



19 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	459329	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	31 MAYO 1977	

9.0 ENE. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 25 390.7	5.6.76	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR ORGANOMETALICO MIXTO CONTENIENDO URANIO.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Gerd Sylvester, Josef Witte, Günter Marwede.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a catalizadores organometálicos mixtos, conteniendo uranio, así como a su empleo para la polimerización o copolimerización estereo-específica de diolefinas o de mezclas de diolefinas y monoolefinas.

5 En especial, se refiere la invención a un procedimiento para la obtención de polibutadieno conteniendo más de un 97 % de unidades cis-1,4.

10 Ya se conoce desde hace tiempo que la polimerización de las diolefinas es acelerada por catalizadores que contienen uranio.

Así, la patente US 3 065 217, por ejemplo, describe un catalizador obtenido de metal de uranio, tricloruro de aluminio y un alquilo metálico, que cataliza las diolefinas para formar polímeros de configuración cis. Además, se conoce 15 por la publicación alemana DAS 1.420.456 que las diolefinas forman polímeros con la configuración 1,4 en presencia de compuestos organometálicos de uranio como catalizador. Finalmente, la patente US 3.676.411 menciona el hecho de que las 20 diolefinas, especialmente los butadienos, se polimerizan con un catalizador mixto compuesto de una sal de uranio de ácidos carboxílicos, aluminio trialquílico o hidruro de aluminio dialquílico y un ácido Lewis. Los compuestos de uranio descritos en la columna 2, líneas 26 a 35 de esta patente US no forman catalizadores muy activos. La transformación obtenida 25 es sólo moderada a pesar de las grandes cantidades de catalización y los tiempos de reacción muy largos que son necesarios.

30 Por las publicaciones alemanas DOS 2.257.786 y 2.359.586 se conoce que algunos compuestos de uranio especiales son adecuados para la preparación de catalizadores más

activos que polimerizan el butadieno para formar productos con una proporción muy alta (más de un 96 %) de unidades cis-1,4. Sin embargo, todos los compuestos de uranio empleados para la preparación de los catalizadores son extraordinariamente sensibles al oxígeno atmosférico y a la humedad. En algunos casos, los compuestos de uranio son hasta térmicamente inestables y, de hecho, se descomponen a temperaturas inferiores a temperatura ambiente. Estas propiedades hacen que sean muy difíciles de manipular y se oponen a un amplio uso en escala industrial.

De la solicitud con prioridad italiana 32206/A-72, en la que se basa la publicación alemana DOS 2.356.586 y que mientras tanto ha sido publicada como patente italiana, se menciona adicionalmente la posibilidad de utilizar formiato de uranio y acetato de uranio como componente del catalizador mixto. Sin embargo, estos dos compuestos ya no fueron tenidos en consideración al presentar la correspondiente solicitud alemana.

En un artículo del mismo solicitante, que se publicó en Rubber Chemistry and Technology, 47, nº 5, página 1180 (1975), las sales de uranio de los ácidos carboxílicos se mencionan expresamente como inadecuadas. Catalizadores altamente activos sólo se obtienen con los compuestos II-alílicos  $U(C_3H_5)_4$  y  $U(C_3H_5)_3X$  y con compuestos del grupo que comprende alcóxidos de uranio, especialmente  $U(OCH_3)_4$ .

El objeto de la presente invención es desarrollar catalizadores mixtos, que contengan uranio, insensibles y técnicamente fácil de manipular, así como un procedimiento para la polimerización o copolimerización altamente específica de diolefinas, en caso dado en mezcla con monoolefinas.

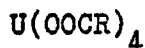
5 Contrario a la opinión expresada en la literatura arriba referenciada algunos carboxilatos de uranio (IV) en conjunción con co-catalizadores adecuados, son capaces de catalizar rápidamente la reacción de diolefinas y dar altos rendimientos de productos de alta calidad conteniendo más de un 97 % de unidades cis-1,4 y menos de un 1 % de unidades 1,2.

Según la presente invención se obtienen, por lo tanto, catalizadores mixtos compuestos de

- 10 a) sales de uranio de ácidos carboxílicos,  
b) ácidos Lewis y  
c) alquilos de aluminio y/o hidruros de alquilos de aluminio, caracterizado por el hecho de que el componente a) es una sal de uranio presente en la etapa de oxidación formal +4 de un ácido carboxílico conteniendo como mínimo 3 átomos de carbono.  
15 no.

La presente invención provee, además, un procedimiento para la polimerización de diolefinas o mezclas de diolefinas con monocolefinas, en el que la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador mixto arriba mencionada y a los polímeros obtenidos por este procedimiento.  
20

El componente a) puede ser un compuesto correspondiente a la fórmula general



25 donde los grupos representados por R, que pueden ser iguales o diferentes, son radicales alquilo insustituídos, saturados o insaturados con 2 a 30 átomos de carbono, donde el grupo carboxilo está enlazado a un átomo de carbono primario, secundario o terciario, un radical alquilo cicloalifático con 3 a 12 átomos de carbono o un radical aromático con 6 a 24 átomos de

carbono. Los radicales alquilo, cicloalquilo o aromático pueden estar, asimismo, sustituidos una o varias veces, preferentemente 1 a 3 veces, por los siguientes grupos: flúor, cloro, bromo, iodo, hidroxilo, nitro, amino,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}_1$ ,  $-\text{OR}_1$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}_1$ .  $\text{R}_1$  tiene el mismo significado como R insustituído, debiendo, sin embargo, la suma de los átomos de carbono en R y  $\text{R}_1$  en el caso de los restos alquilo saturados o insaturados ser de 3 a 30 átomos de carbono.

