

253741

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "MEJORAS RELATIVAS A LA POLIMERIZACION DEL BUTADIENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, núm., 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

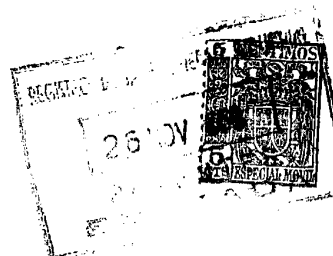
Este invento se refiere a la preparación de polímeros de butadieno que tienen en substancia estructura cis-1,4. Más particularmente se refiere a un procedimiento mejorado que permite obtener un polímero dotado de un determinado peso molecular medio y una estrecha distribución de los valores de peso molecular.

5.

Se han descrito ya procedimiento para preparar polibutadieno substancialmente cis-1,4 mediante el empleo de catalizadores solubles basados en metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica y compuestos organometálicos. Estos catali-

10.

25374



zadores permiten obtener, en grandes rendimientos, polímeros que, a causa de su elevado contenido de unidades cis-1,4, son capaces de cristalizar espontáneamente a temperaturas inferiores a 0°C y, si se les estira, incluso a temperaturas superiores, evitándose así el empleo de procesos de fraccionamiento a baja temperatura, que previamente se consideraban necesarios para obtener polímeros de butadieno con encadenamiento cis-1,4 que sean capaces de cristalizar.

5.

10.

15.

La propiedad de cristalizar bajo estiramiento a la temperatura ambiente, el bajo módulo de elasticidad a tensiones bajas, la baja histéresis elástica y la gran resistencia tensil del polibutadieno substancialmente cis-1,4 (más del 95%), lo convierten en un polímero sintético, derivado de un monómero distinto del isopreno, cuyas características son sumamente similares a las del caucho natural. Este polímero es en realidad todavía mejor que el caucho natural en cuanto atañe a sus propiedades elásticas a temperaturas sumamente bajas.

20.

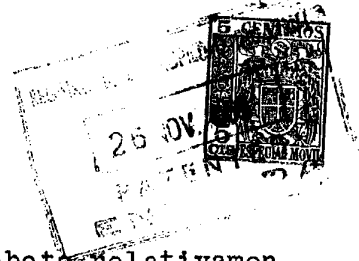
25.

Sin embargo, los expertos en la especialidad no ignoran que las propiedades elastoméricas y la resistencia tensil de un polímero amorfo vulcanizable dependen no solamente de la flexibilidad de la cadena y de la propiedad de cristalizar cuando se le estira (ambas propiedades están presentes en amplio grado en el polibutadieno cis-1,4), sino también de otras características, tales como el peso molecular medio y, más particularmente, la distribución de los valores de peso molecular.

30.

En general, los polímeros dotados de bajo peso molecular medio y los que contienen grandes porciones de componentes de peso molecular bajo poseen poca resistencia tensil,

253741



gran histéresis viscosa y elasticidad de rebote relativamente baja. Por otra parte, los polímeros dotados de altísimo peso molecular pueden trabajarse y mezclarse con otros ingredientes solamente con dificultad y proporcionan mezclas que tienen escasa adhesividad.

5.

En el caso de sustancias de fácil degradación, como el caucho natural, el hecho de que los polímeros tengan un peso molecular sumamente elevado no constituye un inconveniente grave, pues puede reducirse el peso molecular por medio de tratamiento térmico y mecánico. Durante este trata-

10.

miento se desarrolla una oxidación parcial, la cual ocasiona una rotura gradual de la cadena; esta rotura ocurre en general en mayor extensión en las cadenas más largas, con lo que resulta una disminución del peso molecular medio, el cual

15.

puede así regularse dentro de ciertos límites a fin de mejorar la elaborabilidad del producto.

