

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 482.244	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 5-7-79	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 28 30 080.3	8 de julio de 1978	R. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 236/06	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACION EN SOLUCION DE DIENCS CONJUGADOS		
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 Don José Miguel Gomez-Acebo Pámbo		

La invención se refiere a un nuevo catalizador de varios componentes, a su obtención por mezcla en secuencia arbitraria de los componentes del catalizador, así como a su empleo para la polimerización de dienos conjugados, especialmente butadieno en solución, para obtener polímeros que tienen pegajosidad.

El polibutadieno con una alta proporción de unidades cis 1,4 ya se producen desde hace tiempo en escala industrial y se emplean para la obtención de neumáticos y otros artículos de goma. Los catalizadores mixtos organometálicos que aquí se emplean contienen como componente de metal de transición desde titanio, de cobalto o níquel. En comparación con el caucho natural tiene el polibutadieno preparado con estos catalizadores, entre otros, la desventaja de una inferior pegajosidad.

Ya se conocen catalizadores para la obtención de polibutadieno con una pegajosidad mejorada, pero estos muestran otras graves desventajas que han impedido su aplicación industrial.

Así se ha descrito, por ejemplo, en una publicación aparecida en "Kautschuk und Gummi, Kunststoffe", 22. número 6/1969, página 293 y siguientes, un catalizador mediante el cual se puede obtener polibutadieno que posee una buena pegajosidad.

El sistema catalizador allí descrito se compone de

1. un alquilo de aluminio o de hidruro alquilo-aluminio,
2. octoato de cerio, y
3. un compuesto haluro.

El compuesto de cerio empleado tiene la desventaja de que es muy poco soluble en los disolventes adecuados para la obtención del catalizador para la polimerización de butadieno. Además, el catalizador terminado no forma una solución homogénea. Por lo tanto resulta difícil dosificar exactamente tanto el compuesto de cerio como también el catalizador preparado de él en

- un procedimiento industrial, lo que es de gran importancia para llevar la reacción en forma igualada y obtener productos con propiedades siempre iguales. Además, los catalizadores heterogéneos tienden en la polimerización en solución de los dienos en gran escala a una formación indeseada de gel, que puede conducir a incrustamientos en los recipientes de reacción y agitadores, así como a atascos en las tuberías, con lo que el proceso de producción sería considerablemente perturbado en una instalación industrial.
10. En la misma publicación se menciona en la página 297, segunda columna, tercera línea que posiblemente también otros metales de las tierras raras forman catalizadores con propiedades similares. El empleo de compuestos de tierras raras como componente de catalizadores mixtos organometálicos para reacciones de polimerización ya se conoce, en efecto, desde hace tiempo. Así se reivindica, por ejemplo, en la patente US 3 118 864, entre otros, un catalizador para la polimerización de butadieno, isopreno o cloropreno, que se forma por reacción un éster o haluro de cerio con un compuesto organometálico que tiene como
15. mínimo un enlace metal-carbono.
- Otro catalizador que es adecuado para la polimerización estereoespecífica de dienos se describe en la publicación alemana DAS 1 302 264. Este se compone de
25. a) un haluro de quelato de metal del grupo IIIB del sistema periódico de los elementos, y
- b) un trialquilo de aluminio o de un hidruro de alquilo-aluminio.
- En esta patente se mencionan también aquellos catalizadores que se obtienen de
30. a) un quelato soluble de un metal del grupo IIIB,
- b) un haluro de alquilo-aluminio, y

c) un trialkilo de aluminio o hidruro de alkilo-aluminio.

5. Todos los catalizadores allí descritos tienen asimismo las desventajas ya mencionadas: Se componen de sólidos que no se disuelve ni en el monómero ni tampoco en aquellos disolventes que son adecuados para una polimerización de dienos.

En esta publicación se señala también (columna 7, líneas 16-20), que en la polimerización en disolventes orgánicos el polímero se obtiene "en estado esponjado, aglomerado".

10. Tales productos no tienen buenas propiedades tecnológicas para el caucho por lo que con estos catalizadores se da preferencia a la polimerización en masa. Para un procedimiento en escala industrial es sin embargo deseable el empleo de un disolvente inerte para que el calor que se libera durante la polimerización se pueda evacuar mejor.

