líquida se determina regularmente, por ejemplo una vez cada 5 a 10 minutos, de acuerdo con uno de los métodos mencionados anteriormente, y a partir de ésta se calcula de nuevo el valor correspondiente para k con la fórmula indicada anteriormente en esta memoria. Tan pronto como se ha calculado un valor para k, en el gráfico arriba mencionado se puede leer la concentración correspondiente de litio activo no complejado, es decir $[Li(a)]$, así como su diferencia con el valor $[Li(a)]$ deseado (que está en ar

409956

22 DIC 1972

monía con el valor de k deseado).

Así pues, esta diferencia representa la pérdida de litio activo que ha ocurrido durante la polimerización después de un cierto período de polimerización como resultado de reacción con contaminantes que reaccionan lentamente. A partir de esta pérdida se puede calcular la cantidad adicional de hidrocarbilo-litio que ha de añadirse en dicho momento como compensación. Por regla general, esta cantidad se elegirá en todas las ocasiones en tal nivel que haga que el valor de $[Li(a)]$ aumente por encima del valor deseado, mientras que no se añadirá una nueva cantidad adicional antes que el valor de $[Li(a)]$ haya descendido por debajo del deseado. De esta manera se puede hacer que $[Li(a)]$ fluctúe entre valores que están comprendidos, por ejemplo, entre 85% por encima y 85% por debajo del valor deseado, no siendo preciso que para cada adición $[Li(a)]$ aumente o disminuya en la misma cuantía. Es preferible, sin embargo, elegir estos aumentos y disminuciones más pequeños, efectuarlos lo más rápidamente que sea posible unos a continuación de otros, y hacer que los aumentos y disminuciones difieran lo menos posible. La suma de las cantidades adicionales de iniciador así añadidas, siempre que aquéllas no excedan de una compensación de 100%, es ahora, por definición, igual al valor de $[Li(c)]$.

Por lo demás, por el término " $[Li(a)]$ alcanzado"

409956

22



5 se entiende aquella concentración de litio activo que, en un sistema sin boro, conduciría a la misma velocidad media de polimerización. El valor final $[Li(a)]$ alcanzado, que se denominará " $[Li(a)(f)]$ alcanzado", puede entonces determinarse después mediante el valor medio de los valores k calculados a partir de las concentraciones de monómero.

10 El porcentaje de compensación alcanzado al final de la polimerización es igual a $100 \times ([Li(a)(f)]$ alcanzado: $[Li(a)]$ deseado), con tal que $[Li(c)]$ sea mayor de cero (naturalmente, para $[Li(c)] = 0$ no se aplica compensación alguna).

Los criterios de concentración que han de cumplirse en el procedimiento de acuerdo con la invención son:

15 $[Li(f)] - [Li(c)]$ tiene que estar comprendido entre 10^{-5} y 10^{-1} át.g./litro, preferiblemente entre 10^{-5} y 10^{-2} át.g./litro;

20 $[Li(f)] - [Li(c)] - [B(f)]$ ha de tener un valor comprendido entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 10×10^{-5} , y preferiblemente estará comprendido entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 5×10^{-5} át.g./litro; y

$[B(f)] : ([Li(f)] - [Li(c)])$ tiene que ser mayor que 0,5, preferiblemente mayor que 0,8.

25 Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero a partir de

409956



un hidrocarburo diénico conjugado, junto o no con un hidrocarburo vinil-aromático, por la polimerización del monómero de partida, en presencia de un disolvente líquido para el polímero deseado, utilizando un sistema catalizador constituido por un compuesto de hidrocarbilo-litio (a) y un compuesto de tri-hidrocarbilo-boro (b) que es completamente soluble en el disolvente en la concentración aplicada a la temperatura de polimerización, y un hidrocarburo diénico conjugado o un hidrocarburo vinil-aromático similar al monómero de partida o diferente del mismo, en cuyo procedimiento la proporción de la concentración de boro $[B(f)]$ en át.g./litro a la concentración de litio $[Li(f)]$ en át.g./litro es mayor que 0,01 y menor que 1,00, representando el término $[B(f)]$ la concentración de boro en la mezcla de reacción al final de la polimerización, y representando el término $[Li(f)]$ la concentración total de litio en la mezcla de reacción al final de la polimerización pero reducida por la concentración mínima de litio que es necesaria en el medio de reacción en ausencia de un compuesto de boro para iniciar la polimerización, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que

(1) el componente (a) es completamente soluble en el disolvente en la concentración total aplicada a la temperatura de polimerización, y

(2) la diferencia $[Li(f)] - [Li(c)]$ está comprendida entre

409956

22 Dic 1972

10^{-5} y 10^{-1} át.g./litro, la diferencia $[Li(f)] - [Li(c)] - [B(f)]$ tiene un valor comprendido entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 10×10^{-5} y 10×10^{-5} át.g./litro, y

5 la proporción $[B(f)] : ([Li(f)] - [Li(c)])$ es mayor que 0,5, donde los términos $[Li(f)]$ y $[B(f)]$ tienen los significados que se han indicado arriba y el término $[Li(c)]$ representa el aumento de la concentración de litio, en cuanto que se aplica éste para compensar hasta un máximo del 100% de la cantidad de litio que es desactivada permanentemente durante la polimerización como resultado de reacción con los contaminantes presentes en la alimentación.

10 La polimerización se inicia preferiblemente poniendo primeramente en contacto el monómero o al menos uno de los monómeros con una cantidad de componente (b) y añadiendo seguidamente una cantidad de componente (a) que es mayor que la cantidad que es equivalente a la cantidad de componente (b). La aplicación de cantidades equivalentes de los componentes (a) y (b) significa que el número de átomos de litio presentes en la cantidad de componente (a) es igual al número de átomos de boro presentes en la cantidad de componente (b). Es posible también invertir la secuencia en la que se añaden los componentes (a) y (b), esto es, poner primeramente en contacto el monómero con el componente (a) y añadir después de ello el componente (b), pero en

409956



tal caso será necesario aplicar una temperatura baja para impedir que el monómero se polimerice sustancialmente ya antes de la adición del componente (b). Por regla general, la diferencia de concentración $[a] - [b]$ corresponderá a una concentración de litio comprendida entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 10×10^{-5} át.g./litro aumentada en la concentración inicial.

