

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

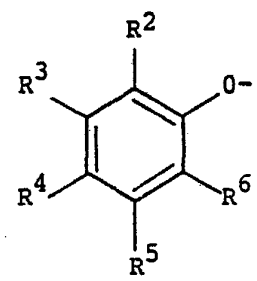
19	4	20	NUMERO	10	A1
		21	7113		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			24 ENE. 1979		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 03 095.7	25 de enero de 1.978	República Federal Alemana.
43 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 PARA LA POLIMERIZACION DE BUTADIENO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Gerd Sylvester, Manfred Beck, Josef Witte, Gottfried Pampus.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La invención se refiere a un catalizador para la polimerización de butadieno. El catalizador de la presente invención contiene:

- 5 A) TiJ_4 y/o $TiOR^1J_3$, donde R_1 significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1-8, preferentemente 2-3 átomos de carbono,
- B) AlR_3 y/o $HALR_2$, donde R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1-8, preferentemente 2-4 átomos de carbono,
- 10 C) $TiXCl_3$, donde X significa un resto alcoxi de cadena recta o ramificada con 1-12 átomos de carbono, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2-5 veces por halógeno (cloro, bromo, iodo), cicloalquilo con 6 a 7 átomos de carbono y/o fenilo, un resto cicloalcoxi con 5
- 15 hasta 7 átomos de carbono de anillo, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2 hasta 5 veces, por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, un grupo fenoxi de fórmula



20 donde R^2 hasta R^6 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 5 átomos de carbono, un grupo carboxilo de fórmula R^7-COO- , donde R^7 significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono

no, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2 hasta 5 veces, por halógeno (cloro, bromo, iodo), cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono y/o fenilo; un resto cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono de anillo, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2 hasta 5 veces, por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono; o fenilo.

La proporción molar entre el compuesto C) $TiXCl_3$ y el compuesto A) $Ti(OR)_3$ o TiJ_4 asciende a 0,1 hasta 1, preferentemente 0,2 hasta 0,6:1. La cantidad del compuesto de alquilo de aluminio B) está seleccionada de manera que la proporción molar del compuesto de aluminio B) con respecto a la suma de los compuestos de titanio C) y A) sea de 2 hasta 5, preferentemente 2 hasta 3,5:1.

Como ejemplo para el componente A del catalizador sean mencionados:

triioduro de metoxititanio,
triioduro de etoxititanio,
triioduro de n-propoxititanio,
triioduro de i-propoxititanio,
triioduro de n-butoxititanio,
tetraioduro de titanio.

Tiene preferencia el triioduro de etoxititanio.

Ejemplos para el componente C son:

tricloruro de metoxititanio,
tricloruro de etoxititanio,
tricloruro de n-propoxititanio,
tricloruro de i-propoxititanio,
tricloruro de n-butoxititanio,

tricloruro de i-butoxititanio,
tricloruro de -cloroetoxititanio,
tricloruro de ciclohexilmetoxititanio,
tricloruro de fenolatotitanio,
5 tricloruro de di-terc.-butilfenolatotitanio,
tricloruro de tricloroetoxititanio,
tricloruro de metil-di-terc.-butilfenolatotitanio,
tricloruro de 2-etilhexanoatotitanio,
tricloruro de benzoatotitanio.

10 Ejemplos para el componente B son:

aluminio trimetílico,
aluminio trietilico,
aluminio trioctílico,
hidruro de aluminio dietílico,

15 Tiene preferencia el aluminio trietilico.

La obtención de los catalizadores de la presente invención se efectua bajo exclusión de aire y humedad en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos a temperaturas entre 10 hasta +80°C, rebacilando entre sí los componentes
20 A, B y C, pudiendose seleccionar arbitrariamente la secuencia de la adición de los distintos componentes. Una forma de obtención preferente de los catalizadores mixtos consiste en realizar la reacción de los componentes A, B y C en presencia del monómero a polimerizar con ayuda del catalizador. Con especial
25 preferencia se agrega a la solución del monómero a polimerizar en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos primeramente los componentes de titanio A y C, y después el componente de aluminio B.