15. El cometido de la invención es, por lo tanto, poner a disposición un catalizador para la polimerización de dienos conjugados, especialmente butadienos, mediante el cual se puedan obtener cauchos con propiedades tecnológicas del caucho buenas, especialmente una alta pegajosidad.

20. Todos los componentes del catalizador agregados a la solución de polimerización deben ser solubles en un disolvente inerte.

25. Además, el catalizador empleado debe poseer, ya en cantidades reducidas, una actividad muy alta para la polimerización de los dienos.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener estos catalizadores, compuestos de los componentes conocidos

- a) una sal de ácido carboxílico de las tierras raras  $M(RCO_2)_3$ ,
- b) un trialkilo de aluminio  $AlR_3$ , y
- 30. c) un ácido Lewis,

si se preparan en una forma determinada.

5. Los carboxilatos de los metales de las tierras raras se disuelven poco en los hidrocarburos; en parte forman ellos mismos, también en gran diluición, unas masas esponjadas altamente viscosas que hacen imposible una dosificación exacta. Se ha descubierto ahora que estos compuestos se pueden transformar en productos de reacción solubles en hidrocarburos por reacción con cantidades reducidas de trialquilo de aluminio.

10. Este descubrimiento es sorprendente, ya que otros compuestos de las tierras raras, tales como por ejemplo los 8-oxiquinolatos que según la publicación alemana DAS 1 302 264 se proponen como componente catalizador, no se pueden disolver, tampoco en grandes de alquilo de aluminio.

15. El catalizador mixto según la presente invención se compone por lo tanto de

- A) la mezcla de reacción de la reacción de un carboxilato de las tierras raras  $M(\text{RCO}_2)_3$ , con un trialquilo de aluminio  $\text{ALR}^1_3$ ,
- 20. B) un alquilo de aluminio  $\text{ALR}^2_3$  y/o un hidruro de alquilo de aluminio  $\text{HALR}^2_2$  y
- C) un ácido Lewis.

25. En el componente A significa M un elemento trivalente de las tierras raras con los números de orden caracterizadores en el sistema periódico de 57 hasta 71. Tienen preferencia aquellos compuestos en los cuales M significa lantano, cerio, praseodyma o neodima, o bien una mezcla de los elementos de las tierras raras que contienen como mínimo uno de los elementos lantano, cerio, praseodyma o neodima en como mínimo un 10 % en peso.

30. Tienen especial preferencia los compuestos en los cua-

les M significa lantano o neodyma, o bién una mezcla de tierras raras que contengan lantama o neodyma en como mínimo un 30 % en peso.

5. R está en la fórmula  $M(RCO_2)_3$  por un resto alquilo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 1 hasta 20 átomos de carbono, que, en caso dado, puede estar una o varias veces sustituido, por ejemplo, 1 hasta 5 veces, por cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono y/o fenilo, estando enlazado el grupo carboxilo a un átomo de carbono primario, secundario o terciario;
10. un resto cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono de anillo que, en caso dado, está una o varias veces, por ejemplo, 1 hasta 4 veces sustituido por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, o un resto aromático con 6 hasta 10 átomos de carbono de anillo, que, en caso dado, está una o varias veces sustituido, preferentemente 1 hasta 4 veces
15. por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono.

Como ejemplos de ácido de los cuales se deriva el resto carboxilo  $RCO_2$  sean mencionados los siguientes carboxílos:

20. ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butérico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido pivalínico, ácido hexancarboxílico-1, ácido hexancarboxílico-2, ácido metildietilacético, ácido heptancarboxílico-1, ácido heptancarboxílico-3, ácido 2-metilhexancarboxílico-2, ácido trietilacético, ácido octancarboxílico-1, ácido 2-etilhexánico, ácido nonancarboxílico-1,

25. ácido laurínico, ácido miristínico, ácido palmitínico, ácido stearíco, ácido oleico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido trifenilacético y ácido triciclohexilacético.

El resto carboxilo  $RCO_2$  se puede derivar también de mezclas de ácidos industriales.

30. Ejemplos de carboxilatos adecuados de las tierras

raras son:

- propionato de lantano, dietilacetato de lantano, 2-etilhexanoato de lantano, estearato de lantano, benzoato de lantano, benzoato de cerio, propionato de praseodima, ciclohexancarboxilato de praseodima, 2-etilhexanoato de praseodima, dietilacetato de neodima, 2-etilhexanoato de neodima, ciclohexancarboxilato de neodima, estearato de neodima, oleato de neodima, benzoato de neodima.