Compuestos de uranio preferentes son aquéllos donde los grupos representados por R, que pueden ser iguales o diferentes, son radicales alquilo de cadena recta o cadena ramificada, saturados, con 2 a 17 átomos de carbono, radicales cicloalifáticos con 5 a 7 átomos de carbono o un radical aromático con 6 a 18 átomos de carbono, conteniendo el radical R en caso dado los sustituyentes ya mencionados.

Como ejemplo se mencionan los siguientes ácidos carboxílicos: ácido propiónico, ácido  $\alpha$ -cloropropiónico, ácido  $\beta$ -cloropropiónico, ácido  $\alpha, \alpha$ -dicloropropiónico, ácido  $\alpha$ -bromopropiónico, ácido  $\beta$ -iodopropiónico, ácido n-butírico, ácido  $\beta$ -clorobutírico, ácido  $\gamma$ -bromobutírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido valérico, ácido pivalico, ácido n-caprónico, ácido  $\delta$ -cloro-n-caprónico, ácido isocaprónico, ácido hexan-1-carboxílico, ácido hexan-2-carboxílico, ácido metil-dietil-acético, ácido heptan-1-carboxílico, ácido heptan-3-carboxílico, ácido 2-metil-hexan-2-carboxílico, ácido trietil-acético, ácido octan-1-carboxílico, ácido nonan-1-carboxílico, ácido laurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido  $\alpha$ -bromopalmítico, ácido esteárico, ácido tricosan-carboxílico, ácido melísico, ácido penten-4-carboxílico, ácido angélico, ácido 2,6-dimetil-2-heptanóico-(7), ácido oléico, ácido ciclo-

propan-carboxílico, ácido ciclopentan-carboxílico, ácido ciclohexan-carboxílico, ácido benzoico, ácido o-clorobenzoico, ácido m-clorobenzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido  $\alpha$ -naftóico, ácido  $\beta$ -naftóico, ácido fenilacético, ácido trifenilacético, ácido triciclohexil-acético, ácido mandélico, ácido o-toluílico, ácido m-toluílico, ácido p-toluílico, ácido o-nitrobenzoico, ácido m-nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido antracén-9-carboxílico, ácido nafténico.

Compuestos de uranio adecuados son, por ejemplo, el ciclohexancarboxilato de uranio(IV), el benzoato de uranio(IV), el o-clorobenzoato de uranio(IV), el 2-etilhexanoato de uranio(IV), el fenilacetato de uranio(IV), el palmitato de uranio(IV), el butirato de uranio(IV) y el propionato de uranio(IV).

También es posible emplear compuestos de uranio obtenidos de mezclas de ácidos carboxílicos o sus derivados. Un ejemplo de esto es el ácido versático empleado en la industria (R = marca registrada de Shell company), una mezcla de ácidos carboxílicos saturados de la composición  $C_9H_{18}O_2$  a  $C_{11}H_{22}O_2$  con un margen de ebullición de 140 a 162°C y con una proporción del 90 % de los ácidos carboxílicos conteniendo un átomo de carbono terciario adyacente al grupo carboxilo y un 10 % de los ácidos carboxílicos conteniendo un átomo de carbono secundario correspondiente.

Los carboxilatos de uranio(IV) se pueden obtener por métodos descritos en la literatura. El Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 27, 265 - 266, (1965) describe, por ejemplo, la obtención de isobutirato de uranio(IV), isovalerato de uranio(IV), caproato de uranio(IV) y benzoato de uranio(IV). El Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 28, 1385 - 95

(1966) describe, entre otros, el heptanoato de uranio(IV), mientras la Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 346, 332 - 336 (1966), describe el laurato de uranio(IV), el miristato de uranio(IV), el palmitato de uranio(IV) y el estearato de uranio(IV).

Asimismo es posible emplear los procedimientos conocidos para la obtención del formiato de uranio(IV) y acetato de uranio(IV) para la obtención similar de compuestos de uranio de ácidos carboxílicos superiores.

Como componente b) se emplean los así llamados ácidos Lewis. Como ejemplo se hace referencia a los haluros organometálicos, donde el átomo de metal pertenece a los grupos 2a, 3a y 4a de la tabla periódica (Handbook of Chemistry and Physics, 45 edición 1964 - 65, publicado por The Chem. Rubber Co., 2310 Superior Ave.N.E., Cleveland, Ohio), y los haluros de los grupos de elementos 3a, 4a, 4b, 5a, 6b, y 8 del sistema periódico. Se da especial énfasis a los bromuros o cloruros de alquil-aluminio, y a los haluros de aluminio, estaño, antimonio, fósforo, titanio y boro.

