



10	ES	11	NUMERO	10	A2
		21	449124		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			23-6-76		

1er. CERTIFICADO DE ADICION

P.- 63.170

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	75/20007		24-6-75		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	61	PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
			C08F		438160

64	TITULO DE LA INVENCIÓN
	"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 438,160, solicitada el 3 de Junio de 1.975, por: "Un procedimiento de polimerización de dienos conjugados".

71	SOLICITANTE (S)
	MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	63 Clermont-Ferrand, Francia

72	INVENTOR (ES)
	Yves de Zarauz

73	TITULAR (ES)

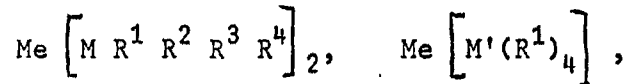
74	REPRESENTANTE
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento mejorado para la preparación de polímeros de dienos
conjugados o de copolímeros de dienos conjugados, tanto en-
tre ellos como con compuestos vinil-aromáticos, que poseen
5 un contenido muy pequeño de enlaces 1,2 ó 3,4 y un alto con-
tenido de enlaces 1,4-trans.

En la Solicitud de Patente española principal nº
438.160 se describe un procedimiento de polimerización de
dienes conjugados o de copolimerización de dienos conjuga-
dos, tanto con otros dienos conjugados, como con compuestos
10 vinil-aromáticos, para la preparación de polímeros y copolí-
meros que poseen simultáneamente altos contenidos de enla-
ces 1,4-trans y contenidos pequeños de enlaces en 1,2 ó 3,4,
que consiste en hacer reaccionar los monómeros en presencia
de una composición catalítica constituida por un iniciador
15 organo-lítico y por un cocatalizador compuesto, que compren-
de un compuesto de bario o de estroncio y un compuesto orga-
nometálico de los materiales de los grupos 2 B ó 3 A de la
clasificación periódica de los elementos de la Tabla de
20 Mendelejeff.

Se ha encontrado en la actualidad que un modo de
realización particularmente favorable de este procedimiento
que permite obtener los polímeros o los copolímeros descri-
tos en dicha Solicitud de Patente, consiste en reemplazar
25 los dos constituyentes del cocatalizador por un solo com-
puesto que posee por molécula un átomo de un metal del gru-
po 2 A respectivamente por un átomo del grupo 2 B y dos áto-
mos del grupo 3 A, que responde a una de las dos fórmulas
siguientes:



en las que Me representa un metal del grupo 2A, tal como bario, calcio, estroncio o magnesio; M un metal del grupo 3A tal como boro, aluminio, etc.; M' un metal del grupo 2 B de la clasificación periódica de los elementos de la Tabla de Mendelejeff, tal como el zinc; R¹, R² y R³ un radical alcohilo o aralcohilo, y R⁴ o bien un radical alcohilo o aralcohilo, o bien el resto OR⁵ donde R⁵ representa un radical alcohilo o aralcohilo.

La invención permite obtener los polímeros o los copolímeros ya descritos en la Solicitud de Patente mencionada anteriormente, en un tiempo más corto, por aumento de la velocidad de polimerización o de copolimerización. Igualmente permite realizar un procedimiento menos molesto gracias a la disminución de la cantidad de iniciador orgánico necesario. La invención permite además obtener polímeros o copolímeros de viscosidad más elevada, es decir de peso molecular más elevado. Los copolímeros poseen un carácter elastómero y por consiguiente se prestan a empleo, con el objeto de realizar artículos de caucho, por ejemplo neumáticos.

$$0,2 \leq \frac{\text{átomos-gramo de litio}}{\text{átomos-gramo del metal del grupo 2 A}} \leq 4$$

y preferentemente:

$$0,5 \leq \frac{\text{átomos-gramo de litio}}{\text{átomos-gramo del metal del grupo 2 A}} \leq 2$$

1 Los ejemplos no limitativos siguientes se propor-
cionan a título de ilustración de las ventajas conseguidas
por el presente perfeccionamiento.

Ejemplo 1

5 En una botella Steinie de 250 cm³ llena de nitró-
geno rectificado a presión (aproximadamente 1 bar) se intro-
ducen sucesivamente 61,5 g de heptano, 9,225 g de butadieno
y 3,075 g de estireno (o sea 25% del peso total de monóme-
ros), 58 micromoles de tetraetilaluminato de bario como co-
10 catalizador, y 64 micromoles de n-butil-litio 6 micromoles
de los cuales sirven para destruir las impurezas del medio
de reacción.

Seguidamente se coloca la botella en un baño ter-
mostatizado a 80°C en el que se agita. Se detiene la poli-
15 merización cuando el grado de conversión alcanza el 80% -
(1,5 horas). La polimerización se detiene por introducción
de 0,25 cm³ de una solución de metanol en tolueno de 60 g/
litro. El copolímero recuperado posee la microestructura
siguiente:

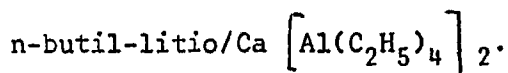
20 85% de trans-1,4 con respecto a la parte polibu-
tadiénica
2% de 1,2 con respecto a la parte polibutadié-
nica
15 15% de estireno presente en el copolímero (en
peso).