- En la fórmula  $AlR^1_3$  de alquilo de aluminio de empleado para la obtención del componente A significa  $R^1$  un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 10 átomos de carbono. Ejemplos de alquilos de aluminio adecuados son:

- trimetilo de aluminio,  
trietilo de aluminio,  
15. tri-n-propilo de aluminio,  
triisopropilo de aluminio,  
tri-n-butilo de aluminio,  
triisobutilo de aluminio,  
tripentilo de aluminio,  
20. trihexilo de aluminio,  
triciclohexilo de aluminio,  
trioctilo de aluminio.

Con preferencia se emplean el trietilo de aluminio y el triisobutilo de aluminio.

25. Especial preferencia tiene el trietilo de aluminio.

- El alquilo de aluminio  $AlR^2_3$  empleado como componente B puede ser igual o diferente al alquilo de aluminio empleado para la obtención del componente catalizador A. Adecuados son todos los compuestos  $AlR^1_3$  allí mencionados. El resto  $R^2$  tiene por lo tanto el mismo significado como el resto  $R^1$ , tan-

bién en el caso de  $\text{HALR}_2$ . Tienen preferencia el trietilo de aluminio y triisobutilo de aluminio.

Como componente C se emplean los así llamados ácidos lewis.

5. Como ejemplo sean mencionados como componente C los haluros organometálicos en los cuales el átomo de metal pertenece al grupo 3a) o 4a) y 5a), así como los haluros de los elementos del grupo principal 3a), 4a) y 5a) del sistema periódico, tal y como se indica en la "Handbook of Chemistry and
10. Physics" 45 edición 1964-65:
- dibromuro de metilo de aluminio,  
dicloruro de metilo de aluminio,  
dibromuro de etilo de aluminio,  
dicloruro de etilo de aluminio,
15. dibromuro de butilo de aluminio,  
dicloruro de butilo de aluminio,  
bromuro de dimetilo de aluminio,  
cloruro de dimetilo de aluminio,  
bromuro de dietilo de aluminio,
20. cloruro de dietilo de aluminio,  
bromuro de dibutilo de aluminio,  
cloruro de dibutilo de aluminio,  
sesquibromuro de metilo de aluminio,  
sesquicloruro de metilo de aluminio,
25. sesquibromuro de etilo de aluminio,  
sesquicloruro de etilo de aluminio,  
dicloruro de dibutilo de estaño,  
tribromuro de aluminio,  
tricloruro de antimonio,
30. pentacloruro de antimonio,

tricloruro de fósforo,  
pentacloruro de fósforo,  
tetracloruro de estaño.

5. Tienen preferencia el cloruro de dietilo de aluminio, el sesquicloruro de etilo de aluminio, el dicloruro de etilo de aluminio, el bromuro de dietilo de aluminio, el sesquibromuro de etilo de aluminio y el dibromuro de etilo de aluminio.

10. El componente del catalizador A se puede obtener suspendiendo el compuesto  $M(RCO_2)_3$  en un disolvente inerte y agregando a continuación el trialquilo de aluminio. Son adecuados los disolventes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Como ejemplos sean mencionados: pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno y tolueno. La cantidad del trialquilo de aluminio agregado puede variar entre amplios límites. La proporción molar entre  $AlR^1_3$  y  $M(RCO_2)_3$  asciende preferentemente a 0,5:1 hasta 50:1, con especial preferencia a 1:1 hasta 25:1. Por lo general ya es suficiente una proporción molar entre  $AlR^1_3$  y  $M(RCO_2)_3$  de 1:1 hasta 5:1 sin que se reduzcan las buenas propiedades del catalizador.

20. La temperatura en la que se realiza la reacción al componente catalizador A puede asimismo oscilar entre un amplio margen, con especial preferencia entre  $-30$  y  $+50^\circ C$ , en especial entre  $0$  y  $40^\circ C$ . Esta está por regla general limitada por la temperatura de fusión o bien de ebullición del disolvente. La solubilidad se vuelve más favorable, como era de esperar, a temperaturas más altas.

25. El tiempo necesario para la formación del componente catalizador A depende para un compuesto determinado  $M(RCO_2)_3$  de la clase y cantidad del disolvente empleado, de la clase y cantidad del alquilo aluminio empleado y de la temperatura. Una

30.