En el caso del polibutadieno cis-1,4 los métodos que son eficaces con el caucho natural no dan el mismo resultado satisfactorio, a menos que se prolongue por un tiempo muy

20.

largo la permanencia en la mezcladora; esto significa un costoso y dilatado entretenimiento de la maquinaria y un consumo considerable de corriente. Por otra parte, en la producción directa de polímeros dotados de peso molecular medio que permite la fácil elaborabilidad, se produce simultánea-

25.

mente la formación de polímeros de peso molecular bajo, lo cual deteriora las características mecánicas de los productos vulcanizados que pueden obtenerse de ellos.

La importancia práctica de un procedimiento que permita obtener un polímero dotado del peso molecular medio deseado y de una distribución tan estrecha como sea posible

30.



del peso molecular es, por consiguiente, clara. Este resultado no se ha obtenido en la práctica con los procedimientos expuestos hasta hoy día para la polimerización del butadieno.

Ahora hemos descubierto que, con ayuda de estos cata

5. lizadores solubles y actuando en condiciones apropiadas, al mismo tiempo que con precauciones particulares, es posible regular no solamente el peso molecular medio, sino también la distribución de los valores de peso molecular de los poli
10. butadienos obtenidos; más particularmente, es posible obtener polímeros dotados del peso molecular medio deseado y al mismo tiempo de una distribución estrecha de los pesos moleculares.

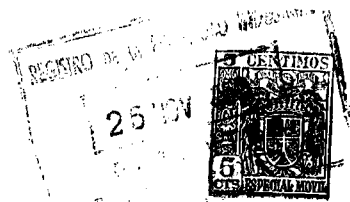
El invento proporciona un método para polimerizar el butadieno en presencia de catalizadores solubles producidos

15. por la puesta en contacto de un compuesto de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Mendeleiev con un compuesto metálico de alquilo, en el cual la mezcla de componen

20. tes catalizadores en cantidades predeterminadas en un disolvente hidrocarburo inerte se envejece a temperatura inferior a 50°C durante un período no inferior al de 5 minutos a dos horas y el catalizador así envejecido se mezcla con todo el butadieno que ha de polimerizarse, antes de iniciar la reacción de polimerización.

25. Los compuesto preferidos de metales del Grupo VIII son el diacetilacetato de cobalto o un complejo cobaltoso de cloruro y piridina. El compuesto alquilometálico es, de preferencia, un monocloruro dialquílico de aluminio.

30. Cuando se emplean un compuesto de cobalto, soluble en hidrocarburos, y un monocloruro dialquílico de aluminio, el procedimiento es el siguiente :



2-3741

- a) las dos soluciones, que contienen respectivamente el aluminio alquílico y el compuesto de cobalto, se mezclan en la proporción y las cantidades descritas previamente y que se especifican de nuevo en los ejemplos que se dan a continuación;
5. b) se deja envejecer la solución límpida así obtenida. La duración del envejecimiento depende de varios factores, pero principalmente de la temperatura a que se actúe: también puede variar según el compuesto particular de cobalto que se emplee y la proporción entre las cantidades de monocloruro dialquílico de aluminio y de compuesto de cobalto.
- 10.

En general, a la temperatura ambiente ( $18^{\circ}\text{C}$ ) se necesita un envejecimiento de 5 minutos por lo menos; el período de envejecimiento se prolonga cuando se actúa a una temperatura más baja o cuando la proporción Al/Co de la mezcla es baja, por ejemplo inferior a un 50 aproximadamente.

15.

Un período máximo de envejecimiento de 2 horas resulta suficiente en todas las condiciones de la práctica. Conviene evitar los períodos más largos de envejecimiento, ya que causan una disminución de la actividad catalítica, acompañada por un obscurecimiento de la solución y la separación de una fase sólida.

20.

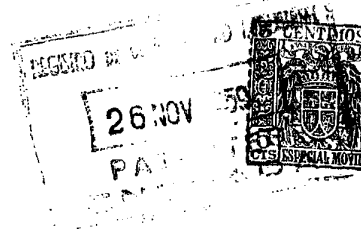
El envejecimiento se efectúa de preferencia a una temperatura de  $-20^{\circ}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ .

25.

El catalizador envejecido que así se obtiene se pone en contacto por un período de tiempo muy breve con todo el butadieno que ha de polimerizarse. En efecto, se ha observado que, incluso cuando se prepara el catalizador ateniéndose al procedimiento de este invento, si se emplea un monómero de

30.

253741



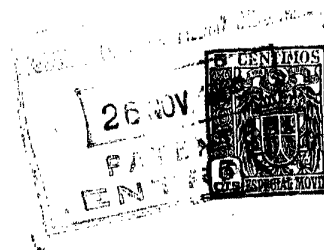
pureza comercial y se agrega gradualmente el monómero durante la polimerización a la solución catalizadora, los resultados obtenidos no son satisfactorios en lo que se refiere a la distribución del peso molecular.

5. Únicamente si la polimerización se efectúa poniendo en contacto el catalizador de una vez con todo el butadieno que ha de polimerizarse, presenta el polímero obtenido una distribución estrecha de pesos moleculares.

10. Cuando la polimerización del butadieno se efectúa de manera continua, alimentando continuamente el butadieno y el catalizador, la alimentación de solución catalizadora se mezcla con la alimentación de monómero en una mezcladora que precede al reactor de polimerización o en un conducto que va a dicho reactor, de modo que el catalizador y el monómero están perfectamente mezclados cuando se inicia la polimerización. Actuando de esta manera, con concentraciones determinadas de catalizador, con conversiones previamente establecidas y siguiendo todas las otras condiciones de actuación ya conocidas para un procedimiento de esta clase, es posible obtener polímeros cuyo peso molecular depende (en igualdad de las demás circunstancias) únicamente del tiempo de polimerización y que, para pesos moleculares medios superiores a varios millares, presentan una estrecha distribución de los pesos moleculares.

25. Con polímeros de peso molecular en la escala de las centenas de millar que se sometieron a fraccionamiento se halló que constaban de macromoléculas con peso molecular prácticamente igual; por otra parte, el peso molecular puede regularse como se desee graduando el tiempo de polimerización.

30. El curso de polimerización, cuando se prepara el ca-



95957

talizador y se le pone en contacto con el monómero ateniéndose se al invento que aquí se expone, es muy diferente del curso que prevalece cuando se actúa según procedimientos anteriores. Esto resulta particularmente manifiesto considerando

5. la cinética de la polimerización cuando se emplea un catalizador envejecido según el invento y un catalizador no envejecido así.

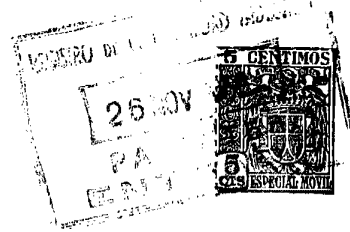
10. Una comparación típica es la que se da en las figuras 1 y 2 de los dibujos acompañantes, en las cuales la cantidad de polímero obtenido, en gramos, está representada en las ordenadas como función del tiempo de polimerización en horas, representado en las abscisas.

15. La figura 1 muestra los resultados obtenidos actuando a  $3^{\circ}$ - $5^{\circ}$ C con 25,0 gramos de butadieno,  $0,5 \times 10^{-3}$  gramos de Co y 1 cc de cloruro dietílico de aluminio en 260 cc de benceno y utilizando el catalizador tan pronto como entran en contacto los dos componentes.

Las diversas curvas representan :

20. A) conversión de monómero a polímero en relación con el tiempo de polimerización,  
B) promedio de polimerización instantánea en relación con el tiempo,  
C) variación del promedio de polimerización con el tiempo, referida por medio de una relación proporcional a la concentración inicial del butadieno.
- 25.