25 La viscosidad intrínseca (dl/g) del copolímero
es de 1,6 (medida en tolueno a 25°C).

Ejemplo 2

30 Se copolimerizan butadieno y estireno en las mis-
mas condiciones operatorias del ejemplo 1, salvo que se uti-

liza como composición catalítica:



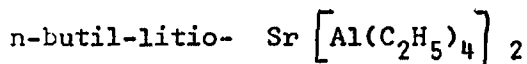
Los resultados se indican en la Tabla I que figura a continuación:

Tabla I

Ca $[Al(C_2H_5)_4]_2$ de n- butil- litio total	micro- moles de n- butil- litio total	duración para 80% de con- versión total	visco- sidad intrín seca (dl/g)	microestructura		
				% de trans- 1,4	% de 1,2	% de esti- reno incor- porado
86	63	2 horas	0,81	77	6	10

Ejemplo 3

Se repite el modo operatorio del Ejemplo 1 utilizando como composición catalítica:



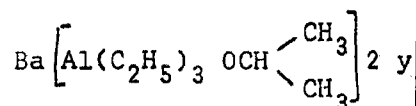
Los resultados se indican en la Tabla II que figura a continuación:

Sr $[Al(C_2H_5)_4]_2$ de n- butil- litio total	micro- moles de n- butil- litio total	duración para 80% de con- versión total	visco- sidad intrín seca (dl/g)	microestructura		
				% de trans- 1,4	% de 1,2	% de esti- reno incor- porado
86	92	1 hora	1,1	80	6	13

Ejemplo 4

En una botella Steinie de 250 cm³ llena con nitrógeno rectificado a presión, se introducen 100 cm³ de heptano y después 13,6 g de butadieno.

1 Se añaden sucesivamente el coca-
talizador
el iniciador: n-butil-litio.



5 Se coloca la botella en un baño termostatzado
a 80°C donde se agita. Se detiene la polimerización cuando
el grado de conversión alcanza 90%.

Los resultados se indican en la Tabla III que
figura a continuación:

TABLA III

10

micromoles de Ba $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \right]_3$ OCH $\left(\text{CH}_3 \right)_2$ 2	micromoles de n-butil- litio total	duración para 90% de con- versión	visco- sidad intrín seca (dl/g)	microestructura	
				% de trans- 1,4	% de 1,2
100	200	1 hora	1,35	76	4

15

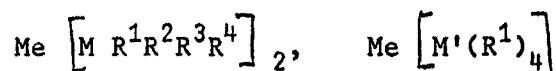
Los homopolímeros y los copolímeros obtenidos
según este procedimiento poseen las propiedades necesarias
para constituir el compuesto principal de mezclas destinadas
20 a realizar artículos de caucho, en especial neumáticos.

REIVINDICACIONES

25

30 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-
tente principal n° 438.160 solicitada el 3 de Junio de 1960

1 por: "Un procedimiento de polimerización de dienos conjugados" o de copolímeros de dienos conjugados, tanto entre -
 ellos como con compuestos vinil-aromáticos, que poseen si-
 multáneamente altos contenidos de enlaces 1,4-trans y peque
 5 ños contenidos de 1,2 ó 3,4, caracterizadas porque los monó-
 meros se hacen reaccionar en un disolvente inerte, en pre-
 sencia de una composición catalítica constituida por un ini-
 ciador organo-lítico y por un cocatalizador que responde a
 una de las dos fórmulas siguientes:



en las que M representa un metal del grupo 2 A, tal como
 bario, calcio, estroncio o magnesio, M un metal del grupo
 15 3 A tal como boro, aluminio, etc., M' un metal del grupo 2
 B de la clasificación periódica de los elementos de la Ta-
 bla de Mendelejeff, tal como el zinc, R¹, R² y R³ represen-
 tan un radical alcoholo o aralcoholo y R⁴ representa o bien
 un radical alcoholo o aralcoholo, o bien el resto OR⁵, don-
 20 de R⁵ representa un radical alcoholo o aralcoholo, y porque
 el cocatalizador y el iniciador organo-lítico se utilizan
 en cantidades tales que la relación molar átomos-gramo de
 litio respecto a átomos-gramo del metal del grupo 2 A, está
 comprendida entre 0,2 y 4.

25 2^a .- Mejoras según la reivindicación 1^a, carac-
 terizadas porque el iniciador organo-lítico es n-butyl-li-
 tio y porque se utiliza como dieno el butadieno y como com-
 puesto vinil-aromático el estireno.

30 3^a .- Mejoras según una cualquiera de las reivin-
 dicaciones 1^a y 2^a, caracterizadas porque la composición -

1 catalítica está constituida por n-butil-litio y, o bien
Ca $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$, ó Ba $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$, ó Sr $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2$,
ó Ba $\left[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2 \right]_2$.

5 4ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL Nº 438.160, solicitada el 3 de Junio
de 1.975, por: "Un procedimiento de polimerización de
dienos conjugados".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUN 1976

15

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30