



ESPAÑA

19	ES	11	455730	10	A2
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			8.2.77		

P.- 64.627

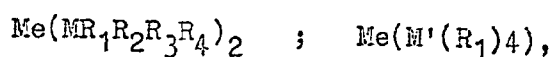
CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76-04115	12.2.76	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	B01J, C08F / B60C	438.160
54 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		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 El presente certificado de adición se refiere a
un procedimiento perfeccionado para preparar polímeros de
dienes conjugados o de copolímeros de dienos conjugados,
ya sea entre ellos o con compuestos vinil-aromáticos, que
5 tienen un contenido muy pequeño de encadenamientos 1,2 ó
3,4 y un contenido elevado de encadenamientos 1,4-trans,
y que conservan un carácter elastómero.

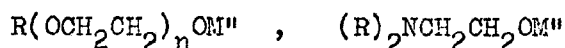
En la solicitud de patente española principal
nº 438.160 del 3 de junio de 1975 se describe un procedi-
10 miento para polimerizar dienos conjugados y copolimerizar
dienes conjugados, ya sea con otros dienos conjugados o con
compuestos vinil-aromáticos, que consiste en realizar la
polimerización o la copolimerización de los monómeros en
presencia de una composición catalítica constituida por un
15 iniciador de organo-litio y un cocatalizador compuesto cons-
tituido por un compuesto de bario o estroncio y un compues-
to organometálico de los metales de los grupos 2 B ó 3 A de
la clasificación periódica de los elementos de la tabla de
Mendeleev.

20 En el primer certificado de adición español nº
449.124, del 23 de junio de 1976, se describe una varian-
te de realización del procedimiento según la solicitud de
patente principal, según la cual la polimerización o la co-
polimerización se efectúa en presencia de una composición
25 catalítica constituida por un iniciador de organo-litio y
por un cocatalizador único que posee, por molécula, un áto-
mo de un metal del grupo 2 A, respectivamente, por un átomo
del grupo 2 B y dos átomos del grupo 3 A, que responde a
una de las fórmulas siguientes:



1 en las que Me representa un metal del grupo 2 A, M un metal
del grupo 3 A, M' un metal del grupo 2 B de la clasifica-
ción periódica de los elementos, R₁, R₂, R₃ representan un
radical alcohilo o aralcohilo, y R₄ representa un radical
5 alcohilo o aralcohilo, o bien el resto OR₅, donde R₅ repre-
senta un radical alcohilo o aralcohilo.

Se ha hallado ahora que un modo de realización
particularmente favorable del procedimiento ya descrito
consiste en realizar la polimerización o la copolimeriza-
10 ción en presencia de una composición catalítica constituída
por un iniciador de organo-litio y por un cocatalizador
que comprende un compuesto de bario, de estroncio o de cal-
cio, un compuesto organometálico de los metales de los gru-
pos 2 B ó 3 A de la clasificación periódica de los elemen-
15 tos de la tabla de Mendeleev, y un alcoholato de un metal
alcalino, más particularmente un alcoholato que responda a
una de las dos fórmulas siguientes:



20 en las que M'' representa un metal alcalino tal como el li-
tlio, sodio o potasio, R un radical alcohilo y n un número
entero.

El presente perfeccionamiento permite aumentar
de manera importante el contenido de encadenamientos 1,4-
-trans de los polímeros de dienos conjugados y de los co-
25 polímeros de dienos conjugados, ya sea entre ellos o con
compuestos vinil-aromáticos, es decir, alcanzar contenidos
del orden de 90% en el caso del polibutadieno o de copolíme-
ros de butadieno-estireno.

30 Los copolímeros así obtenidos conservan un carác-
ter elastómero que permite su empleo a título de componente

1 principal de las mezclas destinadas a fabricar cubiertas
de neumáticos. Además, los copolímeros de butadieno-estire
no que contienen las cargas usuales para la fabricación de
cubiertas de neumáticos poseen una resistencia al alarga-
5 miento en crudo análoga a la del caucho natural.

Además, el presente perfeccionamiento presenta
posibilidades de regulación particularmente simples y gran-
des de la viscosidad inherente de los polímeros y de los
copolímeros. Así, permite obtener polímeros y copolímeros
10 que tienen una viscosidad inherente más elevada que la de
los elastómeros obtenidos según el procedimiento descrito
en la solicitud de patente principal.

Por último, el presente procedimiento perfeccio-
nado permite obtener una velocidad de polimerización y de
15 copolimerización más elevada que la obtenida con el proce-
dimiento que utiliza la composición catalítica descrita en
la solicitud de patente principal.

