



PATENTE DE INVENCION

421051

F.C-6-2-76

2086

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION
DE COMPUESTOS INSATURADOS QUE CONTENGAN AL MENOS UNA
INSATURACION ETILENICA"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,

entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N^o 32206 A/72,
depositada en Italia
en 29 de Noviembre de 1972.

421051

26



La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización y copolimerización de compuestos insaturados que contengan al menos una insaturación etilénica.

5 Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento mediante el cual es posible obtener polímeros a partir de olefinas o diolefinas, así como copolímeros a partir de mezclas de olefinas y diolefinas o de diversas diolefinas, realizado mediante el empleo
10 de un catalizador a base de compuestos de uranio en presencia de compuestos reductores de metales pertenecientes a los primeros grupos del sistema periódico y de ácidos de Lewis.

Los polímeros obtenidos tienen un elevado peso mole-
15 cular y, en el caso de las diolefinas, se obtienen polímeros o copolímeros altamente estereoespecíficos en los cuales el encadenamiento de las unidades monoméricas es principalmente 1,4 cis.

Es sabido que los compuestos de uranio pueden emplear-
20 se en sistemas catalíticos para la polimerización de compuestos insaturados.

Así por ejemplo, el empleo de sistemas catalíticos ternarios, uno de cuyos componentes está constituido por un compuesto de uranio peculiar, se describe en la
25 Patente norteamericana N^o 3.676.411, de acuerdo con la cual es posible polimerizar compuestos insaturados, particularmente dienos conjugados. Sin embargo, los tiempos de reacción son muy largos y se emplean cantidades muy consi-

1421051

26 NOV



derables de catalizador: por consiguiente, dicho proceso no puede emplearse ventajosamente para fines industriales. Además, los polímeros obtenidos no presentan todas las características requeridas para la obtención de artículos
5 manufacturados de muy buena calidad.

Ahora se ha descubierto que si se emplean compuestos de uranio diferentes de los arriba citados, se obtienen rendimientos muy elevados de polímeros de muy buena calidad en tiempos muy cortos. Así por ejemplo, en el caso
10 de polibutadieno, el polímero obtenido presenta un contenido cis igual o superior a 97 - 98 %, y esta propiedad da al producto una gran capacidad de cristalización bajo tensión, así como propiedades mecánicas muy elevadas.

Otra ventaja de la presente invención, con respecto
15 a la técnica conocida, consiste en la cantidad mínima de catalizador que se precisa emplear para llevar a cabo el procedimiento según la invención; este hecho permite obtener un producto final que contiene cantidades de impurezas muy reducidas que, por otra parte, son susceptibles de ser
20 fácilmente extraídas según se describe más adelante.

Según se ha expuesto más arriba, el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de un catalizador constituido fundamentalmente por compuestos de uranio de la siguiente fórmula general:



donde X es un grupo alcoxi, o un radical amino; Y es un haluro seleccionado entre Cl^- , Br^- , I^- , o un pseudohaluro tal como, por ejemplo, CN^- , CNS^- ; n es un número entero

421051

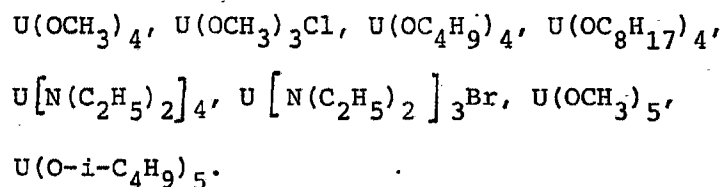
26



igual a la valencia del uranio, m es un número entero, comprendido entre 0 y n , siendo la valencia del uranio 4 ó 5.

Los compuestos de uranio pueden ser utilizados como tales o conteniendo moléculas coordinadas de compuestos seleccionados de entre las denominadas bases de Lewis como ésteres, aminas terciarias, alcoholes, fosfinas y otros.