5. indicación exacta por lo tanto no es posible. Como se aprecia por los ejemplos se efectúa la disolución sin embargo por lo general dentro de un tiempo breve. Las propiedades del catalizador se influncian por la proporción de la suma de todos los compuestos de alquilo de aluminio  $AlR^2_3$ ,  $AlR^2_3$  y  $HALR^2_2$  con respecto a  $M(RCO_2)_3$ ; ya que en la preparación del componente A se puede emplear una cantidad mayor a la que es necesaria para la formación de la mezcla de reacción A soluble.

10. La proporción molar en la que se pueden emplear los componentes del catalizador puede variar entre amplios límites. La proporción molar  $M(RCO_2)_3$  con respecto a la suma de  $AlR^1_3$ ,  $AlR^2_3$  y  $HALR^2_2$  asciende a 1:2 hasta 1:100, preferentemente 1:10 hasta 1:80 y con especial preferencia 1:10 hasta 1:60. La proporción molar del componente A, referido al  $M(RCO_2)_3$ , con respecto al componente C asciende a 1:0,4 hasta 1:15, preferentemente a 1:0,5 hasta 1:10.

15. El catalizador se prepara mezclando las soluciones de los componentes A, B y C en secuencia arbitraria bajo agitación en un disolvente inerte adecuado. La obtención del catalizador se efectúa, por ejemplo, empleando el disolvente que se empleó para la polimerización del dieno. La temperatura en la que se efectúa la obtención del catalizador puede variar dentro de un amplio margen. Esta está por regla general limitada por la temperatura de fusión o bien de ebullición del disolvente utilizado. Son adecuadas, por ejemplo, temperaturas entre -30 y +80°C. La preparación del catalizador se puede realizar independientemente o, preferentemente, mediante adición y mezcla de los componentes del catalizador A, B y C al preparado de polimerización. Los componentes A y B o B y C  
20.  
25.  
30. se pueden mezclar también antes de la adición al preparado

de polimerización. No es esencial si el dieno a polimerizar se agrega antes o después de los componentes del catalizador o si el dieno se agrega entre la adición de dos de los componentes del catalizador. Secuencia adecuada para la obtención del catalizador por mezcla de los componentes en el preparado de polimerización son, por ejemplo:

5. 1. Disolvente,
2. Dieno,
3. Componente A,
10. 4. Componente B,
5. Componente C, o
1. Disolvente,
2. Componente B,
3. Dieno,
15. 4. Componente A,
5. Componente C, o
1. Disolvente,
2. Componente B,
3. Componente C,
20. 4. Componente A,
5. Dieno.

Los componentes del catalizador A, B y C se pueden agregar también simultáneamente a la mezcla de disolvente-monomero.

25. El catalizador tiene una alta actividad y por lo tanto son suficientes cantidades muy reducidas para lograr un efecto catalítico. Por 100 g de monómero se emplean por lo general 0,01 hasta 3 mmoles, preferentemente 0,01 hasta 0,5 mmoles del catalizador, referido al compuesto  $M(RCO_2)_3$  empleado para la preparación del componente A.
- 30.

5. La polimerización se realiza en disolventes orgánicos. Estos disolventes deben ser inertes con respecto al sistema catalizador empleado. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, tales como benceno, tolueno, pentano, n-hexano, iso-hexano, heptano y ciclohexano.

La polimerización con el catalizador según la presente invención se puede realizar tanto en forma continua como también discontinua.

10. La polimerización se efectúa a una temperatura entre 0 y 120°C, preferentemente entre 40 y 100°C.

Como dienos conjugados sean mencionados el butadieno, isopreno, pentadieno-1,3 y 2,3-dimetilbutadieno, especialmente el butadieno.

15. En una forma de ejecución usual se agregan los componentes A, B y C a una mezcla de 100 partes en peso de disolvente con 5 hasta 40 partes en peso, preferentemente 8 hasta 30 partes en peso de butadieno. La polimerización se inicia inmediatamente, como se aprecia por el desarrollo de calor. Con  
20. una dosificación de catalizador de 0,06 mmoles, referido al compuesto  $M(RCO_2)_3$  empleado para la obtención del componente A y una temperatura de aproximadamente 90°C se alcanzan después de 30 minutos hasta 5 horas transformaciones superiores a un 90 %.