Otro método de partida que se puede llevar a cabo con mayor rapidez y que se prefiere por tanto todavía más, es aquél por el cual el monómero o los monómeros se pone(n) en contacto con una mezcla que se ha preparado por separado previamente en primer lugar, en presencia de un disolvente líquido, haciendo que una cantidad de componente (a) reaccione con un dieno conjugado y/o un hidrocarburo vinil-aromático y añadiendo subsiguientemente una cantidad de componente (b) que sea como máximo equivalente a la cantidad de componente (a). Si la cantidad de componente (b) es igual a la cantidad equivalente mencionada, el monómero o los monómeros tienen que ponerse también en contacto con una cantidad adicional de componente (a). Por regla general, esta cantidad adicional de componente (a) corresponderá también, en este caso, a una concentración de litio comprendida entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 10×10^{-5} át.g./litro, aumentada en la concentración de iniciación con respecto a la cantidad equivalente, y la diferencia $[a] -$

409956

22 DEC 1972

[b] corresponderá usualmente también a una concentración de litio comprendida en el intervalo que va desde $0,5 \times 10^{-5}$ a 10×10^{-5} át.g./litro aumentada en la concentración de iniciación, después de lo cual, naturalmente, no será necesario añadir cantidad adicional alguna de componente (a).

En la preparación realizada con anterioridad, de las mezclas descritas anteriormente en esta memoria, la primera reacción que tiene lugar entre el dieno conjugado y/o el hidrocarburo vinil-aromático con el compuesto (a) se efectúa preferiblemente aplicando, por cada mol de compuesto (a), al menos un mol de dieno y/o vinil-aromático y una conversión de hidrocarburo de al menos 95%. Por regla general, esta conversión ascenderá a 100%, y el dieno conjugado o el vinil-aromático, o una mezcla de los mismos que toma parte en la reacción se convertirá en un polímero activo con un peso molecular medio bajo.

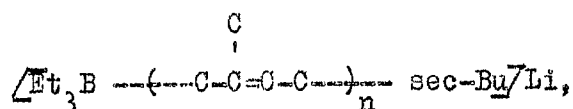
Por adición de componente (b), este polímero activo es complejado seguidamente en su totalidad o parcialmente para dar un compuesto que contiene boro y litio en la proporción atómica 1:1, el cual es, como resultado, inactivo con respecto a la polimerización. Si, por ejemplo, el compuesto (a) es sec-butil-litio (sec-BuLi), el compuesto (b) trietil-boro (BEt_3) y el hidrocarburo que participa en la reacción isopreno, el complejo así formado

409956



1972

de antemano se puede representar por la fórmula



5

en la cual n es al menos 1.

Se supone que un tal complejo se forma también antes de que se inicie la polimerización, a no ser que en este procedimiento se aplique una muestra que haya sido pre-
10 parada de antemano separadamente a partir de BEt_3 , isopreno y sec-BuLi . La formación del complejo ocurrirá luego probablemente, tan pronto como el BEt_3 , en presencia de una alimentación de isopreno, se ponga en contacto con el sec-BuLi .

15 La polimerización comienza cuando, además de sec-BuLi complejado, está presente también sec-BuLi activo no complejado (libre). Durante la polimerización, tiene lugar un intercambio del grupo

20 $\overset{\text{C}}{\text{---C=C---}} \text{---} \text{sec-Bu}$ con las cadenas del polímero activo, las cuales se unen a los átomos de litio que se originan a partir del sec-BuLi libre, es decir del sec-BuLi que se ha aplicado en exceso con respecto a la cantidad requerida para la formación del complejo y que no ha
25 resultado inactivado debido a la acción de contaminantes.

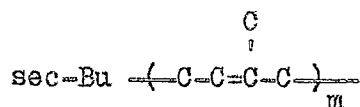
16.12.72

409956

22 D



Estas cadenas de polímero se pueden representar por la fórmula

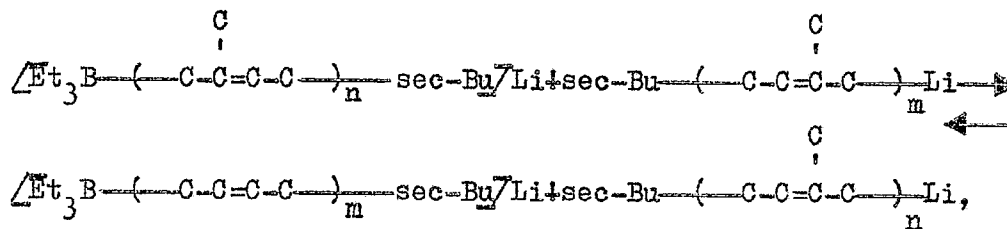


5

en la cual m es también al menos 1.

Se puede suponer por tanto, que la reacción de intercambio tiene lugar de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

10



15

en el cual las dos cadenas $\text{sec-Bu} - \left(\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C} \right)_n$ y $\text{sec-Bu} - \left(\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C} \right)_m$ pueden crecer, pero sólo alternativamente y

20

en momentos en que aquéllas se encuentran en estado no complejoado. Si se reemplaza el isopreno por butadieno o estireno, por ejemplo, o por una mezcla de dos o más de los monómeros mencionados, tendrán lugar reacciones semejantes.

En el caso del estireno, por ejemplo, ha de leerse $\left(\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}} \right)_n$

en lugar de $\left(\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C} \right)_n$.

