



ESPAÑA

10 ES 11 NUMERO 12 A1
21 472634
22 FECHA DE PRESENTACION
28-7-1978

10 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
26377 A/77	1-8-1977	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE DIOLEFINAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
ANIC S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile 216		
72 INVENTOR (ES)		
Ugo PEDRETTI, Gabriele LUGLI, Sergio POGGIO, Alessandro MAZZEI.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización y copolimerización de diolefinas, mediante empleo de un sistema catalítico constituido por un compuesto del aluminio, un ácido de Lewis y un particular compuesto de un metal perteneciente a la serie de los lantánidos; el mismo permite la realización de reacciones de polimerización y copolimerización a partir de diolefinas para dar lugar a productos con alto contenido de unidades 1-4 cis, así como con buenas características tecnológicas.

Es conocida la existencia, para la polimerización de compuestos insaturados, de catalizadores basados en derivados de las tierras raras. Así por ejemplo, la solicitud de Patente alemana Nº 2.011.543 se refiere a un método para la preparación de un sistema catalítico apto para la polimerización de diolefinas: este sistema consiste en una composición ternaria constituida por un compuesto orgánico del aluminio conteniendo al menos un enlace carbono-aluminio, un compuesto metalorgánico de un metal perteneciente al grupo III-B del sistema periódico de los elementos, lantánidos comprendidos, y un compuesto conteniendo uno o varios iones de halogenuro. El compuesto metalorgánico de los lantánidos se define como compuesto de coordinación, e incluye ligantes orgánicos conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Estos ligantes pueden ser de forma monovalente y bidentada o bien bivalente y bidentada.

Por otra parte, la Patente norteamericana Nº 3.641.188

se refiere a una composición catalítica de cuatro componentes constituidos por un compuesto de un metal de la serie de los lantánidos, un compuesto reductor del aluminio, un ácido de Lewis no protónico y un ligante fosfínico: el compuesto del lantánido puede también ser un compuesto de coordinación con un ligante monodentado. El sistema catalítico en cuestión es capaz de polimerizar compuestos etilénicamente insaturados para dar lugar a polímeros de muy bajo peso molecular: resulta así subrayado el hecho de que se obtienen encadenamientos de no más de cuatro monómeros.

La entidad solicitante ha descubierto ahora, y ello constituye el objeto de la presente solicitud, que es posible obtener polímeros de diolefinas con alto peso molecular y elevado contenido de unidades 1-4 cis empleando un sistema catalítico de tres componentes, el primero de los cuales está formado por un compuesto del aluminio no vinculado a la presencia de un enlace aluminio-carbono, el segundo está constituido por un ácido de Lewis conteniendo al menos un halógeno, y el tercero está constituido por un compuesto de un metal perteneciente a la serie de los lantánidos unido a un ligante monovalente y monodentado. En detalle, el susodicho sistema catalítico está constituido por

A) un compuesto metalorgánico del aluminio seleccionado de entre las dos siguientes clases de compuestos:

a) $R-Al-X-Y$

donde R puede ser hidrógeno o un radical hidrocar-

C) Un complejo de un metal perteneciente a la serie de los lantánidos con un número atómico de 57 a 71 del sistema periódico, en el cual el ligante, directamente ligado al metal, es un radical orgánico monovalente y monodentado seleccionado de entre los siguientes grupos: alcohólico ($-OR_1$); dialquilamínico ($-NR_1R_2$); tioalcohólico ($-SR_1$); fosfínico ($-PR_1R_2$), etc., donde R_1 , R_2 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser un grupo alquílico, cicloalquílico, arílico, conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono. Compuestos característicos de la clase reivindicada son, por ejemplo, los trialcoholatos de los lantánidos, $Ln(OR)_3$; trialquilamidas de lantánidos, $Ln(MR_1R_2)_3$; los tris-tioalcoholatos de lantánidos, $Ln(SR)_3$; los dialquifosfinatos de lantánidos, $Ln(PR_1R_2)_3$, etc. De entre los metales pertenecientes a la serie de las tierras raras, resultan preferentes el lantano, el praseodimio, el neodimio, el samario, el gadolinio y el disprosio.

Una característica peculiar del sistema catalítico empleado en el procedimiento según la presente invención es la de suministrar polímeros con un contenido de unidades 1,4 cis más alto que los hasta ahora conocidos y, simultáneamente, con pesos moleculares medios y distribuciones de los pesos moleculares variables en un amplio intervalo, permitiendo así la producción de polímeros con características adaptables a diversas exigencias de aplicación.

Es sabido, en efecto, que las propiedades tecnológicas de

un elastómero diénico con estructura 1,4-cis dependen de su pureza estérica, de la curva de distribución de los pesos moleculares y del valor medio del peso molecular.