Ejemplos de compuestos útilmente empleados, pertenecientes a la clase arriba indicada, son los siguientes:



La actividad catalítica del compuesto a base de uranio se manifiesta en presencia de un derivado reductor de un metal perteneciente a los grupos 2^o ó 3^o del sistema periódico, seleccionado entre hidruros, hidruros mixtos y alquilderivados de los mismos, tales como, por ejemplo, AlR_3 , AlR_2Cl , AlH_3 , AlH_2NR_2 , etc. y en presencia de un ácido de Lewis tal como, por ejemplo, $AlBr_3$, AlI_3 , $AlCl_3$, OEt_2 , $AlRCl_2$, BCl_3 , $TiCl_4$ y otros, siendo R un radical radical hidrocarburo.

La relación molar entre el compuesto reductor y el compuesto de uranio varía entre 5 : 1 y 200 : 1, mientras que la relación entre el ácido de Lewis y el compuesto de uranio varía entre 0,01 y 20.

La concentración total del catalizador con respecto al

421051

26 NO



monómero o monómeros alimentados a la reacción varía entre 10^{-6} y 10^{-2} átomos gramo del compuesto de uranio por mol de monómero.

Constituye también una característica peculiar del
5 procedimiento de polimerización según la presente invención el hecho de que es posible obtener velocidades óptimas de reacción, juntamente con un alto peso molecular, incluso cuando el catalizador se halle presente en una cantidad muy reducida con respecto al monómero alimentado a la
10 reacción.

Otra ventaja derivada del empleo del catalizador según la presente invención consiste en la eliminación prácticamente total de los residuos catalíticos de los productos obtenidos, merced a su elevada densidad, mediante centrifugación de la solución polimérica, lo cual permite la extracción total de los residuos sólidos.
15

El catalizador puede prepararse tanto en presencia como en ausencia del monómero; sin embargo, se ha comprobado que es ventajoso prepararlo en presencia de mínimas
20 cantidades del propio monómero, en cuyo caso ha demostrado poseer propiedades sorprendentes de longevidad, no decayendo la actividad del mismo incluso después de largos períodos de tiempo; particularmente, en el caso de las diolefinas, al empleo de un catalizador envejecido ha demostrado ser muy eficaz para la obtención de mayores rendimientos y una estereoespecificidad más elevada.
25

La reacción de polimerización se realiza en presencia de disolventes inertes con respecto al catalizador, selec-

421051

26



cionados generalmente entre hidrocarburos saturados alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos.

La temperatura de polimerización varía entre -80°C y $+100^{\circ}\text{C}$, y todas las operaciones deben llevarse a cabo en ausencia de aire y humedad, es decir en una atmósfera de gas inerte, ya que los catalizadores empleados son sensibles a la acción del oxígeno y de agentes protónicos.

De acuerdo con el procedimiento según la invención es posible polimerizar monómeros pertenecientes a la clase de las diolefinas conjugadas, particularmente seleccionadas entre 1,3-butadieno; isopreno; 2-3-dimetilbutadieno 1,3; 2-fenilbutadieno 1,3; 2-3-difenilbutadieno 1,3; 1,3-pentadieno. Los citados monómeros pueden también emplearse de dos en dos a fin de obtener copolímeros altamente estereoespecíficos, por ejemplo copolímeros butadieno-isopreno y butadieno-pentadieno.

Igualmente es posible polimerizar monómeros olefinicos, tales como etileno, y obtener copolímeros constituidos por olefinas y diolefinas.

Al término de la reacción de polimerización el polímero puede ser recuperado de manera convencional, o purificado del modo arriba indicado mediante centrifugación, por cuyo medio es posible extraer prácticamente en su totalidad el uranio residual comprendido en el propio polímero.

Todas las características arriba indicadas, así como ulteriores modalidades operativas, resultarán más evidentes del examen de los siguientes ejemplos, con los que se

421051

26 NOV



pretende únicamente ilustrar más detalladamente la invención, sin limitarla, sin embargo, en modo alguno.

EJEMPLO 1

En una botella de bebida de 200 cm³ de capacidad,
5 a través de la cual se había hecho pasar previamente un gas inerte, se introdujeron en atmósfera inerte 100 cm³ de n-hexano anhidro y luego 0,1 mmoles de U(OCH₃)₄, 0,10 mmoles de AlBr₃ y 1,8 mmoles de AlEt₃.