Una forma de realización preferente del procedi-
miento consiste en utilizar el compuesto alcalinotérreo de
20 bario, estroncio o calcio, con el compuesto organometálico
del grupo 2 B ó 3 A de la clasificación Periódica de los
elementos, en forma de mezcla previamente formada, obteni-
da por mezcla de los dos constituyentes entre aproximadamen-
te 20°C y 100°C. Una vez formada previamente la mezcla, el
25 iniciador de organo-litio y el alcoholato-éter ó -amina alca-
lino se pueden añadir a los monómeros ya sea por separado
y en cualquier orden, o al mismo tiempo.

La polimerización o la copolimerización se puede
efectuar, de forma continua o discontinua, ya sea en solu-
30 ción en un hidrocarburo alifático o aromático, o en masa, a

1 una temperatura comprendida entre 20 y 100°C.

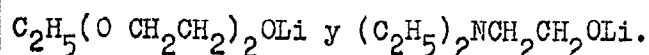
Una forma de ejecución ventajosa consiste en utilizar los constituyentes de la composición catalítica en cantidades tales que las proporciones molares estén comprendidas entre los límites siguientes:

$$1 \leq \frac{\text{moles de compuesto organometálico 2 B ó 3 A}}{\text{moles de compuesto alcalinotérreo}} \leq 5$$

$$0,25 \leq \frac{\text{moles de compuesto de Ba ó Sr ó Ca}}{\text{átomo-gramo de litio}} \leq 1$$

$$10 \quad 1 \leq \frac{\text{moles de alcoholato alcalino}}{\text{moles de compuesto de Ba ó Sr ó Ca}} \leq 4$$

Como alcoholatos alcalinos se utilizan de preferencia los alcoholatos de litio, y más particularmente los compuestos



15 A título de compuestos organometálicos de los grupos 2 B ó 3 A se emplean de preferencia los compuestos: $(C_2H_5)_2Zn$, $(C_2H_5)_3Al$, (i-butil) $_3Al$.

A título de compuestos alcalinotérreos se utilizan de preferencia los alcoholatos o fenatos, y sobre todo el nonilfenato de bario. A título de iniciador de organo-litio es el n-butil-litio el que se utiliza de forma preferente.

Se dan a continuación, a título ilustrativo, varios ejemplos de realización del procedimiento.

25 En todos los ensayos, las viscosidades inherentes se establecen a 25°C, en solución con 1 g/litro en tolueno, y las concentraciones de los productos que entran en la composición catalítica se expresan en micromoles por 100 g de monómeros.

30 Los contenidos de encadenamientos 1,4 trans y 1,2

1 se expresan en relación a la parte diénica, mientras que el contenido en peso de estireno en el copolímero se expresa en relación a la cantidad total de copolímero obtenido.

Ejemplo I

5 Este ejemplo presenta a título comparativo un ensayo de polimerización de butadieno con ayuda de la composición catalítica descrita en la solicitud principal, y de la que constituye el objeto de la presente adición.

Se disponen los reactivos siguientes:

- 10 - solución de $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$ en tolueno
- solución de butil-litio en hexano : (BuLi)
- solución A, constituida por la mezcla, calentada a 80°C durante 1 h, de un equivalente de nonilfenato de bario con 4 equivalentes de trietil-aluminio.

15 Se realizan dos ensayos comparativos.

En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado se introducen dos litros de heptano a título de disolvente, 272 g de butadieno, y se eleva la temperatura a 80°C. Se añaden luego, sucesivamente, la solución A, el
20 butil-litio y $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$.

Cuando la proporción de conversión alcanza el 70%, las reacciones se interrumpen y se recuperan los copolímeros.

Los resultados se consignan en la tabla I.

25

30

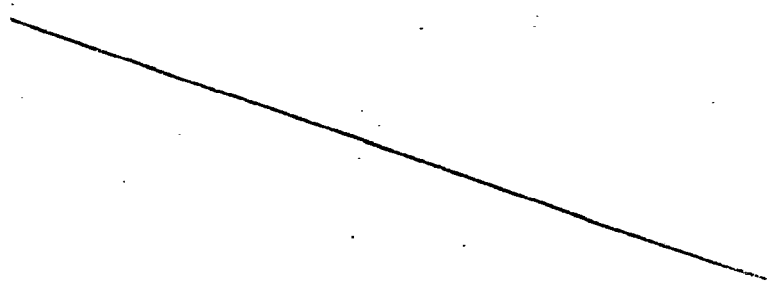


TABLA I

En- sa- yo	Composición catalítica				Tiem- po de reac- ción	Polibuta- dienos		
	Solución A		BuLi	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$		Visc. inher.	Con- tenido en trans, %	Con- tenido en 1,2 %
1	300	1200			900			
2	300	1200	900	600	60'	2,4	90	2

Se observa que el procedimiento que utiliza la composición catalítica (2) permite obtener, por una parte, un aumento apreciable (12%) del contenido de encadenamientos 1,4-trans, y por otra parte polímeros de viscosidad más elevada, en tiempos más cortos.