5 También es sabido que algunos elastómeros sintéticos, de entre los cuales cabe citar el poliisopreno 1,4 cis y el polibutadieno 1,4 cis, pueden cristalizar por efecto de grandes deformaciones aplicadas (estiraje).

La aparición de la cristalinidad se traduce en un efecto de autorrefuerzo del material, con considerable aumento de sus propiedades a la rotura, tales como por ejemplo la carga de rotura o la resistencia al desgarro. (Thor L. et al, 10 Polymer Engineering and Science, 17 (1977) 129).

La posibilidad de cristalizar y la importancia de la cristalización dependen del contenido de unidades 1,4 cis del polímero, es decir de su estereorregularidad; además, de ella 15 depende también la temperatura a la cual cristaliza el elastómero.

El poliisopreno 1,4 cis presenta un favorable comportamiento a la cristalización, es decir tiene la tendencia a cristalizar bajo estiraje a temperaturas relativamente altas. 20

En el polibutadieno 1,4 cis, la cristalización se produce a temperatura ambiente solamente si el contenido 1,4 cis es muy alto (L. GARGANI et al.; Angew. Makrom. Chem.; 50 (1976) 101).

25 Existe por tanto un interés práctico en obtener un polímero del butadieno totalmente 1,4 cis, puesto que el mismo podría cristalizar bajo estiraje incluso a temperaturas superiores a la temperatura ambiente: esta propiedad es comúnmente

requerida en múltiples aplicaciones, tales como por ejemplo en la de los neumáticos.

En resumen, los atributos estructurales para un buen elastómero cristalizable son los siguientes:

- 5 - alta tacticidad de las macromoléculas a fin de alcanzar un suficiente grado de cristalización bajo estiraje;
 - una adecuada temperatura de fusión situada en el intervalo de temperatura que el elastómero debe satisfacer desde el punto de vista de sus aplicaciones.

10 La distribución de los pesos moleculares más deseable depende de las aplicaciones. En general, si el elastómero debe ser transformado con mezcladores o con extrusoras es conveniente tener una distribución amplia (por ejemplo una relación entre el peso molecular medio ponderado y el numérico,
15 M_w/M_n , superior a 4), puesto que mejoran la capacidad de extrusión y la capacidad de dispersión con eficiencia de los ingredientes de la mezcla (N. TOKITA et al., Rubber Chem and Technol., 46 (1973) 1166).

 Sin embargo, si por el contrario se desea, por ejemplo,
20 disolver el polímero en un disolvente (como en la producción de poliestireno antichoque en el proceso en masa, o en la producción de ciertos tipos de adhesivos) es útil tener un producto con distribución restringida (M_w/M_n comprendida entre 1 y 2), que se disuelve en un tiempo inferior sin formar
25 partículas de gel, debidas a la fracción de alto peso molecular, en este caso ausente.

 El peso molecular medio de un elastómero tiene un efecto opuesto sobre la transformabilidad y sobre las propiedades

mecánicas: a medida que aumenta el peso molecular empeora la primera, mientras que mejoran las segundas.

Así por ejemplo, para una buena transformabilidad de un elastómero en mezcladores o extrusoras, los pesos moleculares medios son del orden de $0,3 - 0,6 \times 10^6$; estos valores aseguran un óptimo mezclado de los ingredientes.

Por el contrario, mejores propiedades mecánicas, por ejemplo un menor desarrollo de calor de un elastómero, se obtienen con pesos moleculares medios más elevados.

En efecto, las extremidades de las cadenas, cuyo número disminuye a medida que aumenta el peso molecular, son una de las causas de disipación de energía mecánica en forma de calor. (M. Bruzzone et al. IV Inv. Synth. Rubber Symp., Londres, 30 Septiembre 1969). Por consiguiente, elastómeros de alto peso molecular $\geq 10^6$ son requeridos en todas las aplicaciones en las que sea necesario tener el menor desarrollo de calor posible.

Otra aplicación en la cual se requieren polímeros de peso molecular tan alto es la de los polímeros extendidos con aceite.

En resumen, según se ha indicado más arriba, el sistema catalítico empleado en el procedimiento según la presente invención permite producir elastómeros de muy alto contenido de pureza estérica, que responden a las diversas exigencias de aplicación en lo que respecta a la variabilidad de los pesos moleculares y de la distribución de los mismos.

Actualmente, todo ello puede obtenerse mediante el empleo de sistemas catalíticos diferentes y diversas técnicas de poli-

merización.

Las diolefinas que pueden ser polimerizadas mediante el procedimiento objeto de la presente invención son las diolefinas conjugadas alifáticas, tales como por ejemplo
5 1,3-butadieno, butadienos 1-sustituídos, tales como 1,3-pentadieno, butadieno 2-sustituído, tal como isopreno, butadieno 2,3-disustituído, tal como 2,3-dimetil-1,3-butadieno, o bien mezclas de los mismos.