La botella se cerró con un tapón de neopreno y con
10 un tapón metálico de corona, perforado de manera que permitiese la introducción de una aguja hipodérmica. A continuación se introdujeron, mediante una aguja hipodérmica conectada directamente a una bombona conteniendo butadieno, 10 g de monómero líquido.

15 Luego se introdujo la botella en un baño rotatorio, termostatzado a la temperatura de 20°C, durante 1 hora.

Al término de este período se destapó la botella y se descargó el contenido de la misma en medio litro de alcohol metílico conteniendo un 1 % de antioxidante amínico.
20 El polímero coagulado se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, durante una noche. El rendimiento de polímero sólido fue, al cabo de una hora, de 9,5 g, equivalentes al 95 % del monómero alimentado.

El análisis infrarrojo, efectuado mediante una muestra
25 disuelta en sulfuro de carbono, proporcionó los siguientes resultados:

1,4 cis = 97,8 %; 1,4 trans = 1,3 %; 1,2 = 0,9 %.

La viscosidad intrínseca del polímero, medida a 30°C

421051

26 NOV



en tolueno, fue de 3,1 dl/g.

EJEMPLO 2

Preparación de solución A:

En un tubo de ensayo de 100 cm³ se introdujeron, bajo 5 argón, 50 cm³ de hexano, 1,5 mmoles de U(OCH₃)₄, 0,75 mmoles de AlBr₃, 40 mmoles de Al(C₂H₅)₃ y 0,5 g de butadieno. La solución se dejó envejecer bajo agitación.

Operando del modo descrito en el Ejemplo 1, se introdujeron en una botella 100 cm³ de hexano, 0,5 cm³ de solución A (correspondiente a 0,015 m átomos de uranio) envejecida durante 96 horas, y luego 19 g de butadieno. 10

El rendimiento de polímero sólido fue, después de una hora, de 11,5 g, correspondientes al 60 % del monómero alimentado.

15 Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 98,4 %; 1,4 trans = 1 %; 1,2 = 0,6 %.

Viscosidad intrínseca: 5,20 dl/g.

EJEMPLO 3

Operando según se ha descrito en el Ejemplo 2, se 20 introdujeron en una botella 100 cm³ de hexano, 3,3 cm³ de solución A (correspondientes a 0,1 m átomos de uranio) envejecida durante 48 días, y luego 8 g de butadieno líquido. Después de una hora, la conversión del monómero fue del 100 %, y el polímero obtenido presentó las siguientes características: 25

Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 98 %; 1,4 trans = 1,2 %; 1,2 = 0,8 %.

Viscosidad intrínseca: 4,32 dl/g.

421051

EJEMPLOS 4 - 6

Operando según se ha descrito en el Ejemplo 1, se polimerizó butadieno mediante $U(OCH_3)_4$ y varios cocatalizadores.

- 5 En cada prueba se emplearon 0,1 mmoles de sal de uranio en 100 cm^3 de hexano, 0,05 mmoles de ácido de Lewis y 1,8 mmoles de $AlEt_3$.

Los tiempos de reacción fueron diversos y se indican en la Tabla 1.

10

TABLA 1

Ejemplo N ^o	Catalizador mmoles	Cocatalizador mmoles		Butadieno g
		AlI_3	$AlEt_3$	
4	$U(OCH_3)_4$ 0,1	AlI_3 0,05	$AlEt_3$ 1,8	15
15 5	$U(OCH_3)_4$ 0,1	$AlEtCl_2$ 0,05	$AlEt_3$ 1,8	8
6	$U(OCH_3)_4$ 0,1	$TiCl_4$ 0,05	$AlEt_3$ 1,8	10

Ejemplo N ^o	Rendimiento		Tiempo de Reacción	Análisis IR		
	g	%		1,4 cis	1,4 trans	1,2 %
20 4	12	80	1 ^h	97,5	1,5	1
5	4,8	60	2 ^h	96,5	2,5	1
6	6	60	17 ^h	94,0	3,1	2,9

EJEMPLOS 7 -12

En estos ejemplos se ilustra la influencia de la relación ácido de Lewis/catalizador sobre el rendimiento de la polimerización del butadieno.