Representantes de estas clases son, por ejemplo, el bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, dibromuro de metil-aluminio, dicloruro de metil-aluminio, dibromuro de etil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, dibromuro de butil-aluminio, dicloruro de butil-aluminio, bromuro de dimetil-aluminio, cloruro de dimetil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dibutil-aluminio, cloruro de dibutil-aluminio, sesquibromuro de metil-aluminio, sesquicloruro de metil-aluminio, sesquibromuro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, cloruro de estaño(II), bromuro de estaño(II), tricloruro de antimonio, pentacloruro

de antimonio, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, tetracloruro de estaño, tetracloruro de titanio y trifluoruro de boro.

5 Tienen preferencia el tribromuro de aluminio, tri-  
cloruro de aluminio, dicloruro de metil-aluminio, dicloruro  
de etil-aluminio, dicloruro de butil-aluminio, cloruro de  
dimetil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, cloruro de dibu-  
til-aluminio, tricloruro de trimetil-dialuminio, y tricloruro  
de trietil-dialuminio, y, en particular, tiene especial prefe-  
10 rencia el uso de tribromuro de aluminio, dicloruro de etil-  
aluminio, cloruro de dietil-aluminio y tricloruro de trietil-  
dialuminio.

El componente c) del sistema catalizador mixto se  
compone de alquilos de aluminio y/o hidruros de alquil-alumi-  
15 nio y, preferentemente, de hidruros de trialquil-aluminio y  
dialquil-aluminio. Ejemplos representativos de estas clases  
son trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tri-n-propil-alumi-  
nio, triisopropil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, triisobutil-  
aluminio, tripentil-aluminio, trihexil-aluminio, tri-ciclo-  
20 hexil-aluminio, trioctil-aluminio, trifenil-aluminio, triben-  
cil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, hidruro de dipropil-  
aluminio, hidruro de dibutil-aluminio, hidruro de difenil-alu-  
minio e hidruro de dibencil-aluminio.

De estos compuestos tiene preferencia el uso del  
25 trietil-aluminio, tri-n-propil-aluminio, triisopropil-alumi-  
nio, tri-n-butil-aluminio, triisobutil-aluminio, trihexil-  
aluminio y triciclohexil-aluminio, y, con especial preferen-  
cia, el empleo de tri-n-butil-aluminio y triisobutil-aluminio.

La proporción molar entre los componentes a), b) y  
30 c) puede variar entre amplios límites. La proporción molar

entre a) y b) asciende entre 100 : 1 y 1 : 20, preferentemente entre 5 : 1 y 1 : 10, y, con especial preferencia, entre 3:1 y 1:3. La proporción molar entre a) y c) asciende entre 1:10 y 1:200, preferentemente entre 1 : 20 y 1 : 80 y, con especial preferencia, entre 1:20 y 1:40.

El catalizador se puede preparar reaccionando los componentes a), b) y c) bien simultáneamente o sucesivamente en cualquier orden, bien en presencia o bajo ausencia de un disolvente inerte.

Durante esta reacción puede estar presente una pequeña cantidad del monómero, Sin embargo, es preferible adoptar el siguiente procedimiento: el componente a) se hace reaccionar inicialmente con el componente b) bien en presencia o bajo ausencia de un disolvente inerte, por ejemplo, tolueno, hexano o, preferentemente, ciclohexano, a una temperatura por encima del punto de fusión y por debajo del punto de ebullición del disolvente empleado, preferentemente a una temperatura entre 0 y 50°C. El tiempo de reacción entre estos dos componentes se puede variar entre amplios límites. Por razones económicas y prácticas, el tiempo de reacción será preferentemente entre 5 y 30 minutos. A continuación se agrega el componente c) al producto de reacción bajo agitación. Para esta parte de la reacción y para el subsiguiente envejecimiento del catalizador la temperatura se puede seleccionar dentro del margen delimitado por el punto de fusión y el punto de ebullición del disolvente. La temperatura de reacción estará preferentemente en la zona entre 0 y 50°C y el envejecimiento se efectúa preferentemente a temperatura ambiente. La actividad del catalizador no está en su óptimo inmediatamente después de la adición del componente c). Esta aumenta gradualmente y alcanza su va-

lor máximo después de un período, que oscila entre unos pocos minutos hasta unas 24 horas. El catalizador retiene su actividad generalmente durante varias semanas, por lo que se puede utilizar 5 minutos o más de 4 semanas después de la adición del componente c). El envejecimiento se efectúa preferentemente durante un período, que llega de 20 minutos a 48 horas.

El catalizador mixto conteniendo uranio según la presente invención se puede utilizar para la polimerización de diolefinas o mezclas de diolefinas y monoolefinas. El catalizador mixto se agrega a los monómeros a reaccionar en una cantidad suficiente para producir un efecto catalítico. Esta cantidad se puede determinar experimentalmente por el experto medio.