La preparación del catalizador puede efectuarse tanto
10 en ausencia como en presencia del monómero que deba polimerizarse.

El particular procedimiento seguido no influye en modo determinado sobre la cinética de polimerización.

En ausencia de monómero, la preparación del catalizador se efectúa generalmente haciendo reaccionar en un disolvente hidrocarbúrico alifático, aromático o cicloalifático:
15

- el complejo de lantánidos como arriba definido, por ejemplo $\text{Nd}(\text{O} - \text{iC}_3\text{H}_7)_3$;
- el compuesto orgánico de aluminio, tal como por ejemplo $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$;
- 20 - un ácido de Lewis, por ejemplo AlBr_3 .

Sin embargo, el orden indicado no es esencial a los fines de la velocidad de reacción.

Tal orden puede ser conservado incluso para catalizadores preparados "in situ", es decir los componentes del sistema catalítico pueden ser adicionados por separado a la diolefina que deba polimerizarse, disuelta en el disolvente de reacción.
25

Es posible, además, efectuar la preparación "in situ"

empleando pequeñas cantidades de la diolefina que deba polimerizarse (por ejemplo con relaciones molares diolefina/lantánidos comprendidas entre 5 y 50).

5 Las proporciones de los componentes del catalizador pueden variar en un amplio intervalo. La relación molar entre el derivado orgánico del aluminio (componente A) y el complejo de los lantánidos (componente C) puede variar entre 1 y 120.

10 La relación atómica entre los iones de halogenuro y el lantánido puede variar entre 0,1 - 10, preferiblemente entre 0,8 y 4.

Un aspecto interesante del sistema catalítico empleado es su alta actividad en la polimerización. La cantidad de catalizador utilizada es por tanto muy baja y depende de la pureza de los reactivos empleados.

15 Según esta última, la cantidad de catalizador normalmente empleada varía en el intervalo de $0,015 \div 0,5 \times 10^{-3}$ átomos-gramo de lantánido por 100 gramos de monómero, con óptimas propiedades cinéticas de polimerización.

20 La polimerización puede llevarse a cabo ya sea en presencia de disolventes hidrocarbúricos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o bien en presencia del monómero solo (polimerización en masa).

25 Efectuando la polimerización en masa se obtienen velocidades muy elevadas, del orden de pocos minutos, con conversión completa, y pesos moleculares viscosimétricos del polímero obtenido del orden de $2 \div 3 \times 10^6$. Ello significa que las reacciones de transferencia de cadena con el monómero son muy poco operantes con los catalizadores ahora empleados, y

ello constituye un aspecto no usual para este tipo de catálisis.

La polimerización según el procedimiento reivindicado puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre -50 y +150°C, preferiblemente entre +10 y +80°C, a una presión variable entre 1 y 5 atmósferas, en general creada por la tensión de vapor del monómero o de los monómeros en las condiciones operativas adoptadas.

Los polímeros obtenidos son de alto contenido de 1,4-cis, y particularmente en el caso del butadieno pueden alcanzarse valores superiores al 99 %.

La viscosidad intrínseca, medida en toluol a 30°C, de los polímeros obtenidos varía entre 2 y 16 dl/g según las condiciones utilizadas.

La distribución de los pesos moleculares, expresada como relación M_w/M_n , puede variar en un amplio intervalo según las diferentes exigencias explicativas.

Los polímeros están siempre prácticamente exentos de gel y son completamente solubles en los disolventes comunes, incluso cuando el peso molecular alcanza los valores más altos.

PARTE EXPERIMENTAL

FORMA DE PROCEDER A

En una botella de bebida de 200 cm³, previamente lavada con un gas inerte, se introducen, bajo N₂, el disolvente y después sucesivamente el compuesto metalorgánico del aluminio (A), la diolefina, el complejo de lantánido (C), y el ácido de Lewis (B).

La botella se coloca después para la polimerización en un baño rotatorio, termostatzado a la temperatura elegida durante el tiempo necesario. Al término se destapa la botella y se vierte el contenido en medio litro de alcohol metílico conteniendo 1 % de antioxidante fenólico.

El polímero coagulado es secado bajo vacío a temperatura ambiente durante una noche y está listo para los análisis químico-físicos.

FORMA DE PROCEDER B

En un reactor de vidrio provisto de camisa de enfriamiento por agua, de agitador de ancla, y de válvula de descarga en el fondo, se introducen, bajo agitación y con flujo de nitrógeno, el disolvente y la diolefina que deba polimerizarse. Mediante circulación en camisa se lleva la temperatura interna al valor deseado y después se introducen sucesivamente el compuesto metalorgánico de aluminio (A), el complejo de lantánido (C), y el ácido de Lewis (B).