Ejemplo II

Este ejemplo se refiere a la preparación de copolímeros de butadieno y estireno.

Se realizan dos ensayos en un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado. Se introducen dos litros de heptano, y estireno y butadieno en cantidades tales que la proporción en peso monómeros/heptano es 1/5. Se eleva la temperatura a 80°C, y luego se añade la composición catalítica constituida por: la solución A definida en el ejemplo 1; el butil-lítico; y

$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$.

Cuando la proporción de conversión alcanza 80% se interrumpen las reacciones y se recuperan los copolímeros.

Los resultados se consignan en la tabla II.

TABLE II

Composición catalítica				Tiempo de reacción	% de estireno inicial	Visc. inher.	Copolímeros			
Ensayo	Solución A Ba(OH) ₂	AlEt ₃	BuLi				C ₂ H ₅ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OLi	Contenido en trans-1,4 %	Contenido en 1,2 %	Contenido de estireno incorporado, %
E 1	440	1760	1320	1100	2 h	18	2,1	87	3	10
E 2	440	1760	1320	1100	2 h 10	25	1,98	87	3	14

1

5

10

15

20

25

30

1

5

TABLA II

Composición catalítica					Tiempo de reacción
Ensayo	Solución A		BuLi	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$	
	Ba(OR) ₂	AlEt ₃			
E 1	440	1760	1320	1100	2 h
E 2	440	1760	1320	1100	2 h 10

10

15

20

25

30

Tiempo de reacción	% de estireno inicial	Copolímeros			
		Visc. inher.	Contenido en trans-1,4 %	Contenido en 1,2 %	Contenido de estireno incorporado, %
2 h	18	2,1	87	3	10
2 h 10	25	1,98	87	3	14

1 Con probetas de estos copolímeros y de caucho natural (NR), cargados con 50 partes de negro HAF por 100 partes de elastómero, pero sin vulcanizar, se efectúan medidas de fuerza-alargamiento a 25°C, medida de la "resistencia
5 en crudo". Las medidas fuerza-alargamiento se realizan con probetas "haltero" de 2,5 mm de espesor, y se efectúan con ayuda de un dinamómetro electrónico "Instron", 24 horas tras moldeo, y con una velocidad de tracción de 10 cm/mn. Los resultados obtenidos se representan en un gráfico en el que
10 las ordenadas representan la fuerza ejercida, en g/mm², y las abscisas representan el alargamiento (en %). Se observa que los polímeros obtenidos poseen una resistencia al alargamiento análoga a la del caucho natural (NR),

Ejemplo 3

15 Se dispone una solución A, constituida por la mezcla, previamente formada a 80°C durante 1 h, de un equivalente de nonilfenato de bario y de 4 equivalentes de trietil-aluminio.

20 En un reactor bajo presión de nitrógeno rectificado se introduce continuamente una mezcla de tolueno, de butadieno y de estireno en cantidades tales que la proporción en peso monómeros/disolvente sea igual a 1/4, y la proporción butadieno/estireno sea igual a 4.

25 Se introducen, igualmente de forma continua, la solución A, el butil-litio y $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$, en cantidades tales que la proporción molar Ba/BuLi sea igual a 1/3 y la proporción Ba/alcoholato-éter sea igual a 2/5. Se regula el caudal de manera que se tengan en el reactor
30 600×10^{-6} átomos-g de Ba por 100 g de monómeros, y un tiempo de permanencia de 1 h. La copolimerización se efectúa a

1 80°C.

El tanto por ciento de conversión alcanzado es de 65%. A la salida del reactor se recupera continuamente el copolímero formado. Este contiene 11% en peso de estireno, 5 y posee una viscosidad inherente de 1,9. El contenido de encadenamientos 1,2 es 4%, y el de encadenamientos 1,4 trans es 80%.