421051

26 NOV 1973



Se hace constar que aunque se haga únicamente referencia al caso del $AlBr_3$, otros ácidos de Lewis presentan un comportamiento análogo.

Los rendimientos indicados se calcularon después de 5 una hora de reacción.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Catalizador	Cocatalizador	Butadieno	
Nº	mmoles	mmoles	g	
10	7	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	9
		0,1	0,1 1,8	
	8	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	11
		0,1	0,025 1,8	
	9	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	12
		0,1	0,04 1,8	
15	10	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	10
		0,1	0,06 1,8	
	11	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	9
		0,1	0,08 1,8	
20	12	$U(OCH_3)_4$	$AlBr_3$ $AlEt_3$	8
		0,1	0,1 1,8	

Ejemplo	Rendimiento		Análisis IR		
	g	%	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %
7	0,9	10	97,5	1,3	1,2
8	6,3	57	97,1	1,6	1,3
25	11,5	96	97,6	1,5	0,9

421051

26



10	9,5	95	97,4	1,5	1,1
11	7,2	80	97,2	1,8	1,0
12	1,2	15	96,9	1,7	1,4

EJEMPLOS 13-17

5 En estos ejemplos, el compuesto de uranio empleado para la polimerización del butadieno fue el producto de la reacción entre UCl_4 y $LiOCH_3$ en una relación de 1 : 3 en alcohol metílico.

En los ejemplos indicados en la Tabla 3 se emplearon 10 0,1 mmoles de compuesto de uranio, cantidades variables de $AlBr_3$, y una cantidad fija de $AlEt_3$.

Los rendimientos indicados se calcularon después de una hora de reacción.

TABLA 3

15	Ejemplo N ^o	Catalizador mmoles	Cocatalizador mmoles		Butadieno g
	13	$U(OCH_3)_3Cl$ 0,1	$AlBr_3$ 0,01	$AlEt_3$ 1,8	9
	14	$U(OCH_3)_3Cl$ 0,1	$AlBr_3$ 0,03	$AlEt_3$ 1,8	11
20	15	$U(OCH_3)_3Cl$ 0,1	$AlBr_3$ 0,05	$AlEt_3$ 1,8	12
	16	$U(OCH_3)_3Cl$ 0,1	$AlBr_3$ 0,07	$AlEt_3$ 1,8	10
25	17	$U(OCH_3)_3Cl$ 0,1	$AlBr_3$ 0,10	$AlEt_3$ 1,8	12

421051

26 NOV



Ejemplo Nº	Rendimiento		Análisis IR		
	g	%	1,4 cis %	1,4 trans %	1,2 %
13	3,8	42	97,1	1,8	1,1
14	10	89	96,7	1,9	1,4
5 15	7	60	96,7	2,1	1,2
16	3,3	33	97,3	1,8	0,9
17	1,4	12	96,9	2,0	1,1

EJEMPLO 18

De acuerdo con el procedimiento descrito en el
 10 Ejemplo 1, se introdujeron en una botella 100 cm³ de
 hexano, 0,1 mmoles de U(NEt₂)₄, 0,1 mmoles de AlBr₃ y
 1,8 mmoles de AlEt₃. Luego se añadieron 12 g de butadieno
 líquido. Después de 20 horas se obtuvieron 7,7 g de
 polímero, correspondientes al 64 % del monómero alimentado.
 15 Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 97,7 %; 1,4 trans =
 1,8 %; 1,2 = 0,5 %.

Viscosidad intrínseca: 4,82 dl/g.

EJEMPLO 19

De acuerdo con el procedimiento descrito en el
 20 Ejemplo 1, se introdujeron en una botella 100 cm³ de
 hexano, 0,1 mmoles de U(OCH₃)₄, 0,05 mmoles de AlBr₃ y
 2 mmoles de AlH(i-C₄H₉)₂.
 Luego se añadieron 10 g de butadieno como líquido.
 Después de una hora se obtuvieron 10 g de polímero,
 25 correspondientes al 100 % del monómero alimentado.
 Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 97,2 %; 1,4 trans =
 1,5 %; 1,2 = 1,3 %.