El reactor es mantenido en agitación a la temperatura deseada y después del tiempo necesario se vierte el contenido, a través de la válvula de fondo, en un recipiente conteniendo alcohol metílico. El polímero coagulado es secado en estufa, pesado y enviado a los análisis químico-físicos.

EJEMPLOS 1 - 4

Operando como indicado en la forma de proceder A se polimeriza el butadieno con alcoholatos de varios metales de la serie de los lantánidos.

Las condiciones y los resultados se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Ej. No	Disolvente cm ³	Diolefina g	Compon. A mmoles	Compon. C mmoles	Compon. B mmoles	
5	1	hexano 100	butadieno 20	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,75	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,05	AlBr ₃ 0,05 ³
	2	hexano 100	butadieno 20	Al(Bu ⁱ) ₂ H 1,5	Gd(OBu ⁿ) ₃ 0,05	AlEtCl ₂ 0,075 ²
	3	hexano 100	butadieno 20	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,75	Dy(OBu ⁿ) ₃ 0,05	AlEtCl ₂ 0,075 ²
10	4	hexano 100	butadieno 20	Al(Bu ⁱ) ₃ 1,5	Pr(OBu ⁿ) ₃ 0,05	AlBr ₃ 0,07 ³

TABLA 1 (Cont.)

Ej. No	Temp. de poli- merización °C	Tiempo de poli- merización h	Rendimiento %	1,4 cis %	
15	1	30	2	97	98,1
	2	40	4	80	97,8
	3	40	2	82	98,0
	4	40	2	60	98,0

EJEMPLOS 6 - 9

20 Operando como descrito en la forma de proceder A se polimeriza el butadieno con varios alcoholatos de neodimio. Los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

TABLA 2

Ej. No	Disolvente cm ³	Diolefina g	Compon. A mmoles	Compon. C mmoles	Compon. B mmoles	
5	hexano 100	butadieno 30	Al(Bu ⁱ) ₃ 1,0	Nd(OPr ⁱ) ₃ 0,1	AlEtCl ₂ 0,17	
6	heptano 80	butadieno 20,2	Al(Bu ⁱ) ₃ 2,0	Nd(OPr ⁿ) ₃ 0,1	AlBr ₃ 0,066	
7	hexano 100	butadieno 12	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(OC ₅ H ₁₁ ⁱ) ₃ 0,05	AlBr ₃ 0,05 ³	
10	8	hexano 80	butadieno 10	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,04	AlEtCl ₂ 0,08
9	hexano 80	butadieno 9,6	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(O ⁿ C ₁₀ H ₂₁) ₃ 0,04	AlEtCl ₂ 0,06	

TABLA 2 (Cont.)

15	Ej. No	Temp. de poli- merización °C	Tiempo de poli- merización h	Rendimiento %	1,4-cis %
	5	30°	3	93	98,4
	6	30°	2	85	97,8
	7	30°	1	87	98,6
20	8	30°	0,4	90	98,0
	9	30°	0,4	76	98,0

EJEMPLOS 10 - 14

Operando según la forma de proceder A se polimeriza el butadieno con alcoholatos de neodimio y varios ácidos de Lewis.

25 La Tabla 3 muestra las condiciones y los resultados obtenidos.

TABLA 3

TABLA 3

Ej. No	Disolvente cm ³	Diolefina g	Compon. A mmoles	Compon. C mmoles	Compon. B mmoles	
5	10	hexano 80	butadieno 9	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,04	AlBr ₃ 0,047
	11	"	butadieno 8,5	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,04	AlJ ₃ 0,033
	12	"	butadieno 9	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,04	AlEtCl ₂ 0,08
10	13	"	butadieno 8,7	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃ 0,04	AlBr ₃ 0,04 ³
	14	"	butadieno 8,8	Al(Bu ⁱ) ₃ 0,5	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃ 0,04	AlEtCl ₂ 0,07

TABLA 3 (Cont.)

Ej. No	Temp. de poli- merización °C	Tiempo de poli- merización h	Rendimiento %	1,4-cis %	
15	10	30	0,4	88	98,2
	11	30	0,4	50	98,1
	12	30	0,4	90	98,0
	13	30	0,4	90	98,1
20	14	30	0,4	70	98,4

EJEMPLO 15

En una botella de bebida de 200 cm³, previamente lavada con gas inerte y tapada con guarnición de neopreno y tapón de corona perforado, se introducen mediante una aguja hipodérmica soldada a un pequeño frasco 51,8 g de butadieno líquido. Mediante jeringa metálica provista de aguja hipodérmica se introducen sucesivamente:

- 0,24 cc (0,24 mmoles) de una solución hexánica de aluminio diisobutilo monohidruo (DIBAH)

- 0,26 cc (0,006 mmoles) de una solución hexánica de $\text{Nd}(\text{O-nC}_{10}\text{H}_{21})_3$
- 0,20 cc (0,012 mmoles) de una solución hexánica de AlEtCl_2 .