Preferentemente se agrega de 0,002, con especial preferencia 0,01 a 1,5 mmoles del catalizador, calculado sobre el componente a), por 100 g de monómero.

Ejemplos de diolefinas son 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno, mientras que como olefinas se pueden emplear, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, penteno o hexeno.

La polimerización se efectúa bien en presencia o bajo ausencia de disolventes, preferentemente, sin embargo, en presencia de disolventes. Estos disolventes deben ser inertes con respecto al sistema catalizador empleado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Se da preferencia al uso de disolventes no aromáticos, tales como n-hexano, isohexano, heptano y ciclohexano, siendo particularmente preferido el ciclohexano.

La temperatura de polimerización se encuentra entre

-80°C y 100°C, preferentemente en la zona de 0°C a 80°C.

El procedimiento de polimerización según la presente invención se puede efectuar tanto en forma continua como en tandas.

5           En una forma de realización usual del procedimiento según la presente invención, la cantidad de catalizador preformado necesario se agrega a la mezcla de ciclohexano y 5 a 30 partes en peso, preferentemente 10 a 20 partes en peso de butadieno. La reacción de polimerización comienza inmediatamente después de haberse agregado el catalizador. A 10 temperaturas de unos 40°C se ha logrado una transformación del más del 90 % después de 30 minutos a 5 horas.

Una vez alcanzada la transformación deseada, el catalizador se desactiva mediante adición de pequeñas cantidades de, por ejemplo, agua, amoníaco, aminas o alcoholes. Se 15 agregan los estabilizadores standard a la solución polímera en las cantidades usuales antes de elaborarle. Ejemplos de estabilizadores usuales son los fenoles estéricamente impedidos o las aminas aromáticas, por ejemplo, 2,6-di-terc.butil- 20 4-metil-fenol.

Los polímeros se aíslan por precipitación con un no-disolvente, por ejemplo, metanol, etanol, acetona o, preferentemente, por destilación de vapor del disolvente. El secado se efectúa por métodos usuales, por ejemplo, en un armario 25 secador o en un secador de tornillo sinfín.

El polibutadieno obtenido, por ejemplo, según la presente invención, presenta una proporción en enlaces dobles cis-1,4 de  $\geq 97\%$ . Este presenta una procesabilidad claramente mejorada en comparación con los productos comercialmente 30 disponibles. Aplicaciones preferentes son las cubiertas de

vehículos y los artículos industriales de goma.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

5 a) Preparación del catalizador

0,15 mmoles de  $AlBr_3$  se agregan a una suspensión de 0,3 mmoles de tetrabencato de uranio en 15 cc de ciclohexano anhidro saturado con nitrógeno. La mezcla se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente bajo ausencia de aire y se agregan 7,5 mmoles de  $Al(iC_4H_9)_3$ , continuando la agitación durante otras 2 horas.

b) Polimerización

200 cc de ciclohexano hirviendo se introducen como disolvente en una botella de vidrio de 500 cc de capacidad. Se introduce una fuerte corriente de nitrógeno en el líquido durante 2,5 minutos, después de lo cual se cierra la botella con un tapón de goma y un tapón de corona de metal, que ha sido taladrado, de manera que se puedan insertar agujas de inyección. Después de enfriar, se introducen 0,1 mmoles del catalizador producido según el ejemplo 1a) en la botella a través de una jeringa con una aguja de inyección. Se introducen entonces 20 g de monómero líquido a través de la aguja de inyección, que se ha conectado directamente a un cilindro conteniendo butadieno.

25 La botella conteniendo la mezcla de reacción se deja reposar durante 3 horas a  $25^{\circ}C$ . Después de esto se descorcha la botella y su contenido se precipita con 0,5 litros de etanol, que contienen un 0,5 % de antioxidante.

El polímero coagulado se seca en vacío a 50°C hasta obtener un peso constante. El rendimiento en polímero sólido asciende a 18,3 g (91,5 %, calculado sobre el butadieno utilizado). La viscosidad inherente ( $\eta_{inh} = \ln \eta/c$ ) de una solución al 0,2 % del polímero en tolueno a 25°C asciende a 4,06 dl/g. La determinación de la microestructura por espectroscopia infrarrojo da los siguientes resultados:

98,7 % de unidades cis-1,4  
0,7 % de unidades trans-1,4  
0,6 % de unidades 1,2

#### Ejemplos 2 - 6

Estos ejemplos indican que como componente b) se pueden emplear distintos ácidos Lewis y que no se influencia la alta estereo-especificidad de la polimerización de butadieno.

Los catalizadores se prepararon de la misma forma como descrito en el ejemplo 1a). Se emplearon para la polimerización durante 18 horas después de la adición del componente c). La polimerización se realizó en un recipiente purgado con nitrógeno, dotado de agitador, en el que se habían introducido aproximadamente un 15 % de solución de butadieno en ciclohexano, seguido de la adición del catalizador.