25

Con objeto de obtener en la polimerización real productos finales con una distribución de pesos molecula-

409956

22



res ensanchada, debe recomendarse que, después que en esta polimerización se haya alcanzado una conversión de monómero de al menos 10% y preferiblemente una conversión comprendida entre 20 y 80%, la concentración de boro y la concentración de litio se aumenten una o varias veces. Estos aumentos se efectúan entonces, bien sea por una o más adiciones de componente (b) y de componente (a), en cuyo caso cada adición de componente (b) va seguida por la adición de una cantidad equivalente o sustancialmente equivalente de componente (a), o bien por una o más adiciones de una mezcla que haya sido preparada por separado de antemano de una de las maneras descritas anteriormente en esta memoria, y en cuyo caso se prefiere una preparación en que se utilice una cantidad de componente (b) que sea equivalente o sustancialmente equivalente a la cantidad de componente (a) aplicada. Por "cantidad sustancialmente equivalente" se entiende la cantidad equivalente $\pm 20\%$ en moles.

En lo que antecede, se entenderá también que un aumento en la concentración de boro incluye el aumento de una concentración 0 a un valor mayor. Esta situación ocurre si la polimerización se inicia de la manera convencional en presencia del compuesto de litio pero en ausencia de un compuesto de boro, el cual no se añade hasta que se ha alcanzado una conversión de al menos 10%, aumentándose correspondientemente la concentración de litio.

409956



El aumento en las concentraciones de boro y de litio que se acaba de describir se efectuará preferiblemente una sola vez, a saber, antes que la conversión del monómero sea 60%. Tan pronto como se han efectuado estos aumentos de concentración, comienza la segunda fase de la polimerización. Por consiguiente, es posible llevar a cabo la fase 1 en presencia o en ausencia de un compuesto de boro. En la preparación de estas distribuciones bimodales, la proporción $(\overline{Li(f)} - \overline{Li(c)}) : (\overline{Li(f^1)} - \overline{Li(c^1)})$ se seleccionará entre 1 y 100, y preferiblemente entre 55 y 50. En esta relación, (f^1) y (c^1) denotan que las concentraciones en cuestión hacen relación únicamente al período anterior al aumento de concentración, es to es, a la etapa 1. Por lo demás, dichos símbolos tienen el mismo significado que (f) y (c) . Siempre que el término $\overline{Li(a)(f^1)}$ aparece en esta realización, dicho término significa la concentración de litio activo al final de la etapa 1.

La distribución de pesos moleculares se puede ensanchar también mezclando un polímero obtenido por polimerización del monómero de partida de acuerdo con la invención, es decir haciendo uso de un sistema catalizador que contenga además de un compuesto de litio un compuesto de boro, con un polímero obtenido por polimerización del mismo monómero de la manera convencional, o sea sin hacer uso

409956



de un compuesto de boro en condiciones semejantes por lo demás.

5 Otra manera de alcanzar una mejora de la distribución de pesos moleculares, o una mejora adicional de la misma, consiste en añadir durante la polimerización propia-
mente dicha, después de haberse alcanzado una conversión de monómero de al menos 75%, un agente de copulación al sistema de polimerización. La reacción de copulación sub-
siguiente da como resultado, adicionalmente, un mejoramien-
10 to del flujo en frío. Agentes de copulación muy adecuados son, por ejemplo, ésteres neutros bivalentes o polivalentes de ácidos carboxílicos dibásicos o polibásicos, tales como adipato de dietilo.

15 Los disolventes líquidos aplicados en el procedimiento de acuerdo con la invención pertenecen principalmente a la categoría de los hidrocarburos, con inclusión de mezclas de los mismos. Como representativos de entre ellos se pueden mencionar benceno, tolueno, ciclohexano, metil-
ciclohexano, xileno, n-butano, n-hexano, n-pentano, n-hepta-
20 no, isooctano, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-2-buteno, o mezclas de dos o más de estos compuestos.

25 Como dienos conjugados se consideran preferiblemente 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno (= piperileno), mientras que los representantes más preferidos de los



409956

hidrocarburos vinil-aromáticos son estireno, alfa-metil-estireno, p-terc-butyl-estireno, y divinil-benceno.

Compuestos de hidrocarbilo-litio adecuados son, por ejemplo, n-butyl-litio, sec-butyl-litio, terc-butyl-litio y n-octyl-litio.

Ejemplos de compuestos de tri-hidrocarbilo-boro a aplicar son trietil-boro, tri-n-butyl-boro y trifenil-boro, de los cuales debería preferirse el trietil-boro.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo también de manera continua, dándose entonces preferencia al uso de la mezcla preparada separadamente del componente (a) y el monómero que se ha descrito anteriormente en esta memoria, a cuya mezcla se ha añadido una cantidad de componente (b) que es equivalente a la cantidad de componente (a) aplicada a esta mezcla.

EJEMPLO I

Se llevó a cabo un cierto número de experimentos en un autoclave con una capacidad de 25 litros que se llenó con 15 litros de una alimentación sometida a su propia presión de vapor, constituida por una solución al 20% en peso de isopreno en una mezcla de alcanos y alquenos con 5 átomos de carbono. Después que el contenido del autoclave se hubo llevado a la temperatura de polimerización, se

409956

22 DIC



añadió cierta cantidad de una solución 0,1 molar de trie
til-boro en isooctano. Seguidamente, se añadió una solución
también 0,1 molar de sec-butil-litio en isooctano, en por-
ciones que ascendían a sólo 1/20 de la cantidad de BEt_3
añadida. Se continuó la última forma de adición (valora-
ción) hasta que pudo observarse un aumento de temperatura
de algunas décimas de $^{\circ}\text{C}$. En este momento, se añadió una
pequeña cantidad adicional de la solución de sec-butil-li-
tio, como resultado de lo cual se inició la polimeriza-
ción. Durante la polimerización, la concentración de monó-
mero en la fase líquida se determinó por cromatografía
gas-líquido de la fase gaseosa a intervalos de aproximada-
mente 10 minutos. Tan pronto como la constante de veloci-
dad de polimerización calculada a partir de aquélla acusó
una disminución, se determinó la pérdida de litio activo
a compensar, como se ha descrito anteriormente. La compen-
sación se efectuó por adición, en una o en varias veces,
de una pequeña cantidad (de 0,005 a 0,01 milimol) de sec-bu-
til-litio. La polimerización se terminó por adición de una
cantidad de metanol algo mayor que la cantidad que es equi-
valente a la cantidad total de litio todavía activo presen-
te. El polímero se elaboró por adición de 4-hidroximetil-
-2,6-di-terc-butilfenol como antioxidante, arrastre con
vapor de agua, y secado.