25. Después de alcanzar la transformación deseada se desactiva el catalizador mediante adición de reducidas cantidades de, por ejemplo, agua, ácidos carboxílicos o alcoholes.

A la solución de polímero se le agregan antes de la elaboración los estabilizadores usuales en las cantidades  
30. acostumbradas. Como estabilizadores se emplean, por ejemplo,

fenoles estéricamente impedidos o amidas aromáticas, tales por ejemplo 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol.

5. El aislamiento de los polímeros se efectúa por evaporación de la solución polímera, por precipitación con un no-disolvente, tal como por ejemplo, metanol, etanol, acetona o, preferentemente, por separación por destilación de vapor de agua del disolvente. El secado se realiza según los procedimientos usuales, por ejemplo, el armario secador o en un secador de tornillo sin-fin.

10. El polibutadieno obtenido por ejemplo según la presente invención muestra una proporción en en la espoble cis-1,4 de un 80 hasta 90 %. Muestra, en comparación con los productos comerciales conocidos, una pegajosidad claramente mejorada. Terrenos de aplicación preferentes son los neumáticos para automóviles y los artículos de goma industriales.

15. La invención se explica con más detalle a base de los ejemplos siguientes. Si no se indica otra cosa los porcentajes señalados son por ciento en peso.

Ejemplo 1

20. 0,3 mmoles de octanoato de neododima Nd  $(C_7H_{15}CO_2)_3$ , se mezclan con 9,8 cc de ciclohexano y se agita durante 1  $\frac{1}{2}$  horas a temperatura ambiente. La sustancia se esponja sin que durante este tiempo se disuelva. Después se agregan 0,2 cc de una solución de ciclohexano que contiene 1,5 mmoles de aluminio de trietilo. Después de un minuto se forma una solución clara.

Ejemplo 2

30. 1 mmol de Nd  $(C_7H_{15}CO_2)_3$  se mezcla con 9,3 cc de ciclohexano y se agita durante 90 minutos a 23°C. La sustancia no se disolvió durante este tiempo. Después se agregan 0,7 cc de una solución de ciclohexano conteniendo 5 mmoles de  $Al(C_2H_5)_3$ .

Después de 15 minutos se había disuelto todo el sólido.

Ejemplos 3 hasta 6

5. En cada caso 0,5 mmoles de tris(dietilacetato)didima, ciclohexancarboxilato de didima, naftenato de didima o bien oleato de didima se mezclan con 9,6 cc de ciclohexano. La didima está por una mezcla de los elementos de tierra raras de la composición 72 % de neodima, 20 % lantano y 8 % praseoima. Las mezclas se agitan durante 1 hora a 25°C. Ninguno de los compuestos didima se disolvió.

10. Después se agregaron a cada preparado 0,4 cc de una solución de ciclohexano conteniendo 2,5 mmoles de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Después de 15 minutos se habían disueltos totalmente todas las sustancias.

Ejemplo 7

15. La polimerización se efectuó en un recipiente provisto de agitador y enjuagado con  $\text{N}_2$  que primeramente se llenó con una solución al 12 % de butadieno en ciclohexano.

20. Después se agregaron, referido a 100 g monómeros, 0,1 mmoles de  $\text{Di}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2)_3 \cdot 15 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (producto de reacción de tris-2-etil-hexanoato de didima y la cantidad 15 veces molar de trietilo de aluminio). La didima (Di) está por una mezcla de los elementos de las tierras raras de la composición 72 % de neodima, 20 % de lantano y 8 % de praseodima. El producto de reacción se empleó como solución 0,04 molar en ciclohexano. A continuación se le agregaron al preparado de polimerización 3,0 mmoles de trietilo de aluminio y 0,08 mmoles de tribromuro de aluminio, en cada caso referido a 100 g de butadieno, como solución en ciclohexano. El recipiente de reacción se había dotado de un envolvente a través del cual se podía conducir agua a una temperatura entre 20 y 90°C. De esta

25.

30.

manera se mantuvo la temperatura de polimerización en 56°C.

5. Después de 5 horas se paró la reacción mediante adición de etanol. Después de agregar un 0,3 % de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (referido al polímero sólido) como estabilizador se obtuvo el polibutadieno por eliminación del ciclohexano por destilación de vapor de agua.

El polímero se secó a 50°C en vacío. El rendimiento ascendió a un 95 %, referido al monómero empleado.