El recipiente de reacción se rodeó de un envolvente, a través del cual podía circular agua a una temperatura de 0 a 90°C. La temperatura de reacción se midió mediante un termómetro, que conducía al recipiente. Después del período de reacción necesario, el catalizador se desactivó con una mezcla de ciclohexano y etanol y el polímero se precipitó con aproximadamente 1,5 veces la cantidad de etanol. Al etanol se le ha-

bían agregado 0,3 % (calculado sobre el polibutadieno) de un antioxidante. El polímero coagulado se secó en vacío a 50°C hasta obtener un peso constante. Las condiciones de ensayo y los resultados se han resumido en la tabla 1 a continuación.

11a

Tabla 1

Ejemplo Nº	Catalizador			Proporción molar
	a)	b)	c)	
2	U(oct) <sub>4</sub>	AlBr <sub>3</sub>	Al(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1 : 0,5 : 25
3	"	EtAlCl <sub>2</sub>	"	1 : 1 : 25
4	"	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	"	1 : 1 : 25
5	"	EtAlCl <sub>2</sub>	"	1 : 1,5 : 25
6	"	AlCl <sub>3</sub>	"	1 : 0,5

## Polimerización

mMoles de U/100 g de butadieno	Temp.	Tiempo de reacción	Rendimiento	$\ln \eta_{r/c}$	% cis 1,4
0,15	40°	3 h	96 %	2,5	98,9
0,17	40°	3 h	87 %	3,3	98,2
0,25	40°	3 h	99 %	3,5	98,0
0,15	40°	3 h	82 %	3,3	98,3
0,3	25°	3 h	22 %	2,1	97,4

Ejemplos 7 - 11

Estos ejemplos indican cómo repercute la variación de la proporción del componente a) con respecto al componente c) sobre el rendimiento y la estereoespecificidad, y que mediante esta medida se puede regular el peso molecular del polímero. El catalizador se obtuvo y la polimerización se realizó en igual forma como descrito en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la tabla 2 a continuación.

% de cis-1,4	Microestructura % de trans-1,4	% de 1,2	$\ln \frac{\eta_{r/c}}{[\eta]_g}$
98,1	1,3	0,6	4,76 + gel
97,8	1,5	0,7	4,91 + gel
98,9	0,5	0,6	3,76
98,5	0,9	0,6	4,03
98,8	0,7	0,5	3,3

Tabla 2

Ejemplo	U:AlBr <sub>3</sub> :Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Butadieno g	Rendimiento	
			g	%
7	1:0,5:10	23,2	1,4	6
8	1:0,5:15	21,6	0,7	6
9	1:0,5:20	22,0	16,3	74
10	1:0,5:25	19,2	17,6	92
11	1:0,5:30	20,8	15,6	75

Ejemplos 12 - 18

Estos ejemplos muestran que  $U(C_6H_5CO_2)_4$  y  $U(C_7H_{15}CO_2)_4$  no son los únicos compuestos de uranio adecuados, sino que también con otros carboxilatos de uranio se pueden preparar catalizadores muy activos.

Los catalizadores se obtuvieron según el método descrito en el ejemplo 1a) y con la proporción de componentes especificada en el ejemplo. En todos los ejemplos se empleó  $AlBr_3$  como ácido Lewis b) y  $Al(i-C_4H_9)_3$  como componente c).

La polimerización se efectuó en ciclohexano a  $25^{\circ}C$  en igual forma como descrito en el ejemplo 1b). El tiempo de reacción era de 3 horas.

Los resultados se indican en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Compuesto de U	mMoles de U por 100 g de butadieno
12	0,1 mMoles $U(C_{12}H_4CO_2)_4$	0,5
13	" " $U(C_{15}H_{31}CO_2)_4$	0,5
14	" " $U(C_2H_5CO_2)_4$	0,5
15	" " $U(C_3H_7CO_2)_4$	0,5
16	" " $U(C_6H_{11}CO_2)_4$	0,4
17	" " $U(C_6H_5CH_2CO_2)_4$	0,5
18	" " $U(\text{vers.})_4^{\ddagger}$	0,5

† Mezcla de sal de uranio del ácido versático

†† No medido

Rendimiento %	% de cis-1,4	Microestructura % de trans-1,4	% de 1,2	$\ln \eta_r/c$ [dl/g]
67	98,6	0,8	0,6	4,02 + huellas de gel
15	97,9	1,3	0,8	1,63 + gel
97	98,2	1,4	0,5	+ +
80	+ +			+ +
94	98,7	0,7	0,6	3,32
90	98,3	1,0	0,7	4,12
99	98,3	0,8	0,9	2,40

Ejemplos 19 - 22

En estos ejemplos se muestra que también se pueden obtener altos rendimientos de polibutadieno empleando concentraciones de catalizador más bajas que en los ejemplos anteriores.

5

El catalizador se obtuvo por el método descrito en el ejemplo 1a).

El tiempo de pre-formación era de 24 horas.

La polimerización se realizó en igual forma como descrito en el ejemplo 2, excepto que se emplearon las cantidades de catalizador indicadas en la tabla 4 a continuación.