421051



EJEMPLO 20

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se introdujeron en una botella 100 cm³ de hexano, 0,1 mmoles de U(OCH₃)₄, 0,05 mmoles de AlBr₃ y 5 2 mmoles de Al(i-C₄H₉)₃. Luego se añadieron 12 g de butadieno líquido que, después de una hora, fueron completamente convertidos en polímero.

Análisis I.R.: 1,4 cis = 98,1 %; 1,4 trans = 1,5 %; 1,2 = 0,4 %.

10 EJEMPLO 21

En este ejemplo se describe la polimerización de pentadieno 1-3 con un 75 % de isómero trans.

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, en una botella se introdujeron 100 cm³ de hexano, 15 3,3 cm³ de solución A (correspondientes a 0,1 m átomos de uranio) envejecida durante 2 horas, y luego 20 cm³ (13,6 g) de monómero.

Después de 20 horas se obtuvieron 9,8 g de polímero, correspondientes al 72 % del monómero introducido.

20 En los análisis infrarrojo y NMR, el polímero resultó estar constituido exclusivamente de unidades encadenadas 1,4, estando prácticamente exento de tipos de adición 1,2 ó 3,4. Particularmente, el encadenamiento 1,4 estaba constituido por un 85 % de unidades 1,4 cis.

25 EJEMPLO 22

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 21, y empleándose el mismo catalizador, se polimerizaron 20 cc (14,6 g) de 2,3-dimetilbutadieno. Después de

421051

26 NOV



17 horas se obtuvieron 2 g de polímero cristalino que, en el examen de rayos X, presentó un encadenamiento de tipo 1,4 cis al 100 %.

EJEMPLO 23

5 De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se introdujeron en una botella 100 cm³ de hexano, 3,3 cm³ de solución A (correspondientes a 0,1 m átomos de uranio) envejecida durante 2 horas, y luego 15 cm³ (10,1 g) de monómero (isopreno).

10 Después de 2 horas se obtuvieron 6 g de polímero, correspondientes al 60 % del monómero alimentado.

Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 94 %; 3,4 = 6 %.

Viscosidad intrínseca = 2,74 dl/g.

EJEMPLO 24

15 Esta prueba se refiere a una copolimerización, efectuada de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, de una mezcla constituida por 5,1 g de 1,3 pentadieno y 10,2 g de butadieno, mediante 3,3 cm³ de solución A envejecida durante 48 horas. La polimerización se
20 efectuó a 20°C durante 16 horas y dió lugar a 9,6 g de polímero que, en el examen IR, dió como resultado del análisis un 90 % de polibutadieno, principalmente en forma cis, y un 10 % de polipentadieno 1,4.

EJEMPLO 25

25 De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se copolimerizó una mezcla de 6 g de butadieno y 4 g de isopreno mediante 3,3 cm³ de solución A envejecida durante 48 horas.

1421051

26



Después de 2 horas de reacción a 20°C se obtuvieron 4,2 g de polímero, conteniendo un 25 % de isopreno.

EJEMPLOS 26 - 28

La polimerización de etileno se realizó mediante sistemas catalíticos a base de $U(OCH_3)_4$ y $U(O-i-C_4H_9)_5$, trietilaluminio y $AlBr_3$ como ácido de Lewis. La operación se realizó en autoclave con agitador de ancla. La solución del catalizador se preparó introduciendo en un tubo de ensayo, bajo argón, disolvente, compuesto de uranio, ácido de Lewis, aluminio alquilo, y dejando envejecer la mezcla bajo agitación durante 30'. Después de este período de tiempo se introdujo la solución en un autoclave en que se cargó luego el monómero. La temperatura de polimerización se mantuvo a 30°C durante toda la operación y, después de 1 hora, se ventiló el autoclave y se virtió el contenido en un recipiente conteniendo alcohol metílico y ácido clorhídrico. El polímero recuperado se secó en una estufa, bajo vacío a 40°C, durante una noche.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