25

En la tabla A se ha recopilado: la concentración

16.12.72

409956



de boro al final de la polimerización, $\overline{B(f)}$ (esta concentración es prácticamente igual a la concentración de boro en el momento de la adición); la concentración de litio al final de la polimerización, $\overline{Li(f)}$, concentración que se ha corregido por la concentración en la alimentación en el momento de la iniciación determinada por separado; el aumento de la concentración de litio aplicado durante la polimerización, $\overline{Li(c)}$, y que sirve para compensar las reducciones en la velocidad de polimerización; el valor de $\overline{Li(a)}$ deseado y el valor de $\overline{Li(a)(f)}$ alcanzado; el porcentaje de compensación alcanzado; la diferencia $\overline{Li(f)} - \overline{Li(c)}$; la diferencia $\overline{Li(f)} - \overline{Li(c)} - \overline{B(f)}$; la proporción $\overline{B(f)} : (\overline{Li(f)} - \overline{Li(c)})$, la temperatura de polimerización, el tiempo de polimerización, la conversión de monómero, así como el valor LVN (en tolueno a 25°C), el contenido en isómero cis y el contenido en isómero trans del polímero resultante. Los contenidos en isómero cis y los contenidos en isómero trans se determinaron por medio de resonancia magnética nuclear (RMN).

Como en los Ejemplos de la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. Núm. 3.278.508 mencionan contenidos en isómero cis basados en determinaciones por análisis infrarrojo, de tal modo que faltan los contenidos en isómero trans, los contenidos en isómero cis no pueden compararse con los valores RMN que se dan en los Ejemplos pre

409956

22



sentos.

Los experimentos núms. 1 a 13 se han llevado a cabo de acuerdo con la invención. De estos experimentos, los núms. 1 a 10 se han realizado en las condiciones preferidas. Los experimentos 14 a 18, cuyos datos se han incluido en la Tabla A para comparación, no se llevaron a cabo de acuerdo con la invención. En los experimentos 14 a 16 se aplicaron ambos compuestos, BEt_3 y sec-butil-litio, pero la diferencia $\langle \text{Li(f)} \rangle - \langle \text{Li(c)} \rangle - \langle \text{B(f)} \rangle$ era mayor que 10×10^{-5} , mientras que adicionalmente, en el experimento 15 la proporción $\langle \text{B(f)} \rangle : (\langle \text{Li(f)} \rangle - \langle \text{Li(c)} \rangle)$ era menor que 0,5. Los experimentos 17 y 18 se llevaron a cabo con sec-butil-litio pero sin BEt_3 . En los experimentos 10 y 12 a 18 la temperatura de polimerización fué menor que en los otros experimentos (40°C en lugar de 60°C); esto fué necesario debido a los valores más altos de $\langle \text{Li(a)} \rangle$ y $\langle \text{Li(a)(f)} \rangle$.

Véase la Tabla A.

En la Tabla B se ha hecho una comparación entre los contenidos en isómero cis encontrados por RMN, hallados en los experimentos 1 a 10, y los contenidos en isómero cis encontrados por RMN de los polímeros obtenidos en los experimentos 11 a 18; la comparación hacía referencia, invariablemente, a contenidos en isómero cis de polímeros que tenían valores aproximadamente iguales de LVN y que se habían obtenido para valores aproximadamente iguales de $\langle \text{Li(f)} \rangle -$

409956



5 $\langle \text{Li(c)} \rangle$. Asimismo, los contenidos en isómero cis encontrados por RMN, hallados en los experimentos 1 a 16, se comparan con los contenidos en isómero cis encontrados por RMN de polímeros preparados sin compuesto de boro pero para el mismo valor de $\langle \text{Li(f)} \rangle - \langle \text{Li(c)} \rangle$.

Véase la Tabla B.



409956

409956

Tabla A

De acuerdo con la invención

No de acuerdo con la invención

Experimento Núm.	Preferentes					no preferentes								con BR3			sin BR3		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
$\underline{E}(f)Z$, át.g./litro x 10^5	5	5	7,5	10	15	20	30	40	40	40	4	6	12	13	8	26	0	0	
$\underline{E}(i(f)Z$, át.g./litro x 10^5	7	7	10	11	19	23	33	42	44	44	6	10	15	25	25	40	25	40	
$\underline{E}(i(c)Z$, át.g./litro x 10^5	3x $\frac{1}{2}$	2x $\frac{1}{2}$	3x $\frac{1}{2}$	0	3x1	x1	2x1	1	2x1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
$\underline{E}(i(a)Z$ desgado, át.g./litro x 10^5	1	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1	4	3	12	17	14	25	40	
$\underline{E}(i(a)(f)Z$ alcanzado, át.g./litro x 10^5	0,6	0,8	0,8	1	0,8	1	0,8	0,8	1,5	4	1	4	3	12	17	14	25	40	
Compensación alcanzada del Li desactivado permanentemente durante la polimerización, %	60	80	80	-	80	00	80	80	75	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
$\underline{E}(i(f)Z - \underline{E}(i(c)Z$, át.g./litro x 10^5	5,5	6	8,5	11	16	21	31	41	42	44	5	10	15	25	25	40	25	40	
$\underline{E}(i(f)Z - \underline{E}(i(c)Z - \underline{E}(f)Z$, át.g./litro x 10^5	0,5	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1	4	3	12	17	14	25	40	
$\underline{E}(f)Z : (\underline{E}(i(f)Z - \underline{E}(i(c)Z$	0,91	0,83	0,88	0,91	0,94	0,95	0,97	0,98	0,95	0,91	0,80	0,60	0,80	0,52	0,32	0,65	0	0	
Temperatura de polimerización, °C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	40	60	40	40	40	40	40	40	40	
Tiempo de polimerización, minutos	310	330	310	220	270	50	230	285	205	300	240	320	460	300	280	300	230	200	
Conversión de monómero, %	71	84	80	75	80	80	59	71	86	71	85	81	85	94	92	95	94	94	
IVN del polímero, dl/g	8,0	7,8	5,4	4,4	3,4	3,2	2,1	1,9	2,4	1,95	9,0	4,6	3,7	2,9	3,0	2,3	3,0	2,2	
Contenido en isómero cis del polímero por RMN, %	92	94	92	91	90	88	87	85	82	80	92	86	87	80	78	77	76	73	
Contenido en isómero trans del polímero por RMN, %	4	3	4	5	6	8	9	11	13	15	4	10	9	15	17	18	19	22	