Análisis IR: 1,4 cis = 95,0 %; 1,4 trans = 4,4 %; 1,2 = 0,6 %.

10. El polímero tenía las siguientes propiedades:  
viscosidad inherente : 3,60 dl/g, contenido en gel inferior 1 %  
viscosidad mooney (ML-4', 100°): 46  
dureza de fo (80°C): 300 p  
elasticidad de fo (80°C): 11 %

15. El polímero se mezcló en el cilindro y a continuación se vulcanizó. La mezcla y el vulcanizado se sometieron a una prueba comparativa con un tipo de polibutadieno comercial obtenido con un catalizador de titanio.

Se emplearon las siguientes recetas de mezcla:

- |     |                                       |                    |
|-----|---------------------------------------|--------------------|
| 20. | Polibutadieno                         | 100 partes en peso |
|     | Hollín                                | 50 partes en peso  |
|     | Aceite aromático                      | 5 partes en peso   |
|     | ZnO                                   | 3 partes en peso   |
|     | Acido esteárico                       | 1,5 partes en peso |
| 25. | N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina | 1,0 partes en peso |
|     | Fenil- <i>d</i> -nafttilamina         | 1,0 partes en peso |
|     | Aceite nafténico                      | 4,0 partes en peso |
|     | Benzotiazil-2-sulfenmorfoluro         | 1,0 partes en peso |
|     | Azufre                                | 1,5 partes en peso |

30. En la preparación de la mezcla en el cilindro se pre-

sentaron en el producto comercial empleado como comparación, especialmente a temperaturas superiores a 40°C, claros defectos en la elaborabilidad.

5. Por el contrario el polibutadieno obtenido según la presente invención era también a temperaturas hasta 70°C excelentemente elaborable. Se forma inmediatamente una piel de laminación lisa que no presente ni agujeros ni grietas. También durante y después de la adición de los componentes de mezcla se mantiene la piel lisa y cerrada. No se presentó ningún levantamiento del cilindro.
- 10.

Contrario a los productos comerciales conocidos se caracteriza el polibutadieno preparado con el catalizador según la presente invención por una excelente pegajosidad.

15. 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un catalizador para la polimerización en solución de dienos conjugados, caracterizado porque (A) por reacción de un carboxilato de tierras raras  $M(\text{RCO}_2)_3$  con un trialquilo de aluminio  $\text{AlR}^1_3$  se prepara una mezcla de reacción que en un disolvente orgánico y a una temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  hasta  $80^\circ\text{C}$  se combina con (B) un trialquilo de aluminio  $\text{AlR}^2_3$  y/o un hidruro de aluminio alquílico  $\text{HALR}^2_2$  y (C) un ácido Lewis, donde M significa un elemento trivalente de las tierras raras con los números de orden 57 hasta 71, R significa un resto alquilo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 1 hasta 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido una o varias veces por cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono y/o fenilo, estando el grupo carboxilo enlazado a un átomo de carbono primario, secundarios o terciario, un resto cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono de anillo, que en caso dado está una o varias veces sustituido por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, o un resto aromático con 6 hasta 10 átomos de carbono de anillo, que puede estar una o varias veces sustituido por grupos alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, y  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden ser iguales o diferentes y significan un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 10 átomos de carbono.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M significa lantano, cerio, praseodima o neodima.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M representa una mezcla de elementos de las tierras raras que contiene como mínimo uno de los elementos lantano, cerio, praseodima o neodima en como mínimo un 10 %.

mfe

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para reacción según A se emplean los compuestos  $M(\text{RCO}_2)_3$  y  $\text{AlR}^1_3$  en un hidrocarburo en una proporción molar de 1:0,5 hasta 1:50.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la proporción molar de  $M(\text{RCO}_2)_3$  y la suma de  $\text{AlR}^1_3$ ,  $\text{AlR}^2_3$  y  $\text{HAlR}^2_2$  asciende a 1:2 hasta 1:100.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque los componentes A y C se emplean en una proporción molar C:A, referido al  $M(\text{RCO}_2)_3$  empleado, de 0,4:1 hasta 15:1.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes A y B ó B y C se mezclan antes de la reacción con el componente C o bien A.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes B y C se mezclan antes de la reacción con el componente A.

20. 9.- Procedimiento para la obtención de un catalizador para la polimerización en solución de dienos conjugados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de Mayo 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

25.

m/e