20

TABLA 4

Ejem- plo Nº	Disolvente g	Compuesto de uranio	Moles $\times 10^{-3}$	$Al(Et)_3$ Moles $\times 10^{-3}$	Acido Lewis Moles $\times 10^{-3}$
26	Tolueno g 300	$U(OCH_3)_4$	0,4	8	0,12
25 27	Hexano g 250	$U(OCH_3)_4$	0,4	4	0,28
28	Hexano g 250	$U(O-i-C_4H_9)_5$	0,3	6	0,15

421051

26 NOV



Ejem- plo Nº	Etileno	T°C Polim.	Tiempo h	Polímero sólido g	Conversión %
	22	30°	1	18	82
5	27	30°	1	16	76
	28	30°	1	21	70

EJEMPLOS 29 - 31

Operando tal como se ha descrito en el Ejemplo 26, se realizó una copolimerización entre etileno y diolefinas 10 conjugadas, tales como butadieno 1,3 e isopreno, mediante el empleo de catalizadores formados por un alcoholato de uranio tetravalente o pentavalente, un ácido de Lewis, un alquilo de aluminio.

El análisis infrarrojo, realizado con los polímeros 15 sólidos obtenidos, mostró siempre la presencia de diolefina copolimerizada preferentemente con estructura 1-4.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

Ejemplo Nº	Disolvente g	Compuesto de uranio Moles x 10 ⁻³	Acido de Lewis Moles x 10 ⁻³
20	29 Hexano 250	U(OCH ₃) ₄ 0,4	AlBr ₃ 0,24
	30 Hexano 250	U(O-iC ₄ H ₉) ₅ 0,3	AlBr ₃ 0,21
25	31 Hexano 250	U(O-iC ₄ H ₉) ₅ 0,4	AlBr ₃ 0,2

421051



Ejemplo Nº	Al(Et) ₃ Moles x 10 ⁻³	Monómeros		T°	Tiempo h
		g diolefina	olefina		
29	Al(Et) ₃ 8	Isopreno 7	Etileno 40	30°	8
5 30	Al(Et) ₃ 6	Butadieno 5	Etileno 30	30°	6
31	Al(Et) ₃ 8	Isopreno 5	Etileno 34	30°	10

Ejemplo Nº	Rendimiento polímero sólido g	Análisis polímero (infrarrojo)	
		% diolefina en polímero	% unidades 1-4 en diolefinas
29	32	17	≥ 90
30	15	20	≥ 95
31	20	20	≥ 90

15 EJEMPLOS 32 - 37

De acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1, se polimerizó butadieno mediante el empleo de catalizadores formados por un alcoholato de uranio pentavalente, AlBr₃ y AlEt₃.

20 La solución catalítica, preparada aparte, se utilizó inmediatamente o se dejó envejecer en presencia o en ausencia de monómero durante cierto tiempo.

Las condiciones y los resultados de las pruebas se ilustran en la Tabla 6.

421051

26 NOV 1974



TABLA 6

Ejemplo N ^o	U(O-iC ₄ H ₉) ₅ moles x 10 ⁻³	AlBr ₃ moles x 10 ⁻³	Al(Et) ₃ moles x 10 ⁻³
32	0,1	0,05	2
5 33	0,1	0,10	2
34	0,1	0,05	2
35	0,1	0,05	2
36	0,1	0,05	2
37	0,1	0,05	2

10 Ejemplo N ^o	Envejecimiento		Monómero g	T ^o C de polim.
	sin monómero	con monómero		
32	-	-	Butadieno 18	20
33	-	-	Butadieno 15	20
15 34	20 ^h	-	Butadieno 13	20
35	-	5 ^h	Butadieno 10	20
36	92 ^h	-	Butadieno 12	20
37	-	75 ^h	Butadieno 13	20

20 Ejemplo N ^o	Tiempo h	Polímero sólido g	Conversión %	Análisis infrarrojo		
				1-4 cis	1-4 trans	1-2
32	6	7	39	98,0	1,5	0,5
33	6	5,5	27,5	97,5	1,5	1,0

421051

26



34	0,5	12	92	97,0	1,5	1,5
35	0,5	6	60	97,0	2,0	1,0
36	0,5	11,5	96	97,0	1,5	1,5
37	0,5	11,5	88	97,5	1,5	1,0

5 EJEMPLOS 38 - 39

Estos ejemplos se refieren a la polimerización de butadieno e isopreno con catalizadores formados por un alcoholato de uranio tetravalente con larga cadena alquílica, tal como $U(O-n C_8H_{17})_4$, $AlBr_3$ y $Al(Et)_3$.