5 La botella así preparada se coloca en baño rotatorio a 20°C durante 5 h. Al final se destapa y el contenido es coagulado con 0,5 l de metanol y secado en estufa de vacío. Se obtienen 39,5 g (rendimiento 76,2 %) de polímero con el siguiente análisis químico-físico:

10 $1,4\text{-cis } \% = 98,8 \quad [\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 5,2 \text{ dl/g}$

$T_m^* = + 1,5^\circ\text{C}$

*) T_m = temperatura de fusión medida en el DSC

(Differential Scanning Calorimeter)

EJEMPLO 16

15 En una botella de bebida de 200 cm³, lavada con N₂, se introducen sucesivamente:

100 cm³ (68 g) de isopreno

0,5 cm³ (0,25 mmoles) de una solución hexánica de $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$

20 0,5 cm³ (0,025 mmoles) de una solución hexánica de $\text{Nd}(\text{O}^n\text{Bu})_3$

0,5 cm³ (0,04 mmoles) de una solución hexánica de AlEtCl_2 .

25 La botella es tapada y colocada en baño rotatorio a 50°C durante 3 h. Al final se coagula con metanol y se seca en estufa de vacío. Se obtienen 26 g (rendimiento 38,2 %) de polímero con las siguientes características:

$1,4 \text{ cis } \% = 96,5 \quad 3,4 \% = 3,5$

EJEMPLO 17

Operando según se ha descrito en el procedimiento A se copolimerizan butadieno e isopreno en hexano utilizando:

	Hexano	100 cm ³
5	Butadieno	10 g
	Isopreno	11,5 g
	Al(Bu ⁱ) ₂ H	0,31 mmoles
	Nd(OBu ⁿ) ₃	0,026 mmoles
	AlEtCl ₂	0,052 mmoles

10 a 40°C durante 2 h. Se coagula con metanol y se seca.

Se obtienen 20,4 g (rendimiento 95 %) de copolímero con el siguiente análisis:

	Unidades butadiénicas (en el copolímero) 48 % (título en 1,4-cis = 98 %)
15	Unidades isoprénicas (en el copolímero) 52 % (título en 1,4-cis = 95 %).

EJEMPLOS 18 - 32

En la Tabla 4 se muestra la variación del peso molecular medio ponderado (\bar{M}_w) entre valores de 300.000 y 2.000.000 y la
 20 variación de la relación entre el peso molecular medio ponderado y el peso molecular medio numeral ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$) entre valores de 2,7 y 19.

En los Ejemplos 18 a 28, la polimerización del butadieno se lleva a cabo según la forma de proceder A, mientras que los
 25 Ejemplos 29 a 32 se llevan a cabo siguiendo la forma de proceder B.

TABLA 4

TABLA 4

Ej. No	Disolvente cm ³	Diolefina g	Compon. A mmoles	Compon. C mmoles	Compon. B mmoles	
5	18 hexano	28,4	TIBA*	1,8	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,018
	19 hexano	31,1	TIBA	1,44	"	AlEtCl ₂
	200					0,045 ²
	20 hexano	10,8	TIBA	0,65	Nd(OBu ⁿ) ₃	AlEtCl ₂
	100				0,0065 ³	0,013 ²
10	21 hexano	28,2	DIBAH**	1,17	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,018
	22 hexano	28,5	DIBAH	0,72	Nd(OBu ⁿ) ₂	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,036 ²
15	23 hexano	28,8	TIBA	0,90	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,036 ²
	24 hexano	28,4	TIBA	0,37	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,0123	0,0185
	25 hexano	29	TIBA	0,36	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,045 ²
20	26 hexano	28,4	TIBA	0,36	Nd(OBu ⁿ) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,036 ²
	27 hexano	28,5	DIBAH	1,17	Nd(OBu ⁿ) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,036 ²
25	28 hexano	28,5	DIBAH	1,8	Nd(OBu ⁿ) ₃	AlEtCl ₂
	200				0,018	0,036 ²
	29 hexano	402	TIBA	13,3	Nd(OBu ⁿ) ₃	AlEtCl ₂
	1500				0,38	0,76
	30 hexano	376	DIBAH	6,58	Nd(OC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	3800				0,22	0,438
30	31 hexano	170	DIBAH	2,94	Nd(OC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	1700				0,098	0,147
	32 hexano	205	DIBAH	2,74	Nd(OC ₁₀ H ₂₁) ₃	AlEtCl ₂
	1500				0,091	0,137

TABLA 4 (Cont.)