409956

409956

Tabla B
De acuerdo con la invención

Experimento Núm.	Preferentes									No preferentes			No de acuerdo con la invención					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$\angle Ti(f) \angle - \angle Ti(o) \angle$, át.g./litro	5,5	6	8,5	11	16	21	31	41	42	44	5	10	15	25	25	40	25	40
LVN del polímero, dl/g	8,0	7,8	5,4	4,4	3,4	3,2	2,1	1,9	2,4	1,95	9,0	4,6	3,7	2,9	3,0	2,3	3,0	2,2
Contenido en isómero cis del polímero por RMN, %	92	94	92	91	90	88	87	85	82	80	92	86	87	80	78	77	76	73
Para comparación:																		
Contenido en isómero cis del polímero por RMN																		
	Experi. Núm.																	
(De acuerdo con la invención, pero en condiciones preferentes)	92	92		86	87													
	Experi. Núm.																	
(No de acuerdo con la invención, con BR ₃)						80	80							77	77	77		
	Experi. Núm.																	
(No de acuerdo con la invención, sin BR ₃)						76	76							73	73	73		
Contenido en isómero cis por RMN del polímero, preparado sin compuesto de boro, pero con el mismo valor de $\angle Ti(f) \angle - \angle Ti(o) \angle$, %																		
	86	86	84	82	80	77	75	73	73	73	86	82	80	76	76	73	76	73

409956



La Tabla B muestra: (1) que el experimento 11 era aproximadamente límite con respecto al intervalo de condiciones que se aplican preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención, y que los experimentos 12 y 13 dieron resultados algo menos favorables que los experimentos semejantes 4 y 5, respectivamente; (2) que los experimentos 14 y 15 dieron, ambos, contenidos en isómero cis que difieren aún más -en sentido negativo- de los contenidos en isómero cis de los experimentos semejantes 6 y 7, y que asimismo los resultados del experimento 16 fueron considerablemente menos favorables que los de los experimentos 8, 9 y 10; y (3) que los contenidos más bajos en isómero cis se obtuvieron en los experimentos 17 y 18, mientras que una comparación de estos valores con los contenidos en isómero cis de los experimentos 6 ó 7, o con los de los experimentos 8, 9 ó 10, respectivamente, muestra que aquí son máximas las diferencias mutuas.

Ejemplo II

20

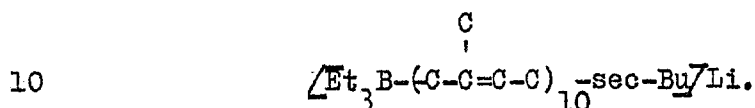
200 ml de una solución 1 molar de sec-butil-litio en isopentano se enfriaron a 0°C en atmósfera de nitrógeno en un recipiente de reacción separado. Seguidamente, se añadió poco a poco, con agitación, 1 litro de una solución 2 molar de isopreno en una mezcla de alcanos y alque-

25

409956



nos con 5 átomos de carbono. Por consiguiente, la proporción $[\text{isopreno}] : [\text{sec-BuLi}]$ era 10. Después que la totalidad del isopreno se hubo convertido en polímero activo, se añadieron 200 ml de una solución 1 molar de BEt_3 en isooctano, con agitación ininterrumpida, y la mezcla así obtenida se diluyó, nuevamente con agitación, con isooctano a un volumen de 2 litros. Cada litro de esta solución contenía 0,1 moles del complejo



Así pues, la concentración de litio y la concentración de boro en dicha solución eran, ambas, de 0,1 át.g./litro.

Se utilizó esta solución en una polimerización de isopreno realizada de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I. El autoclave mencionado en dicho ejemplo se llenó de nuevo con la alimentación que contenía 20% en peso de isopreno sometida a su propia presión de vapor, después de lo cual se añadieron a 60°C 0,40 milimoles/litro del complejo preparado separadamente de antemano. Después de valoración con una solución diluida de sec-BuLi hasta que se inició la polimerización, en la cual el consumo de sec-BuLi ascendió a 0,03 milimoles/litro, se añadió una cantidad adicional de 0,01 milimoles/litro de sec-BuLi. Durante la polimerización, se añadió además una cantidad

16.12.72

409956

22 Dic 1972

de 2 x 0,01 milimoles/litro de sec-BuLi para compensar la disminución de la constante de velocidad de polimerización. Después de un tiempo de polimerización de 240 minutos, la conversión de monómero ascendió a 75%, y se terminó la polimerización por adición de metanol. Se encontró que el polímero resultante tenía un valor LVN de 1,6 dl/g, un contenido en isómero cis de 83% por RMN y un contenido en isómero trans de 13% por RMN.