10

Polimerización			
mMoles de U por 100 g de butadieno	Temp.	Tiempo	Rendimiento
0,16	20 <sup>o</sup> C	3 h	100 %
0,08	45 <sup>o</sup> C	3 h	100 %
0,06	55 <sup>o</sup> C	4 h	100 %
0,02	55 <sup>o</sup> C	5 h	85 %

Tabla 4

Ejemplo	Catalizador			a:b:c (proporción molar)
	a)	b)	c)	
19	$U(C_7H_{15}CO_2)_4$	$AlBr_3$	$Al(i-C_4H_9)_3$	1:0,5:25
20	"	"	"	"
21	"	"	"	"
22	"	"	"	1 : 0,8 : 25

Ejemplo 23

Este ejemplo describe la polimerización de isopreno. El catalizador se obtuvo en igual forma como descrito en el ejemplo 1a). La polimerización se efectuó en igual forma como descrito en el ejemplo 1b), con excepción de que se emplearon 30 g de isopreno en lugar de butadieno y la temperatura de reacción fué de 50°C.

El rendimiento en polímeros sólidos ascendió a 3,4 g (11 %).

Ejemplo 24

El catalizador se obtuvo según descrito en el ejemplo 1a) de  $U(C_7H_{15}CO_2)_4$ ,  $AlBr_3$  y  $Al(i-C_4H_9)_3$  en una proporción molar de 1:0,5:25 y se envejeció durante 17 horas. La polimerización se realizó en igual forma como descrito en el ejemplo 2.

El catalizador se agregó a una solución al 12 % de butadieno en ciclohexano en una cantidad tal, de manera que la concentración del catalizador ascendiese a 0,1 mmoles/l. La temperatura de polimerización se mantuvo en 40°C. La reacción se paró después de 4 horas mediante adición de metanol. Después de agregar un 0,3 % de 2,6-di-ter.butil-4-metil-fenol (calculado sobre el polímero sólido) como estabilizador, el polibutadieno se recuperó eliminando el ciclohexano por destilación con vapor.

El polímero se secó en vacío a 50°C. El rendimiento ascendió a un 95 %, calculado sobre el monómero empleado.

Análisis IR: 1,4-cis = 98,2 %; 1,4-trans = 1,1 %; 1,2 = 0,7 %.

El polímero tenía las siguientes propiedades:

Viscosidad inherente: 3,41 dl/g  
Viscosidad Mooney (ML-4', 100°C): 50  
Dureza Defo (80°C): 450p  
Elasticidad Defo (80°C): 18 %.

5 El polímero se mezcló en rodillos mezcladores y se vulcanizó.

La mezcla y el vulcanizado se sometieron a ensayos comparativos con polibutadienos de grado comercial standard, obtenidos con catalizadores de cobalto (Co-Br), titanio (Ti-Br), níquel (Ni-Br) y litio (Li-Br).

Se empleó la siguiente composición:

Polibutadieno	100 partes en peso
Zn O	3,0 partes en peso
Acido esteárico	2,0 partes en peso
15 Hollín (N330)	60 partes en peso
Aceite nafténico	15 partes en peso
Azufre	1,5 partes en peso
Vulkazit CZ <sup>®</sup> 1)	0,9 partes en peso.

1) = sulfenamida benzotiazil-2-terc.butílica, un producto de Bayer AG.

20 Con todos los productos comerciales empleados como comparación, se apreciaron claras deficiencias en la procesabilidad durante la preparación de las mezclas en rodillos mezcladores, especialmente a temperaturas superiores a 50°C.

25 Por el contrario, el polibutadieno obtenido según la presente invención, se pudo elaborar excelentemente a temperaturas hasta 90°C. Se formó inmediatamente una piel de laminación lisa, que no presentaba ni agujeros ni agrietamien-

tos. También durante y después de la adición de los componentes de mezcla se mantuvo la piel lisa y cerrada. No se presentó ningún levantamiento del cilindro. Las propiedades de los vulcanizados se han resumido en la tabla 5.

5 En comparación con los productos comerciales conocidos, se caracteriza el U-BR por alta resistencia, elevado módulo y excelentes propiedades elásticas.

Tabla 5

	Co-BR	Ti-BR	Ni-BR	Li-BR	U-BR
10 Viscosidad de la mezcla (ML-4', 100°C)	77	92	66	106	80
Resistencia a la tracción [MPa]	14,0	12,5	13,9	9,2	14,9
15 Alargamiento a la rotura [%]	450	385	455	375	490
Módulo a 300 % [MPa]	8,3	7,5	7,9	7,0	8,7
Dureza Shore A 23°/70°	63/61	63/62	62/59	66/64	63/61
Elasticidad al impacto 23°/70° [%]	51/55	47/50	46/50	48/50	53/53
20 Resistencia a la propagación del rasgado [N]	186	174	215	153	180

Ejemplos comparativos 1 - 5

25 Para demostrar que el estado de oxidación del uranio tiene un efecto crítico sobre la calidad del catalizador, se emplearon algunos compuestos de uranilo para la polimerización del butadieno bajo las condiciones que, en el caso de los carboxilatos de uranio(IV), son adecuadas para la formación del catalizador activo.