Ej. No	Temp. de polimerización °C	Tiempo de polimerización h	Rendimiento %	1,4-cis %	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	
5	18	20	5	75	98,0	3,2	3,1
	19	20	3	89	98,3	4,8	4,6
	20	40	2	68	98,0	3,4	7,0
	21	50	4	93	98,0	2,8	12,3
	22	50	3,5	81	98,2	6,8	12,2
10	23	20	3	82	98,9	6,4	N.D.***
	24	50	2,5	74	98,6	10,0	3,6
	25	20	5	96	98,7	15,0	N.D.
	26	20	4	57	98,9	20,0	N.D.
	27	20	7	88	98,2	5,2	14
15	28	20	7	85	98,2	4,8	19
	29	40	1,5	80	98,4	5,5	2,7
	30	50	2	70	98,0	2,9	5,2
	31	50	3	81	98,5	5,0	5,6
	32	30	3	60	98,6	5,4	7,0

20 * TIBA = $\text{Al}(\text{Bu}^n)_3$

** DIBAH = $\text{Al}(\text{Bu}^n)_2\text{H}$

*** N.D. = no determinada

EJEMPLOS 33 - 35

25 Siguiendo la forma de proceder B se polimeriza el butadieno con catalizadores a base de alcoholatos de neodimio.

En la Tabla 5 se indican las condiciones y los resultados correspondientes.

Puede apreciarse que la actividad de los catalizadores (expresada en átomos-gramo de neodimio por 100 g de diolefina) resulta ser próxima al valor reivindicado.

TABLA 5

Ej. No	Disolvente cm ³	Diolefina g	Compon. A mmoles	Compon. C mmoles	Compon. B mmoles
33	hexano 4000	570	DIBAH 16,9	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,26	AlEtCl ₂ 0,52
34	hexano 1470	205	DIBAH 2,74	Nd(O-nC ₁₀ H ₂₁) ₃ 0,0914	AlEtCl ₂ 0,137
35	hexano 4624	410	TIBA 16,9	Nd(OBu ⁿ) ₃ 0,26	AlEtCl ₂ 0,52

TABLA 5 (Cont.)

Ej. No	Temp. de polimerización °C	Tiempo de polimerización h	Rendimiento %	1,4-cis %
33	50	3	85	98,0
34	50	3	90	98,6
35	50	3	90	98,5

EJEMPLO 36

En una botella de bebida de 200 cm³, previamente lavada con un gas inerte, se introducen, bajo N₂, 100 cm³ de n-hexano anhidro y después sucesivamente 0,05 mmoles de Nd (O-C₃H₇)₃, 0,5 mmoles de Al (iC₄H₉)₃, 0,058 mmoles de Al Br₃, correspondientes a las siguientes relaciones molares:

componente A / componente C = 10; Halógeno / Nd = 3,48.

La botella es cerrada con guarnición de neopreno y con tapón de corona perforado, a fin de permitir la introducción de una aguja hipodérmica. A través de una tal aguja hipodérmica soldada directamente a un pequeño frasco conteniendo butadieno

anhidro se introducen después en la botella 10,5 g de butadieno líquido. La botella es luego puesta a polimerizar en baño rotatorio termostatzado a 30°C durante 2 h.

Al término se destapa la botella y se vierte el contenido en medio litro de alcohol metílico conteniendo 1% de antioxidante fenólico.

El polímero coagulado es secado bajo vacío a temperatura ambiente durante una noche. El rendimiento de polímero sólido es de 7,5 g, equivalente al 71,4 % del monómero introducido.

El análisis infrarrojo efectuado sobre una muestra disuelta en CS₂ da los siguientes resultados: 1-4, cis: 98,5 %; 1-4, trans: 1,4 %; 1-2: 0,1 %.

La viscosidad intrínseca medida a 30°C en toluol es de 4,25 dl/g. La temperatura de fusión del polímero en el DSC* es de 0°C.

*) D.S.C. = Differential Scanning Calorimeter

EJEMPLO 37

Operando del modo descrito en el Ejemplo 36 se introducen en la botella 100 cm³ de n-hexano, 0,1 mmoles de Nd (O-i-C₃H₇)₃, 1 mmol de Al (i-C₄H₉)₃, 0,17 mm de Al Et Cl₂, 30 g de butadieno, correspondientes a la relación molar A/C = 10 y a la relación atómica halógeno/Nd = 3,4.

Se hace polimerizar durante 4 h a 20°C.

Polímero seco obtenido: 28 g (93 % del teórico).

Análisis infrarrojo: 1-4, cis: 98,4 %; 1-4, trans: 1,1 %; 1-2: 0,5 %.

$$[\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 4,25 \text{ dl/g } \bar{M}_{\text{visc.}} = 0,52 \times 10^6$$

$$T_m \text{ (DSC)} = -1^\circ \bar{M}_{\text{Osm}} = 0,37 \times 10^6$$

$$\text{Carga de rotura kg/cm}^2 \text{ (ASTM D 412)} = 210$$

Alargamiento a la rotura % (ASTM D 412) = 550

Módulo 300 % kg/cm^2 (ASTM D 412) = 100.