Por consiguiente, en este experimento:

$$\llbracket B(f) \rrbracket = 40 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(f) \rrbracket = (40 + 3 + 1 + 2 - 3) \times 10^{-5} = 43 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(c) \rrbracket = 2 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(f) \rrbracket - \llbracket Li(c) \rrbracket = 41 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(f) \rrbracket - \llbracket Li(c) \rrbracket - \llbracket B(f) \rrbracket = (41 - 40) \times 10^{-5} = 1 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\text{y } \llbracket B(f) \rrbracket : (\llbracket Li(f) \rrbracket - \llbracket Li(c) \rrbracket) = 40 : 41 = 0,98.$$

Además, el valor de $\llbracket Li(a)(f) \rrbracket$ alcanzado fué igual al valor $\llbracket Li(a) \rrbracket$ deseado, igual a 1×10^{-5} át.g./litro, y por consiguiente la compensación alcanzada fué 100%.

EJEMPLO III

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo I se llevó a cabo una polimerización de isopreno a 60°C uti-

22 DEC 1972

409956

lizando una concentración de BEt_3 de 0,25 milimoles/litro y una concentración final de sec-butil-litio de 0,30 milimoles/litro (después de la sustracción de la concentración en la iniciación). Durante la polimerización, se añadieron 3 x 0,01 milimoles/litro de sec-butil-litio para compensar la reducción en la velocidad de polimerización.

Así,

$$[\text{B}(f)] = 25 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}, [\text{Li}(f)] = 30 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$[\text{Li}(c)] = 3 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$[\text{Li}(f)] - [\text{Li}(c)] = 27 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$[\text{Li}(f)] - [\text{Li}(c)] - [\text{B}(f)] = 2 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}, \text{ y}$$

$$[\text{B}(f)] : ([\text{Li}(f)] - [\text{Li}(c)]) = 0,93.$$

Además, en este experimento el valor de $[\text{Li}(a)(f)]$ alcanzado fué igual al valor de $[\text{Li}(a)]$ deseado, igual a 1×10^{-5} át.g./litro y, por consiguiente, la compensación fué 100%. Se continuó la polimerización hasta que se hubo alcanzado una conversión de 78,5%. En dicho momento, el polímero activo, cuyo valor LVN ascendía entonces a 3,0 dl/g, se sometió a una reacción de copulación con adipato de dietilo. De este compuesto se añadió tal cantidad que la proporción de átomos de litio en el polímero activo a moles de adipato de dietilo fué de 4:1.

Una hora después de la adición de adipato de dietilo, se apreció que el valor LVN del polímero había aumen-



409956

tado a 4,8 dl/g. Después de la adición de metanol, el producto se elaboró por adición de 0,5% en peso (referido al polímero) de 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butil-fenol, arrastre con vapor de agua, y secado. El contenido en isómero cis por RMN fué de 86%, y el contenido en isómero trans por RMN ascendió a 10%.

EJEMPLO IV

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo I, se llevó a cabo una polimerización de isopreno a 60°C, consistiendo la diferencia en que la cantidad de BEt_3 y la cantidad de sec-butil-litio correspondiente a [Li(f)] - [Li(c)] se añadieron en dos etapas. La cantidad de BEt_3 aplicada en la primera etapa ascendió a 0,012 milimoles/litro. La valoración se llevó a cabo con cantidades de 0,005 milimoles/litro de sec-BuLi por adición, y se continuó hasta que se observó un salto de temperatura. Seguidamente se añadió una cantidad adicional de 0,006 milimoles/litro de sec-BuLi. Cuando se hubo alcanzado una conversión de monómero del 27%, se inició la etapa 2 por una segunda adición de BEt_3 , que ascendió ahora a 0,42 milimoles/litro. Esto fué seguido por una nueva valoración, primeramente con cantidades de 0,02 milimoles/litro y luego con cantidades de 0,005 milimoles/litro por adición. Una vez más, se continuó la valoración

409956



5 hasta que se observó un salto de temperatura, después de lo cual se añadió un exceso adicional de 0,01 milimol/litro de sec-BuLi. Ni durante la etapa 1, ni durante la etapa 2, se aplicó compensación alguna. Se continuó la polimerización hasta que se hubo alcanzado una conversión de monómero del 86%. En dicho momento se añadieron 0,055 milimoles/litro de adipato de dietilo para copulación con el polímero activo; 15 minutos más tarde, se añadieron 0,2 milimoles/litro de metanol. Por último, el polímero se elaboró por adición de 0,5% en peso (referido al polímero) de 10 4-hidroximetil-2,6-di-terc-butil-fenol, arrastre con vapor de agua, y secado. El producto final tenía un contenido en isómero cis por RMN de 91%, un contenido en isómero trans por RMN de 5%, y un valor LVN de 4,4 dl/g. El valor LVN 15 del polímero en el momento de la adición del agente de copulación ascendía a 4,0 dl/g.

En este experimento, durante la etapa 1:

$$\llbracket B(f^1) \rrbracket = 1,2 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(f^1) \rrbracket = 1,8 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

20 $\llbracket Li(c^1) \rrbracket = 0$ (es decir, que no se aplicó compensación alguna)

$$\llbracket Li(f^1) \rrbracket - \llbracket Li(c^1) \rrbracket = 1,8 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket Li(f^1) \rrbracket - \llbracket Li(c^1) \rrbracket - \llbracket B(f^1) \rrbracket = 0,6 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$\llbracket B(f^1) \rrbracket : (\llbracket Li(f^1) \rrbracket - \llbracket Li(c^1) \rrbracket) = \frac{1,2}{1,8} = 0,67$$

25 $\llbracket Li(a)(f^1) \rrbracket$ alcanzada = $\llbracket Li(a^1) \rrbracket$ deseada = $0,6 \times 10^{-5} \text{ át.g./}$

409956



litro;

y durante la etapa 2:

$$[\overline{B(f)}] = (1,2 + 42) \times 10^{-5} = 43,2 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$[\overline{Li(f)}] = (1,8 + 42 - 0,6 + 1) \times 10^{-5} = 44,2 \times 10^{-5} \text{ át.g./}$$