30 El catalizador se obtuvo por el procedimiento descri

to en el ejemplo la). La polimerización se realizó empleando ciclohexano como disolvente en igual forma como descrito en el ejemplo lb).

Los resultados se reflejan en la siguiente tabla 6.

16a

Tabla 6

Ejemplo com- para- tivo	Catalizador				Tiempo de pre-forma- ción
	A	B	C	A:B:C (proporción molar)	
1	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	$\text{AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	1:0,5:25	2 h
2	$\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	1:0,5:25	24 h
3	$\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1:0,5:25	24 h
4	$\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	1:0,5:25	24 h
5	$\text{UO}_2(\text{acac})_2$	$\text{AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	1:0,5:25	2 h

Polimerización

Temperatura                      Tiempo                      Rendimiento

---

50°	4 h	18 %
25°	24 h	5 %
25°	24 h	2 %
25°	24 h	7 %
25°	4 h	7 %

Ejemplos comparativos 6 - 8

Estos ejemplos realizados con fines comparativos muestran que también con carboxilatos de uranio en la etapa de oxidación + 4 como catalizador solamente se obtiene una polimerización altamente estereoespecífica del butadieno con altos rendimientos, si se emplea el proceso de la invención según se ilustra en los ejemplos anteriores, pero no por el procedimiento descrito en la patente US 3.676.411, que se ilustra en los ejemplos con compuestos de uranio.

160 cc de una solución al 15 % de butadieno en un disolvente inerte se introdujo en una botella de vidrio de 500 cc de capacidad. Se introdujeron 3 mmoles de aluminio alquílico, 0,18 mmoles de los compuestos de uranio y 0,2 mmoles de cloruro de dietil-aluminio en este orden en la botella, que después se cerró y se introdujo en un baño calentable.

Los resultados se indican en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7

Ejemplo comparativo	Compuesto de U	Disolvente	Al-alquilo
6	$U(C_6H_5CO_2)_4$	tolueno	$Al(i-C_4H_9)_3$
7	$U(ClC_6H_4CO_2)_4$	tolueno	$Al(i-C_4H_9)_3$
8	$U(C_6H_5CO_2)_4$	ciclohexano	$Al(i-C_4H_9)_3$

Tiempo de reacción	Temp.	Rendimiento	% de 1,4-cis	Microestructura	
				% de 1,4-trans	% de 1,2
24 h	50°C	17 %	85,9	11,4	2,8
24 h	50°C	22 %	88,4	9,7	1,9
24 h	50°C	27 %	93,5	4,8	1,7

Ejemplos comparativos 9 - 16

5 Estos ejemplos tienen un fin comparativo y demuestran que los compuestos mencionados en la patente italiana 971.308, esto es, el formiato de uranio(IV) y el acetato de uranio(IV), son inadecuados para la polimerización de butadieno.

Los catalizadores se produjeron y la polimerización se realizó en igual forma como descrito en el ejemplo 1a) y 1b).