Ejemplo 4

Se utiliza una composición catalítica constituida por la solución A definida en el ejemplo precedente, butil-10 -litio y $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OLi$. En una botella Steinie de 250 ml, bajo presión de nitrógeno rectificado, se introducen 100 ml de heptano a título de disolvente, y 13,6 g de butadieno. Se añade luego la composición catalítica y se pone la bote-15 lla en un baño con termostato a 80°C, en el que se agita.

Al final de la reacción, cuando la proporción de conversión alcanza el 80%, el polibutadieno se recupera según un método usual. Los resultados se consignan en la siguiente tabla III.

20

TABLA III

Composición catalítica				Tiempo de reacción	Polibutadieno		
Solución A					Visc. inher.	Con-tenido en trans 1,4, %	Con-tenido en 1,2, %
Ba (OR) ₂	Al Et ₃	BuLi	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OLi$				
100	400	300	200	45'	1,0	90	3

25

Ejemplo 5

30

Se utiliza un sistema catalítico constituido por

1 la solución A definida en el ejemplo 1 - butil-litio -
 $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2ONa$, y se realiza un ensayo repitiendo la
 forma de operación del ejemplo 4. Los resultados obtenidos
 se consignan en la tabla IV.

5

TABLA IV

Composición catalítica				Tiempo de reacción	Polibutadieno		
Solución A		BuLi	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2ONa$		Visc. inher.	Contenido en trans-1,4, %	Contenido en 1,2, %
Ba(OR) ₂	AlEt ₃						
200	800	600	200	2 h	0,9	82	4

10

Ejemplo 6

15 Se utiliza un sistema catalítico constituido por la
 solución A definida en el ejemplo 3 - BuLi- $C_2H_5(OCH_2CH_2)_3OLi$,
 y se realiza un ensayo repitiendo la forma de operación del
 ejemplo 5. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla
 V.

20

TABLA V

Composición catalítica				Tiempo de reacción	Polibutadieno		
Solución A		BuLi	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_3OLi$		Visc. Inher.	Contenido en trans-1,4, %	Contenido en 1,2, %
Ba(OR) ₂	AlEt ₃						
25 60	240	180	120	1 h 30	2,03	85	3

30

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o 438.160 solicitada el 3 de Junio de 1975 por: "Un procedimiento de polimerización de dienos conjugados", o copolimerización de dienos conjugados con otros dienos conjugados o con compuestos vinil-aromáticos, según las cuales para preparar polímeros o copolímeros que tienen si-
15 multáneamente contenidos elevados de encadenamientos trans-1,4 y contenidos pequeños de encadenamientos 1,2, dichas mejoras están caracterizadas porque los monómeros se ponen a reaccionar, en continuo o en discontinuo, en masa o en solución, en un disolvente alifático, cicloalifático o aromá-
20 tico, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, en presencia de una composición catalítica constituida por un iniciador de organo-litio y por un cocatalizador compuesto que comprende un compuesto de bario, de estroncio o de calcio, un compuesto organometálico de los metales de los grupos 2 B
25 ó 3 A de la clasificación periódica de los elementos de la tabla de Mendelceev, y un alcoholato-éter o -amina de un metal alcalino.

30 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el compuesto de bario, de estroncio o de calcio se mezcla con el compuesto organometálico del grupo 2 B

1 ó 3 A de la clasificación periódica de los elementos a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, durante aproximadamente una hora, para formar una mezcla "previamente formada".

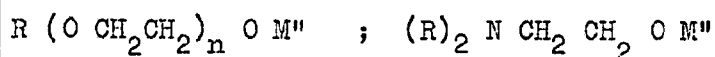
5 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizadas porque los constituyentes se presentan en cantidades tales que las proporciones molares estén comprendidas entre los límites siguientes:

10 $1 \leq \frac{\text{moles de compuesto organometálico 2 B ó 3 A}}{\text{moles de compuesto alcalinoterreo}} \leq 5$

$0,025 \leq \frac{\text{moles de compuesto de Ba ó Sr ó Ca}}{\text{átomo-gramo de litio}} \leq 1$

$1 \leq \frac{\text{moles de alcoholato alcalino}}{\text{moles de compuesto de Ba ó Sr ó Ca}} \leq 4$

15 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizadas porque el alcoholato de metal alcalino responde a una de las fórmulas siguientes:



20 en las que M'' representa un metal alcalino tal como el litio, sodio, potasio, R un radical alcohilo, y n un número entero.

25 5ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª o 4ª, caracterizadas porque se utiliza como dieno el butadieno, como compuesto vinil-aromático el estireno, estando constituida la composición catalítica por n-butil-litio, un fenato de bario, un trialcoholil-aluminio y un alcoholato-eter o -amina de litio.