30 Las cantidades de los distintos componentes del catalizador que se emplean en la obtención corresponden a

las proporciones molares ya señaladas al principio con más detalle.

El catalizador de la presente invención se puede emplear, por ejemplo, en la polimerización de butadieno.

5 Lara la polimerización del butadieno en solución a polímeros con altos contenidos en enlaces cis-1,4 se han descrito distintos sistemas catalizadores conteniendo ti-
tanio y iodo. Un sistema especialmente eficaz se forma se-
gún las enseñanzas de las publicaciones alemanas DAS 1.190.441
10 y DAS 1.242.371 de trioduros de titanalcoxi y tetracloruro de titanio en combinación con alcalis de aluminio. Este sistema suministra en disolventes aromáticos, especialmente benceno, en unos rendimientos volúmen/tiempo excelentes unos polímeros de butadieno con buenas propiedades caucho-tecnológicas. Existe sin embargo un considerable interés industrial en realizar
15 la polimerización de butadienos con trioduros de titanalcoxi en disolventes no aromáticos, especialmente en disolventes alifáticos o cicloalifáticos. En estos disolventes no aromáticos tienen los sistemas de catalizador de titanio conocidos una
20 eficacia fuertemente reducida. Para alcanzar rendimientos de volúmen/tiempo iguales se precisaría por lo tanto un múltiplo en cantidad de catalizador. Una mayor velocidad de reacción se podría lograr en principio también por elevación de la temperatura, pero en este caso baja el contenido en unidades
25 cis-1,4 en el polímero y conduce por lo tanto a productos de peor calidad.

Los catalizadores de la presente invención tienen en los disolventes alifáticos y cicloalifáticos con respecto a los catalizadores que no contienen el componente $TiXCl_3$
30 una actividad fuertemente elevada. Además, el peso molecular

muy alto del polibutadieno obtenido empleando una baja concentración del catalizador se reduce por el componente catalizados $TiXCl_3$ a un nivel que, industrialmente, es extremadamente deseable. La mayor ventaja del catalizador de la presente invención. consiste en el hecho de que a las temperaturas de polimerización hasta $80^{\circ}C$, en la que se obtienen las conversiones más altas y los pesos moleculares comercialmente más útiles, la reacción de polimerización sufre solo una pérdida reducida de estereoespecificidad.

La realización de la polimerización de butadieno con ayuda de los catalizadores de la presente invención se efectua según procedimientos en sí conocidos a temperaturas de 0 hasta $80^{\circ}C$ bajo exclusión de aire y humedad. Como disolventes se emplean los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, pentano, hexano, heptano ó, preferentemente, ciclohexano.

La concentración inicial de monómeros asciende a un 5 hasta 30% en peso, preferentemente un 10 hasta 25% en peso.

Los catalizadores se emplean en tales cantidades de manera que por 100 g de butadieno se empleen 0,05 hasta 0,4 mmoles, preferentemente 0,1 hasta 0,3 mmoles de triioduro de titanalcoxi. La reacción se inicia después de breve tiempo, lo que se aprecia en el aumento de la viscosidad de la solución.

El catalizador mixto organometálico se desactiva, terminada la polimerización, en la forma usual mediante adición de aminas, alcoholes o ácidos carboxílicos. Después de agregar un antioxidante, por ejemplo, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, se aísla el polibutadieno de la solución mediante

precipitación con un no-disolvente, tal como etanol, isopropanol o por destilación de vapor de agua del disolvente. El caucho se seca en el armario secador o en una máquina de tornillos sinfín.

5 El mencionado procedimiento, polimerización y elaboración se puede efectuar en forma discontinua o continua. El polibutadieno obtenido según el procedimiento de la presente invención muestra una proporción de enlaces dobles cis-1,4 de un 90 hasta 95%. Los polímeros obtenidos se pueden
10 elaborar solos o en mezcla con otros elastómeros a productos con propiedades tecnológicas excelentes. Son especialmente adecuados para la fabricación de neumáticos para coches y artículos de goma industriales.