EJEMPLO 38

Operando del modo descrito en el Ejemplo 36 se introducen
 5 en la botella 180 cm^3 de n-heptano, 2,0 mmoles de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$,
 0,10 mmoles de $\text{Nd}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$, 0,066 mmoles de AlBr_3 , 20,2 g
 de butadieno, correspondientes a una relación molar A/C = 20
 y a una relación atómica halógeno/Nd = 1,98.

Se polimeriza a 50° durante 45 minutos. Se obtienen 5,6 g
 10 de polímero equivalentes al 55 % del monómero introducido.

Análisis infrarrojo: 1-4, cis: 97,0 %; 1-4, trans: 2,6 %;
 1-2: 0,4 %.

EJEMPLO 39

En un reactor de vidrio provisto de camisa de enfriamiento
 15 por agua, de agitador de ancla, y de válvula de descarga en el
 fondo, se introducen, bajo agitación y en flujo de nitrógeno,
 7,7 litros de n-hexano anhidro, 21 mmoles de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$,
 1,92 mmoles de $\text{Nd}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$, 1,28 mmoles de AlBr_3 , correspon-
 dientes a una relación molar A/C = 11 y a una relación atómica
 20 halógeno/Nd = 2.

A través de un grifo, vinculado mediante un tubo de acero
 inoxidable al reactor y a un pequeño frasco conteniendo butadie-
 no líquido, se introducen 420 g de butadieno.

El reactor es mantenido en agitación a 25° mediante cir-
 25 culación de agua en la camisa. Después de 3 h, el contenido del
 reactor es vertido, a través de la válvula de fondo, en un reci-
 piente conteniendo alcohol metílico. El polímero coagulado es
 secado en estufa y pesado: se obtienen 395 g de polímero sólido,

equivalentes al 94 % del monómero introducido.

Análisis infrarrojo: 1-4, cis: 98,7 %; 1-4, trans: 1,1 %;

1-2: 0,2 %; $[\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 5,8 \text{ dl/g}$

\bar{M} viscosimétrico = $0,8 \times 10^6$; \bar{M} osm = $0,3 \times 10^6$

5 Valor de Mooney ML (1+4) $100^\circ = 91,5$.

EJEMPLO 40

Operando del modo descrito en el Ejemplo 39 se introducen en el reactor 7,5 litros de n-hexano, 21,0 mmoles de Al (i-C₄H₉)₃, 1,92 mmoles de Nd (O-n C₄H₉)₃, 1,29 mmoles de Al Et Cl₂, 390 g de butadieno, con relación molar A/C = 11 y relación atómica Cl/Nd = 1,34.

Se polimeriza a 25° durante 3 h.

Se obtienen 312 g (80 %) de polímero sólido.

15 Análisis infrarrojo: 1-4, cis: 98,8 %; 1-4, trans: 1,0 %;

1-2: 0,2 %; $[\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 5,3 \text{ dl/g}$.

EJEMPLO 41

Siguiendo las modalidades descritas en el Ejemplo 39 se introducen en el reactor 7,6 litros de n-hexano, 397 g de butadieno, 21,0 mmoles de Al (i C₄H₉)₃, 1,92 mmoles de Nd (O-n C₁₀H₂₁)₃, 1,28 mmoles de Al Br₃, correspondientes a una relación molar A/C = 10,9 y a una relación atómica Br/Nd = 2,0.

Se polimeriza a 25° durante 3 h. Se obtienen 390 gramos (98,5 %) de polímero sólido.

25 $[\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 5,8 \text{ dl/g}$.