10 Las modalidades y los resultados se indican en la Tabla 7.

TABLA 7

Ejemplo	Disolvente	$U(OC_8H_{17})_4$	$AlBr_3$
Nº	cm ³	moles x 10 ⁻³	moles x 10 ⁻³
15 38	Hexano		
	100	0,1	0,05
39	Hexano		
	100	0,1	0,05

Ejemplo	$AlEt_3$	Monómero	T°C de	Tiempo
20 Nº	moles x 10 ⁻³	g	polim.	h
38		Butadieno		
	2	18	20	18
39		Isopreno		
	2	20	20	18



421051

Ejemplo N ^o	Polímero sólido	Conversión %	Análisis infrarrojo			
			1-4 cis	1-4 trans	1-2	3-4
38	8	66	96,5	3	0,5	
5 39	8	40	94,5			5,5

EJEMPLO 40

En un autoclave con una capacidad de 5 litros, con un agitador de ancla y una camisa de enfriamiento, se introdujeron 3 litros de n-hexano anhidro, 3,5 mmoles de $U(OCH_3)_4$, 1,75 mmoles de $AlBr_3$ y 70 mmoles de $Al(C_2H_5)_3$. Luego se introdujeron 250 g de butadieno, bajo agitación y manteniendo la temperatura en el interior del reactor a 20°C durante todo el tiempo de reacción.

La reacción se interrumpió después de 2 horas, y al polímero, coagulado en alcohol metílico, se añadió un antioxidante amínico (0,2 %). Se obtuvieron 200 g de polímero correspondientes a un rendimiento de un 80 %.

Análisis IR: 1,4 cis = 97,5 %; 1,4 trans = 2 %; 1,2 = 0,5 %.

Las propiedades físicas del polímero fueron las siguientes:

- Viscosidad intrínseca 2,72
- Viscosidad Mooney 36,5
- Viscosidad Mooney mezcla 56

$$-\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2,81$$

(\overline{M}_w = peso molecular medio pesado)

421051

26 NO



(\bar{M}_n = peso molecular medio aritmético)

Las propiedades tecnológicas fueron las siguientes:

- Transformabilidad del polímero	Óptima
- Transformabilidad de la mezcla	Óptima
5 - Vulcanización a 145°C durante 25' 30' 45' 60' 90' 120' 180'	
- Módulo al 300 % kg/cm^2	52 60 70 72 80 80 80
(ASTM D 412)	
- Carga de rotura	
kg/cm^2 (ASTM D 412)	185 194 218 219 223 210 202
10 - Alargamiento a la rotura %	630 600 595 590 560 550 520
(ASTM D 412)	
- Carga al rasgado kg/cm	85 55 50
(ASTM D 624)	
- $\Delta T^\circ\text{C}$ HBu	23 21
15 (ASTM D 623 método A)	
- Abrasión mm^3	22 20
DIN 53516 (1 kg)	

La formulación de vulcanización fue la siguiente:

Polímero	100,0
20 NBS St. HAF negro	50,0
NBS St. S	1,75
NBS St. ácido esteárico	2,0
Resina 731 D	5,0
Aceite aromático	5,0
25 Nobs N ^o 1	0,9
AO 2246	1,0

NBS = National Bureau of Standard.

EJEMPLO 41

De acuerdo con el procedimiento descrito en el

1421051

26 NOV 1961



Ejemplo 40, se introdujeron en el autoclave 3 litros de hexano, 0,5 mmoles de $U(OCH_3)_4$, 0,25 mmoles de $AlBr_3$, 25 mmoles de $AlEt_3$ y 5 g de butadieno. La mezcla se envejeció bajo agitación durante 24 horas. Luego se introdujeron 260 g de butadieno. La mezcla se polimerizó durante 2 horas y, finalmente, se interrumpió la reacción mediante 5 cm³ de alcohol metílico en argón, bajo agitación. A continuación se hizo pasar aire durante 2 minutos por la solución polimérica. Después se extrajeron 200 g de solución, los cuales se secaron en un evaporador giratorio. Se recuperaron 12 g de polímero, demostrando el análisis de las cenizas un contenido de uranio metálico igual a 900 ppm. La solución residual se centrifugó a 5000 revoluciones por minuto durante 10 minutos.