10 Los resultados se reflejan en la tabla 8 a continuación.

30a

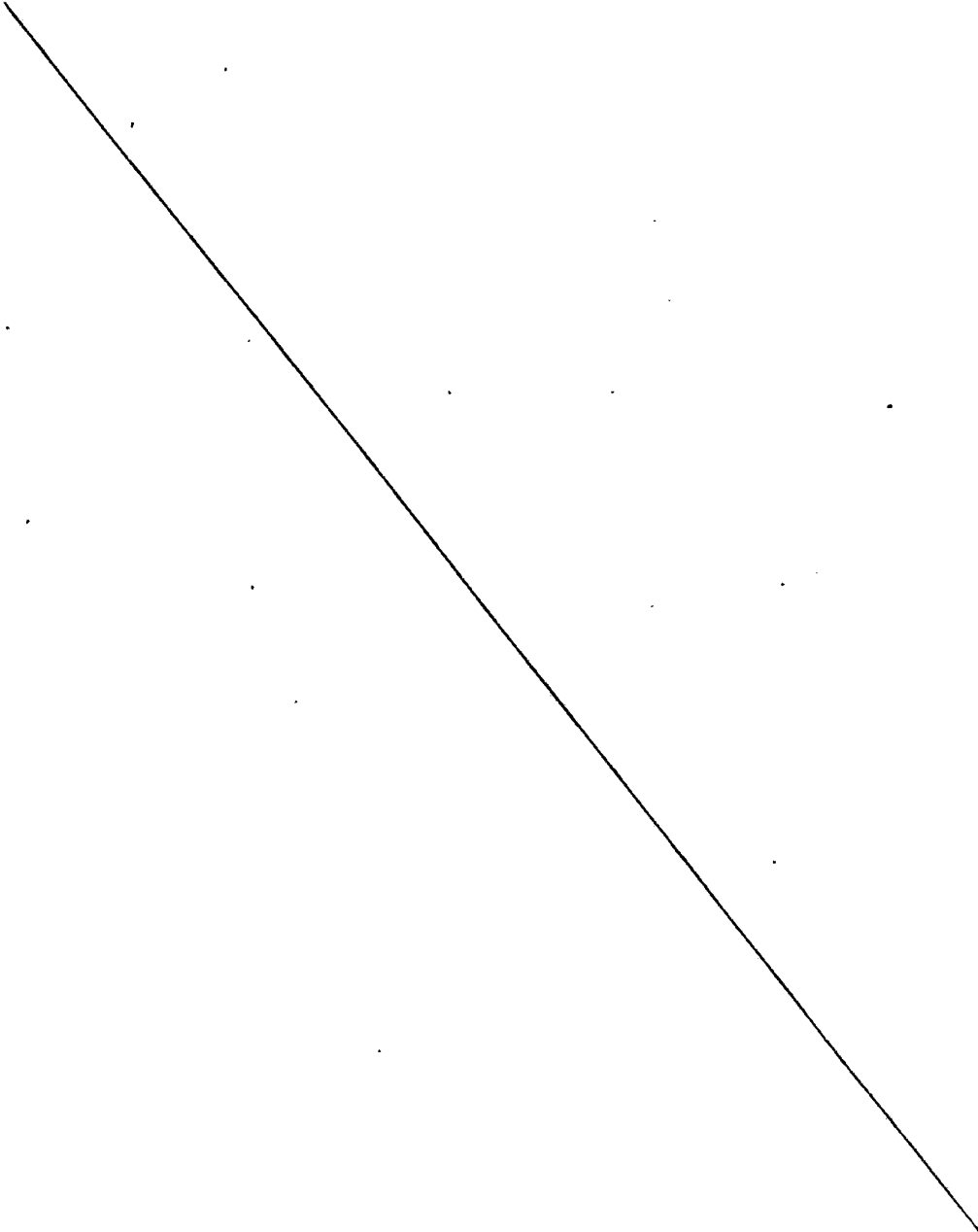
Tabla 8

Ejemplo comparativo	A	B	C	A:B:C
9	$U(HCO_2)_4$	$AlBr_3$	$Al(i-C_4H_9)_4$	1:0,5:25
10	"	"	"	"
11	"	"	"	"
12	"	"	"	"
13	$U(CH_3CO_2)_4$	"	"	"
14	"	$C_2H_5AlCl_2$	"	1:1:25
15	"	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	"	1:1:25
16	"	$(C_2H_5)_2AlCl$	"	1:1,5:25

Tiempo de pre-formación	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
5 mins.	25°	23 h	1 %
30 mins.	25°C	23 h	1 %
2 h	25°	23 h	1 %
24 h	25°	23 h	1 %
19 h	25°	3 h	1 %
19 h	25°	3 h	1 %
19 h	25°	3 h	1 %
19 h	25°	3 h	1 %

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

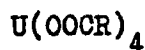
5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un catalizador organometálico mixto conteniendo uranio, caracterizado porque a) sales de uranio del ácido carboxílico, se hacen reaccionar inicialmente entre sí, después de lo cual al producto de reacción se agregan alquilos de aluminio y/o hidruros de alquil-aluminio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a) es un compuesto correspondiente a la fórmula



donde R, que puede ser igual o diferente, representa un radical alquilo insustituído con 2 a 30 átomos de carbono, estando ligado el grupo carboxilo a un átomo de carbono primario, secundario o terciario, un radical alquilo cicloalifático con 3 a 12 átomos de carbono o un radical aromático con 6 a 24 átomos de carbono y, siendo iguales o diferentes, representan un alquilo ya definido, un radical cicloalquilo o aromático, sustituido una o varias veces por halógeno, hidroxilo, nitro y/o grupos amino o por  $\begin{array}{c} \text{=O} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$  -,  $-\text{OR}_1-$  y/o  $\begin{array}{c} \text{=O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR}_1 \end{array}$  , donde  $\text{R}_1$  tiene el mismo significado como R insustituído, siendo la suma de los átomos de carbono presentes en R y  $\text{R}_1$  en el caso de los radicales de alquilo entre 3 y 30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en la fórmula indicada R es igual o diferente y representa un radical alquilo con 2 a 17 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 5 a 7 átomos de carbono o un radical aromático con 6 a 18 átomos de carbono.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) es un haluro organometálico, donde el átomo de metal pertenece a los grupos 2, 3 y 4 del sistema periódico o es un haluro de los elementos de los grupos 3a, 4a, 4b, 5a, 6b, y 8 de la tabla periódica.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción molar entre los componentes a) y b) asciende entre 100 : 1 y 1 : 20, mientras la proporción molar entre los componentes a) y c) asciende entre 1:10 y 1 : 200.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción molar entre los componentes a) y b) asciende entre 5:1 y 1:10, mientras la proporción molar entre los componentes a) y c) asciende entre 1 : 20 y 1 : 80.

7.- Procedimiento para la obtención de un catalizador organometálico mixto conteniendo uranio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAYO 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten initials]*