5

litro

$$[\overline{Li(c)}] = 0 \text{ (es decir, que no se aplicó compensación alguna)}$$

$$[\overline{Li(f)}] - [\overline{Li(c)}] = 44,2 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

$$[\overline{Li(f)}] - [\overline{Li(c)}] - [\overline{B(f)}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro}$$

10

$$[\overline{B(f)}] : ([\overline{Li(f)}] - [\overline{Li(c)}]) = \frac{43,2}{44,2} = 0,98$$

$$[\overline{Li(a)(f)}] \text{ alcanzada} = [\overline{Li(a)}] \text{ deseada} = 1 \times 10^{-5} \text{ át.g./litro.}$$

Por tanto, la proporción $([\overline{Li(f)}] - [\overline{Li(c)}]) :$

$$([\overline{Li(f)}] - [\overline{Li(c)}]) \text{ fué } 44,2:1,8 = 24,6$$

15

EJEMPLO V

En un reactor de vidrio de dos litros de capacidad se llevaron a cabo sucesivamente tres polimerizaciones en solución de 1,3-butadieno (experimentos, I, II y III), empleando sec-BuLi como iniciador. El diluyente era una mezcla constituida por ciclohexano en una proporción de 50% en peso y n-hexano en una proporción de 50% en peso. Al comienzo de cada una de las polimerizaciones, la concentración de butadieno fué 15% en peso. En los experimentos

25

16.12.72

- 35 -

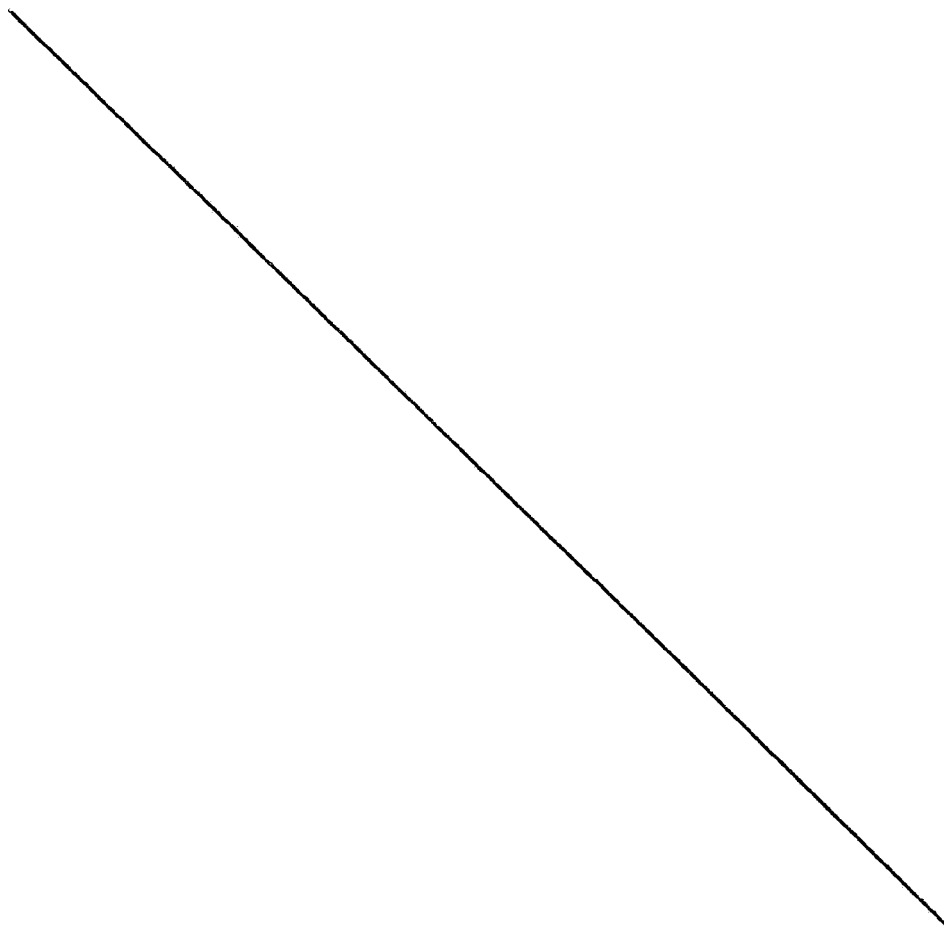
409956



I y II, los cuales, de acuerdo con la invención, se realizaron con ayuda de BEt_3 , la polimerización se inició de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I. En el experimento III, que sirvió como testigo, no se aplicó compuesto alguno de boro.

5

Las condiciones de polimerización y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla C. La macroestructura del polímero se determinó por análisis infrarrojo.



16.12.72

Tabla C

Experimento Núm.	I	II	III
$[E(f)]$, át.g./litro x 10^5	30	30	0
$[Li(f)]$, át.g./litro x 10^5	37	35	30
$[Li(c)]$, át.g./litro x 10^5	6 x 1	4 x 1	0
$[Li(a)]$ deseado, át.g./litro x 10^5	1	1	30
$[Li(a)(f)]$ alcanzado, át.g./litro x 10^5	0,5	0,75	30
Compensación alcanzada del Li desactivado permanentemente durante la polimerización, %	50	75	-
$[Li(f)] - [Li(c)]$, át.g./litro x 10^5	31	31	30
$[Li(f)] - [Li(c)] - [E(f)]$, át.g./litro x 10^5	1	1	30
$[E(f)]: ([Li(f)] - [Li(c)])$	0,97	0,97	0
Temperatura de polimerización, °C	75	75	55
Tiempo de polimerización, minutos	165	215	50
Conversión de monómero, %	47	45	53
LVN del polímero, dl/g	2,2	2,2	2,1
Contenido en isómero cis del polímero (análisis infrarrojo), %	64	61	42
Contenido en isómero trans del polímero (infrarrojo), %	29	32	49
Contenido en vinilo del polímero, (infrarrojo), %	7	7	9