30. La curva B se obtuvo por derivación gráfica de la curva A. La curva C se obtuvo de la B reduciendo los promedios instantáneos a los promedios que se producirían si la concentración del butadieno se mantuviera constante con el tiempo; esta última operación es permisible, por cuanto se ha demos-

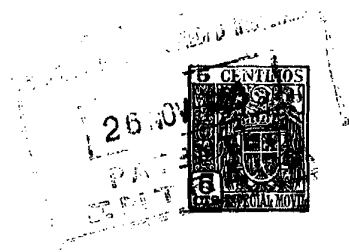


- trado que con estos catalizadores el promedio de polimerización es directamente proporcional a la concentración de butadieno. La curva C muestra que el promedio de polimerización aumenta gradualmente desde el principio, hasta asumir, después de un tiempo indicado por  $t_i$  (tiempo de inducción) en el dibujo, un valor constante que se mantiene hasta el momento de detenerse la polimerización por la adición de metanol. La existencia de un período de inducción demuestra que los complejos catalíticos que son activos en la polimerización
- 5.
- 10.
- 15.
- no están todos formados al mismo tiempo en el principio, sino que se forman gradualmente y que la formación completa se presenta solamente después de un tiempo  $t_i$ . Las diversas cadenas poliméricas cuya formación se inicia en momentos diferentes y luego progresa con el mismo promedio de crecimiento, poseen en consecuencia un peso molecular diferente.

- La figura 2 muestra los resultados obtenidos con un catalizador análogo, pero envejecido a  $18^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos antes de ponerlo en contacto con el monómero. Las curvas de esta figura, que tienen un significado semejante al de las curvas correspondientes de la figura 1, muestran que, con un catalizador envejecido, el promedio de polimerización es prácticamente constante desde el principio de la polimerización. Las cadenas poliméricas cuya formación se inicia en la práctica al mismo tiempo, tienen prácticamente la misma longitud después de cierto tiempo de crecimiento regular. El envejecimiento del catalizador tiene por resultado la eliminación del período de inducción y por consiguiente de la dispersión resultante de pesos moleculares, permitiendo así obtener polímeros de dispersión estrecha.
- 20.
- 25.

- 30.
- En cuanto a la influencia del método de poner en con

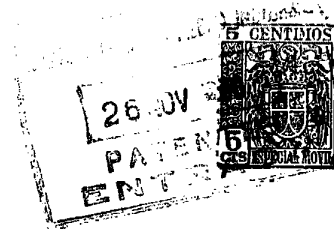
353741



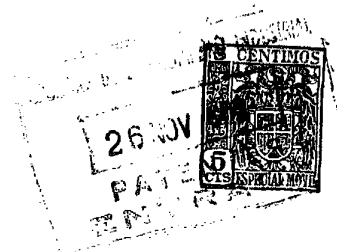
tacto el catalizador con el monómero sobre las características del polímero, anotamos lo siguiente.

5. En el butadieno que corrientemente se usa existen impurezas (compuestos tio, compuestos acetilénicos, humedad, oxígeno) capaces de reaccionar con el catalizador y destruir su actividad catalítica. El butadieno de grna pureza únicamente puede prepararse por medio de procedimientos muy complejos y onerosos, tales como la descomposición de sus sulfonas, y actuando con precauciones especiales, pero el monómero así producido no puede tener ninguna posibilidad de empleo comercial a causa de su coste elevadísimo. El butadieno que se emplea en el comercio, pese a que se le purifica por diversos procedimientos, no se halla nunca completamente exento de impurezas, las cuales pueden destruir los complejos catalíticos.
10. Cuando el butadieno que ha de polimerizarse se pone en contacto de inmediato con el catalizador, una porción de éste queda inmediatamente destruída por las impurezas que existen en el monómero, mientras la porción restante actúa de manera que el peso molecular del polímero obtenido depende en la práctica únicamente del tiempo de polimerización y de la concentración del monómero.
15. Si, por el contrario, se agrega gradualmente el monómero durante el curso de la polimerización a la solución catalizadora, a medida que se introduce butadieno parte del catalizador queda destruído por las impurezas presentes en el monómero y así se detiene el crecimiento de algunas cadenas, con lo que se obtiene la formación de productos cuyo peso molecular varía a tenor del período de vida del complejo catalítico activo destruído.
- 20.
- 25.
- 30.