6ª.- Mejoras según la reivindicación 5ª, caracterizadas porque el alcoholato-éter de litio es $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OLi$.

30 7ª.- Mejoras según la reivindicación 5ª, caracterizadas porque el alcoholato-amina de litio es $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OLi$.

1 8ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la pater-
te principal Nº 438.160 solicitada el 3 de Junio de 1975 por:
"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE BIENOS CONJUGADOS".

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 08.FEB.1977

P.A.

15

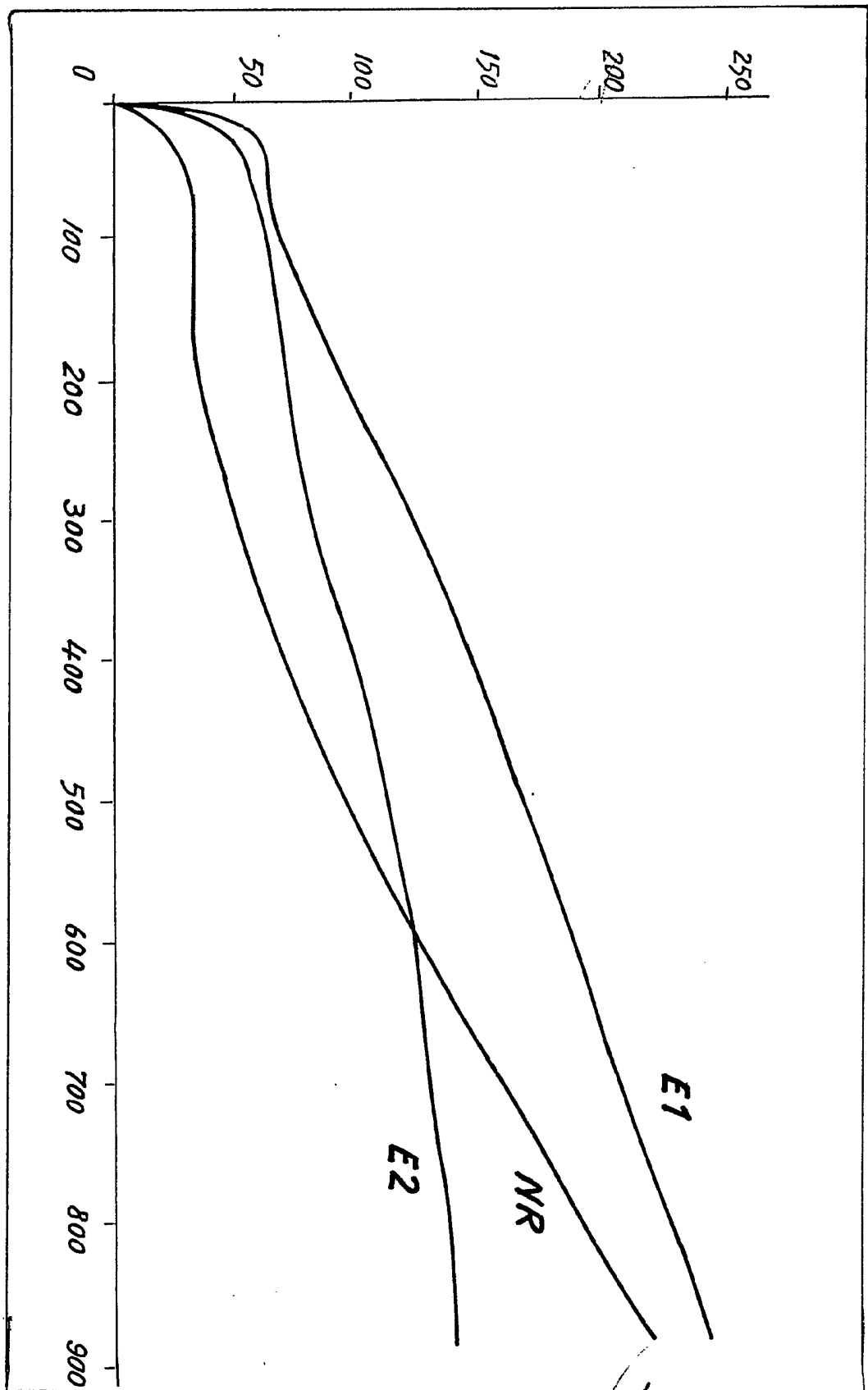
Alberto de Eizaburu
For Poder



20

25

30



Alberto de Alzaburu
Por Poder,