22 016-1972

409956

409956

22 D



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 21 de Enero de 1.972, con el nº 7200923, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

Reivindicaciones

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la preparación de un polímero a partir de un hidrocarburo diénico conjugado, junto o no con un hidrocarburo vinil-aromático, por la polimerización del monómero de partida en presencia de un di solvente líquido para el polímero deseado utilizando un sis tema catalizador constituido por un compuesto de hidrocarbíl-litio (a) y un compuesto de trihidrocarbíl-boro (b) que es completamente soluble en el disolvente en la concentración aplicada a la temperatura de polimerización, y un hidrocarburo diénico conjugado o un hidrocarburo vinil-aromá

20

25

16.12.72

1409956



5 tico similar al monómero de partida o diferente del mismo,
en cuyo procedimiento la proporción de la concentración de
boro $[B(f)]$ en át.g./litro a la concentración de litio
 $[Li(f)]$ en át.g./litro es mayor que 0,01 y menor que 1,00,
representando el término $[B(f)]$ la concentración de boro
en la mezcla de reacción al final de la polimerización, y
representando el término $[Li(f)]$ la concentración total de
litio en la mezcla de reacción al final de la polimeriza-
ción pero reducida por la concentración mínima de litio
10 que es necesaria en el medio de reacción en ausencia de
un compuesto de boro para iniciar la polimerización, caracte-
terizado por el hecho de que: (1) el componente (a) es
completamente soluble en el disolvente en la concentración
total aplicada a la temperatura de polimerización, y (2)
15 la diferencia $[Li(f)] - [Li(c)]$ está comprendida entre
 10^{-5} y 10^{-1} át.g./litro, la diferencia $[Li(f)] - [Li(c)] -$
 $[B(f)]$ tiene un valor comprendido entre $0,5 \times 10^{-5}$ y $10 \times$
 10^{-5} át.g./litro, y la proporción $[B(f)] : ([Li(f)] -$
20 $[Li(c)])$ es mayor que 0,5, donde los términos $[Li(f)]$ y
 $[B(f)]$ tienen los significados que se han indicado arriba
y el término $[Li(c)]$ representa el aumento de la concentra-
ción de litio, en cuanto se aplica éste para compensar has-
ta un máximo del 100% de la cantidad de litio que es desacti-
25 vada permanentemente durante la polimerización como re-
sultado de reacción con los contaminantes presentes en la

16.12.72

22 Dic 1972



409956

alimentación.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción $\frac{[B(f)]}{[Li(f)] - [Li(c)]}$ es mayor que 0,8.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que $\frac{[Li(f)]}{[Li(c)] - [B(f)]}$ está comprendido entre $0,5 \times 10^{-5}$ y 5×10^{-5} át.g./litro.

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la polimerización se inicia poniendo primeramente en contacto el monómero o al menos uno de los monómeros con una cantidad de componente (b) y añadiendo luego una cantidad de componente (a) que es mayor que la cantidad que es equivalente a la cantidad de componente (b).

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la polimerización se inicia poniendo en contacto el monómero, o los monómeros, con una mezcla que se ha preparado por separado con anterioridad en primer lugar,
20 en presencia de un disolvente líquido, haciendo que una cantidad de componente (a) reaccione con un dieno conjugado y/o un hidrocarburo vinil-aromático, y añadiendo subsiguientemente una cantidad de componente (b) que sea como máximo equivalente a la cantidad de componente (a), con la
25 condición de que si se añade una cantidad equivalente de

16.12.72

409956



componente (b), el monómero o los monómeros se pone(n) en contacto también con una cantidad adicional de componente (a).

5 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la mezcla preparada por separado con anterioridad se obtiene llevándose a cabo la reacción del dieno conjugado y/o el hidrocarburo vinil-aromático con el componente (a) utilizando al menos un mol de dieno y/o vinil-aromático por cada mol de componente (a), y una conversión de hidrocarburo de al menos 10 95%.

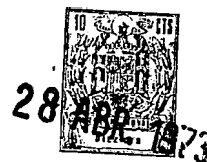
15 7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, después que se ha alcanzado una conversión de monómero de al menos 10% durante la polimerización mencionada en la reivindicación 1, la concentración de boro y la concentración de litio se aumentan una sola vez o varias veces, bien sea por medio de una o más adiciones de componente (b) y de componente (a), efectuándose a continuación 20 de cada adición de componente (b) la adición de una cantidad equivalente o sustancialmente equivalente de componente (a), o bien por una o más adiciones de una mezcla que se ha preparado por separado con anterioridad de la manera que se ha indicado en las reivindicaciones 4 ó 5, utilizando 25 do una cantidad de componente (b) que es equivalente o sus

16.12.72

- 41 -

Rz

1409956



tancialmente equivalente a la cantidad de componente (a).

5 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el aumento de la concentración de boro y el aumento de la concentración de litio equivalente o sustancialmente equivalente a aquél tienen lugar en una sola vez y se efectúan antes que la conversión de monómero sea de 60%, a una proporción $(\angle\text{Li}(f)\angle - \angle\text{Li}(c)\angle) : (\angle\text{Li}(f^1)\angle - \angle\text{Li}(c^1)\angle)$ comprendida entre 5 y 50, en la cual (f¹) y (c¹) indican que las concentraciones en cuestión se refieren solamente al período anterior al aumento de concentración, pero por lo demás tienen el mismo significado que (f) y (c).

15 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, después de haberse alcanzado una conversión de monómero de al menos 75% durante la polimerización mencionada en la reivindicación 1, se añade un agente de copulación al sistema de polimerización.

20 10.- Un procedimiento para la preparación de un polímero a partir de un hidrocarburo diénico conjugado.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

23.4.73

A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name.

409956

28



antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR. 1973

P.A.

Alberto de Elorza
Per Fedat

23.4.73
MCM