253741



- Cuando el procedimiento se lleva a cabo de la manera indicada antes, o sea introduciendo todo el butadieno para ponerlo en contacto con el catalizador al principio, se ha observado que se destruyen las impurezas en un tiempo breve,
5. de manera que no se desarrollan reacciones de terminación de bidas a impurezas.
- Cuando se actúa a temperatura constante y con una concentración constante de catalizador, el peso molecular aumenta a medida del tiempo de polimerización y la concentra
10. ción del monómero o (lo que es equivalente) la cantidad de monúmero polimerizado.
- Es obvio, por consiguiente, cómo el procedimiento operatorio a que se refiere el invento aquí expuesto puede conducir a la producción de polímeros que presentan las caracte
15. rísticas deseables antes mencionadas y que son más aptos para preparar elastómeros valiosos que los polímeros producidos por los procedimientos anteriores.
- En los ejemplos que se exponen más abajo, el método del invento se describirá con mayor detalle; en dichos ejem
20. plos se emplean catalizadores obtenidos a base de diacetyl-acetonato de cobalto ( $CoAc_2$ ) o complejos cobaltosos de cloruro y piridina y cloruro dietílico de aluminio. Sin embargo, se obtienen resultados semejantes también con otros catalizadores solubles basados en compuestos de metales del Grupo
25. po: VIII y compuestos metálicos de alquilo, los cuales, como es sabido, son capaces de polimerizar el butadieno para convertirlo en polímeros que tienen en substancia estructura
- cis-1,4.
- Es interesante observar que el invento que aquí se
30. expone permite obtener también polímeros que contienen un nú



mero cualquiera de fracciones, cada una de las cuales posee el peso molecular deseado. Para ello es suficiente iniciar la polimerización (en presencia de la cantidad total de butadieno que ha de polimerizarse) con una cantidad conocida de catalizador previamente formado y agregar luego, a intervalos apropiados, otras cantidades conocidas de catalizador previamente formado.

5.

Supongamos, por ejemplo, que deseamos obtener un polímero compuesto de 3 fracciones en las cuales la relación de peso molecular es 1:2:3 y cuyas cantidades se hallan en la relación 1:1:1. Para ello es suficiente actuar como sigue :

10.

- se inicia la polimerización con una cantidad  $q$  de catalizador previamente formado;

15.

- después de polimerizar una cantidad  $Q$  de butadieno, se agrega al sistema de reacción otra cantidad  $1,5 q$  de catalizador previamente formado;

20.

- después de polimerizar otra cantidad  $3,5 Q$  de butadieno, se agrega una cantidad final de  $3 q$  de catalizador previamente formado;

- después de polimerizar otra cantidad  $5,5 q$  de monómero, se detiene la reacción.

25.

El tiempo necesario para obtener las cantidades mencionadas antes puede controlarse en la práctica ya sea determinando la viscosidad o la gravedad específica u otras propiedades físicas de las soluciones, ya sea determinando el calor desarrollado por la reacción.

#### EJEMPLO 1

30.

Se llevan a cabo una serie de operaciones de polimerización de butadieno en un matraz de 500 cc provisto de agi



25274A

tador y embudo de llave. Todas las operaciones se efectúan en ausencia de aire, bajo nitrógeno.

5. Se introducen en el matraz 25 gramos de butadieno al 99% y 210 cc de benceno; y se colocan en el embudo de llave 50 cc de benceno, 0,6 cc de cloruro dietílico de aluminio y  $2,29 \times 10^{-3}$  gramos de acetato diacetílico de cobalto.