La solución centrifugada se evaporó, y el polímero recuperado presentó un contenido en las cenizas de 25 ppm de uranio metálico. En total se recuperaron 130 g de polímero, correspondientes a una conversión del 50 %.

Análisis IR: 1,4 cis = 98,5 %; 1,4 trans = 0,9 %; 1,2 = 0,6 %.

Las propiedades físicas del polímero fueron las siguientes:

- Viscosidad intrínseca 5,36
- Viscosidad Mooney 73,5
- 25 - Viscosidad Mooney mezcla 88,5
- $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 3,82$
- Tiempo de semicristalización (a -20°C en los primeros

421051

26



minutos)

10'.

Las propiedades tecnológicas fueron las siguientes:

- Transformabilidad del polímero	buena				
- Transformabilidad de la mezcla	buena				
5 - Vulcanización a 145°C durante	20'	30'	45'	90'	180'
- Módulo a 300 % kg/cm^2	64	73	87	99	96
- Carga de rotura kg/cm^2	200	220	230	215	210
- Alargamiento a la rotura %	570	530	515	470	460
- Carga al rasgado kg/cm	90	60	50		
10 - $\Delta T^\circ\text{C}$ HBU		20,5	20		
- Abrasión mm^3		20	18		

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, 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 N^o 32206 A/72, depositada en Italia en 29 de Noviembre de 1972, 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:

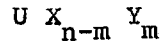
1^a.- Procedimiento para la polimerización y copolimerización de compuestos insaturados que contengan al menos una insaturación etilénica, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un catalizador constituido por

421051

26 NOV 1957



a) un compuesto de uranio de la fórmula



donde X es un grupo alcoxi, o un radical amino; Y es un haluro seleccionado entre Cl^- , Br^- e I^- o un pseudohaluro; n es un número entero igual a la valencia del uranio; m es un número entero comprendido entre 0 y n, siendo la valencia del uranio 4 ó 5;

b) un compuesto reductor de un metal perteneciente a los grupos 2^o ó 3^o del sistema periódico, seleccionado entre hidruros, hidruros mixtos y alquilderivados de los mismos;

c) un ácido de Lewis seleccionado entre $AlBr_3$, AlI_3 , $AlCl_3 \cdot OEt_2$, $AlRCl_2$, BCl_3 , $TiCl_4$, siendo R un radical hidrocarburo.

15 2^a.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza con una relación molar entre el compuesto reductor y el compuesto de uranio comprendida entre 5:1 y 200:1.

20 3^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza con una relación molar entre el ácido de Lewis y el compuesto de uranio comprendida entre 0,01 y 20.

25 4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de una cantidad total del catalizador con respecto al monómero alimentado a la reacción comprendida entre 10^{-6} y 10^{-2} átomos gramo





del compuesto de uranio por mol de monómero.

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un disolvente
5 inerte con respecto al catalizador, seleccionado esencialmente entre hidrocarburos saturados alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos.

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de
10 polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre -80° y $+100^{\circ}\text{C}$.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a partir de una diolefina con-
15 jugada, de una olefina, de una mezcla de diolefinas o de una mezcla de diolefina-olefina.

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a partir de una diolefina selec-
20 cionada entre butadieno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, isopreno.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a partir de etileno.

25 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a partir de mezclas de 1,3-pentadieno-butadieno o de butadieno-isopreno.



421051

26 NOV



11^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a partir de mezclas de etileno-butadieno o de etileno-isopreno.

5 12^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los residuos catalíticos se extraen de la solución polimérica mediante centrifugación.

10 13^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE COMPUESTOS INSATURADOS QUE CONTENGAN AL MENOS UNA INSATURACION ETILENICA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintiseis hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 26 de Noviembre de 1973.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. O. F. O. E. Ferrera de Colón