EJEMPLOS 1 - 7.-

15 En una botella de vidrio enjuagada con N_2 , de 500 cc de capacidad, se introducen 290 cc de ciclohexano seco simultáneamente con nitrógeno. Después se introduce aún nitrógeno en el líquido durante 2 minutos y a continuación se cierra herméticamente al aire la botella con un tapón de
20 goma y un tapón de corona de metal, que tiene taladros para la introducción de agujas de inyección. Desde un cilindro conteniendo butadieno se introducen a través de una aguja de inyección aproximadamente 50 g de monómero líquido en la botella. A través de jeringas, que asimismo están dotadas de agujas de inyección, se le agregan a la mezcla de disolvente-mo
25 nómetro soluciones o bien dispersiones de los componentes catalizador en la secuencia $Ti(OC_2H_5)_3$, $TiXCl_3$, $Al(C_2H_5)_3$, agitando la botella después de cada adición.

30 La botella con la mezcla de reacción se deja reposar durante 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente

se descorcha la botella y el polímero se precipita con 0,5 litros de etanol que contienen 0,5% de un agente antioxidante. El polibutadieno coagulado se seca en vacío a 50°C hasta obtener un peso constante. La microestructura se determinó por espectroscopio de infrarrojo. La viscosidad inherente, (η_{inh} en $\eta r/c$) se midió en una solución al 0,5% del polímero en tolueno.

TABLA 1

Ejemplo	Ti(OC ₂ H ₅) ₃ [mmoles]	TiXCl ₃ [mmoles]	X	Al(C ₂ H ₅) ₃ [mmoles]	Rendimiento [%]	η_{inh} r/c	Contenido de cis-1,4 [%]
	0,1	0,06	Cl	0,4	63	1,61	88,3
1	0,1	0,06	OC ₂ H ₅	0,4	73	1,60	91,5
2	0,1	0,06	On-C ₃ H ₇	0,4	70	1,72	92,3
3	0,1	0,06	On-C ₄ H ₉	0,4	84	1,77	91,8
4	0,1	0,06	OCH ₂ C(CH ₃) ₃	0,4	67	2,03	93,1
5	0,1	0,06	OCH ₂ C ₆ H ₁₁	0,4	81	1,93	91,8
6	0,1	0,06	OCH ₂ CH ₂ Cl	0,4	76	2,22	92,5
7	0,1	0,06	C ₇ H ₁₅ CO ₂	0,4	72	1,95	93,6

EJEMPLOS 8 - 13.-

La polimerización se efectuó en un recipiente provisto de agitador, de 40 l de capacidad, secado y enjuagado con N₂, rodeado de un envolvente de refrigeración. En este recipiente se introdujeron 18 kg de ciclohexano y a continuación 2 kg de butadieno. Después de ajustar la temperatura de reacción deseada se agregaron los componentes catalizadores disueltos en ciclohexano en la secuencia triioduro de titanetoxi, tricloruro de titanetoxi, aluminio trietilico. A continuación se introdujeron 2kg de butadieno. Después de un período de reacción de 2 horas se desactivó el catalizador con una mezcla de ciclohexano y etanol al que se le había agregado un 0,3% de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (referido al polí-

meto sólido). El polibutadieno se obtuvo retirando el ciclohexano mediante una destilación de vapor de agua y secado a continuación en el armario secador a 50°C.

Las concentraciones de catalizador, condiciones de reacción, rendimientos y propiedades del producto (ML-4'/100°C, proporción de cis-1,4), se han resumido en la tabla 2.