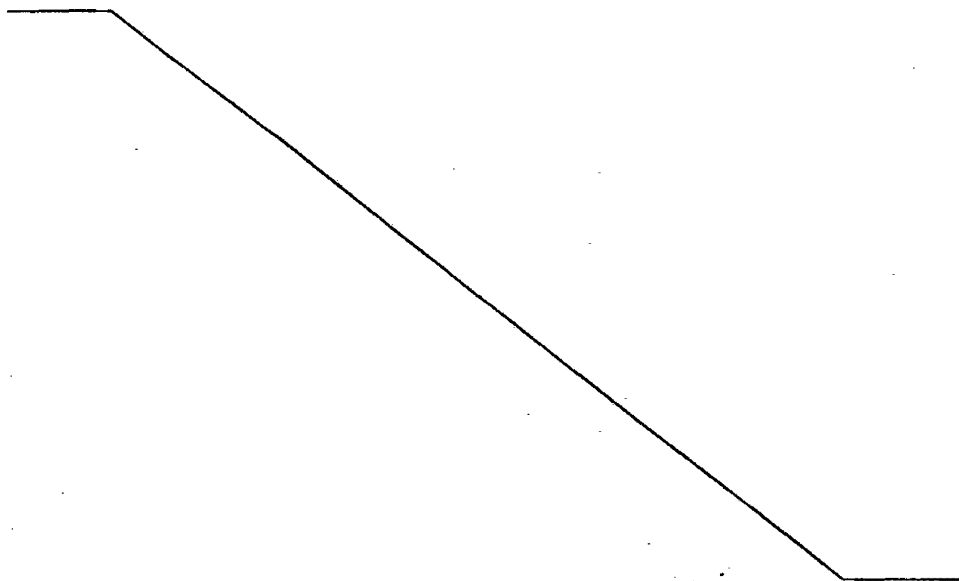
EJEMPLO 42

Operando del modo descrito en el Ejemplo 36 se introducen en la botella 100 cm³ de hexano, 31 g de butadieno, 0,1 mmoles

de $\text{Nd}(\text{O}-\text{nC}_{10}\text{H}_{21})_3$, 0,25 mmoles de AlEtCl_2 y, finalmente, como componente A, 0,042 g de ene(N-isopropiliminoalano) $[(\text{HAlN}-\text{isoC}_3\text{H}_7)_6]$, equivalentes a 0,5 átomos-miligramo de aluminio.

Se tapa y se hace polimerizar durante 6 h a 50°C . Se
5 obtienen 24,8 g de polímero seco. Análisis infrarrojo: 1,4 cis = 98,0 %; $[\eta]_{\text{toluol}}^{30^\circ} = 8,7 \text{ dl/g}$.

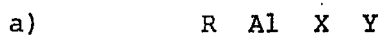
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar
que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
10 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.
También se hace constar que esta invención corresponde a
la descrita en la Solicitud de Patente No 26377 A/77,
depositada en Italia en 1 de Agosto de 1977, cuya prioridad
se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales
15 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita
Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resu-
mido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

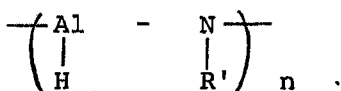
1^a.- Procedimiento para la polimerización y copolimerización de diolefinas, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un sistema catalítico constituido por

5 A) un compuesto del aluminio seleccionado de entre las dos siguientes clases:



10 donde R puede ser hidrógeno o un radical hidrocarbúrico con número de átomos de carbono de 1 a 20; X puede ser hidrógeno, halógeno, alcoxi, tioalcoxi, amino; Y puede ser un radical hidrocarbúrico, hidrógeno, radical hidrocarbúrico con número de átomos de carbono de 1 a 20, halógeno, con la condición de que, cuando X e Y son ambos halógenos, R sea hidrógeno;

15 b) un compuesto de naturaleza polimérica de fórmula



20 donde R' es un radical hidrocarbúrico con un número de átomos de carbono de 1 a 20; n indica el número de unidades repetidas;

B) un ácido de Lewis conteniendo al menos un halógeno;

25 C) un compuesto de un metal perteneciente a la serie de los lantánidos con un número atómico de 57 a 71 y de fórmula ML_3 , en la cual M es el lantánido y L es un ligante monovalente y monodentado de fórmula general $X'R'_p$, donde X' puede ser O, N, S, P; R'' es un radical hidrocarbúrico con 1 a 20 átomos de carbono y p es un valor numérico igual a la valencia de X' disminu-

da en una unidad.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a partir de una cantidad de catalizador, referida al metal de la serie de los lantánidos, variable de $0,015 \times 10^{-3}$ a $0,5 \times 10^{-3}$ átomos-gramo de lantánido por 100 gramos de monómero.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación molar entre los componentes A y C del sistema catalítico se elige entre 1 y 120.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación atómica entre los iones de halógeno y de lantánido varía entre 0,1 y 10.

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas variables entre -50 y $+150^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre $+10$ y $+80^{\circ}\text{C}$.

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presiones variables de 1 a 20 atmósferas, preferiblemente de 1 a 5 atmósferas.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de disolventes seleccionados de entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos.

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia del solo monómero o de los solos monómeros.

9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 8^a,

caracterizado porque los monómeros que deban polimerizarse se seleccionan de entre las diolefinas conjugadas alifáticas y las mezclas de las mismas.

5 10^a.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque los monómeros que deban polimerizarse se seleccionan de entre 1,3 butadieno, butadienos 1-sustituidos, butadienos 2-sustituidos, butadienos 2,3 disustituidos, o bien las mezclas de los mismos.

10 11^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE DIOLEFINAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintiseis hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 28 de Julio de 1978.

15

ANIC S.p.A.
P.P.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
= n.º F.o. E. Ferregüela Colón