TABLA 2

Ejem plo nº	Ti(OC ₂ H ₅) ₂ J ₃ [mmoles]	Ti(OC ₂ H ₅)Cl ₃ [mmoles]	Al(C ₂ H ₅) ₃ [mmoles]	Tempe- ratura [°C]	Rendi- miento [%]	cis-1,4 [%]	Viscosi- dad (ML-4' 100°C)
8	6,0	4,0	30,0	40	64	93,1	46
9	6,0	4,0	30,0	45	73	93,2	37
10	6,0	3,0	22,5	50	83	92,7	39
11	6,0	2,5	25	55	82	93,3	48
12	6,0	2,5	25	60	85	92,0	35
13	6,0	2,5	25	80	100	92,4	69

EJEMPLO 14.-

Como descrito en el ejemplo 1 hasta 7 se llenaron en una botella de vidrio de 500 cc 290 cc de ciclohexano, 0,1 mmol de triioduro de titanetoxi, 0,06 mmoles de tricloruro de titanisobutoxi, 0,4 mmoles de aluminio trietilico y después de 20 minutos 50 g de butadieno. Después de reposar durante 2 horas a 25°C se elaboró la solución de polímero como descrito en los ejemplos 1 hasta 7.

La determinación de la microestructura por espectroscopia infrarrojo dió:

93,8 % de cis-1,4

2,1% de trans-1,4

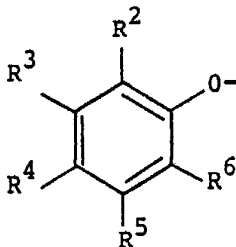
4,1 % de enlaces dobles 1,2.

$\ln \eta_{r/c} = 2,25.$

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un catalizador para la polimerización de butadieno caracterizado porque

- 5 A) TiJ_4 y/o $TiOR^1J_3$, donde R_1 significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 8, preferentemente 2-3 átomos de carbono,
- 10 B) AlR_3 y/o $HALR_2$, donde R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 8, preferentemente 2 - 4 átomos de carbono,
- 15 C) $TiXCl_3$, donde X significa un resto alcoxi de cadena recta o ramificada con 1-12 átomos de carbono, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2-5 veces por halógeno (cloro, bromo, iodo), cicloalquilo con 6 a 7 átomos de carbono y/o fenilo, un resto cicloalcoxi con 5 hasta 7 átomos de carbono de anillo, que en caso dado está una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2 hasta 5 veces, por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, un grupo fenoxi de fórmula



donde R^2 hasta R^6 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 5 átomos de carbono, un grupo carboxilo de fór-

RG

mula R^7-COO- , donde R^7 significa un resto alquilo de
 cadena recta o ramificada con 1 hasta 12 átomos de car-
 bono, que en caso dado está una o varias veces sustitui-
 do, por ejemplo 2 hasta 5 veces, por halógeno (cloro,
 bromo, iodo), cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de
 carbono y/o fenilo; un resto cicloalquilo con 5 hasta
 7 átomos de carbono de anillo, que en caso dado está
 una o varias veces sustituido, por ejemplo, 2 hasta 5
 veces, por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de car-
 bono; o fenilo, se hacen reaccionar entre sí en secuen-
 cia arbitraria bajo exclusión de aire y humedad en hidrocarbu-
 ros alifáticos o cicloalifáticos a temperaturas de 10 hasta
 80°C en presencia o bajo ausencia del monómero.

2.- Procedimiento según la reivindicación
 1, caracterizado porque la proporción molar entre C y A es
 de 0,1 hasta 1:1 y la proporción del componente B con respec-
 to a la suma de A y C es de 2 hasta 5:1.

3.- Procedimiento según la reivindicación
 1, caracterizado porque la proporción molar entre C y A es
 de 0,2 hasta 0,6:1 y la del componente C con respecto a la
 suma de A y C de 2 hasta 3,5:1.

4.- Procedimiento para la obtención de un
 catalizador para la polimerización de butadieno, tal y como
 queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 24 ENE. 1979
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
 J. M. GONZÁLEZ Y POMER
 A. P. HERNÁNDEZ J. SANCHEZ DIAZ