Se mantiene la solución en el embudo a  $18^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos y luego se la introduce en el matraz enfriado a temperatura de 3 a  $5^{\circ}\text{C}$ .

10. Se efectúan varias pruebas con diferentes tiempos de polimerización, siempre a temperatura de 3 a  $5^{\circ}\text{C}$ , se coagula con metanol la solución de polímero y luego se seca y pesa el polímero.

15. La cantidad de polímero obtenido, en gramos, como función del tiempo de polimerización, está registrada en la figura 2, curva A.

20. Por derivación gráfica de A obtenemos la curva B (promedio de polimerización instantánea); de esta curva (multiplicado por  $\frac{25}{25 \text{ g de polímero obtenido}}$ ) se obtiene la curva C, que representa el curso del promedio de polimerización por la concentración constante de butadieno.

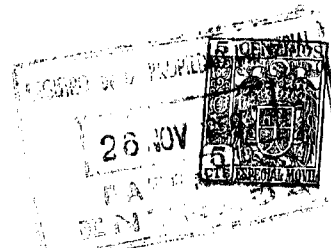
25. Por el curso de la curva C puede observarse que el promedio de polimerización es prácticamente constante desde el principio (en el dibujo, el tiempo de polimerización en horas está representado en las abscisas, y la cantidad total de polímero obtenido dentro del tiempo completo de polimerización, para la curva A, y la cantidad de polímero obtenido por unidad de tiempo, para las curvas B y C, está representada en las ordenadas).

30. En una segunda serie de pruebas se introducen en el

253741



- matraz 25,0 g de butadieno al 99%, 1 cc de cloruro dietílico de aluminio y 210 cc de benceno, mientras se coloca en el embudo de llave una solución de  $2,29 \times 10^{-3}$  g de diacetilacetato de cobalto en 50 cc de benceno. Luego la solución del embudo se introduce en el matraz, con lo que se inicia la polimerización, que se efectúa a temperatura de 3 a 5°C.
- 5.
- Efectuando varias pruebas con diferentes tiempos de polimerización y actuando como se ha indicado antes en lo que se refiere a las demás condiciones, al registrar la cantidad de polímero obtenida en relación al tiempo de polimerización se obtiene la curva A de la figura 1.
- 10.
- Las curvas B y C de la figura 1 se derivan de A de la misma manera que las curvas B y C de la figura 2. Está claro que, en ausencia de envejecimiento del catalizador, existe un considerable período de inducción de la polimerización.
- 15.
- Se obtienen también resultados semejantes empleando un catalizador basado en un complejo cobaltoso de cloruro/piridina, en lugar de diacetilacetato de cobalto.
- 20.
- El procedimiento es el mismo que se ha descrito antes: 25,0 gramos de butadieno al 99%, 210 cc de benceno y 1 cc de cloruro dietílico de aluminio se introducen en el matraz, mientras en el embudo de llave se colocan 50 cc de una solución de benceno de un complejo cobaltoso de cloruro/piridina (correspondientes a  $0,5 \times 10^{-3}$  g de cobalto). Luego la solución del embudo se introduce en el matraz, iniciándose así la polimerización, que se lleva a cabo a 3-5°C. Efectuando varias pruebas con diferentes tiempos de polimerización, se obtienen resultados que pueden ilustrarse por una curva semejante a la curva A de la figura 1.
- 25.
- 30.



Resultados insatisfactorios, desde el punto de vista de la distribución de los pesos moleculares del polímero, se obtienen también mezclando los componentes del catalizador en ausencia del monómero y agregando luego de una vez, sin envejecimiento, la mezcla al butadieno que ha de polimerizarse.

5.

2,29 x 10<sup>-3</sup> g de diacetilacetato de cobalto se disuelven en 50 cc de benceno, se colocan en el embudo de llave y se agrega 1 cc de cloruro dietílico de aluminio. Luego se introduce la solución inmediatamente en el matraz de reacción, que ya contiene 210 cc de benceno y 25,6 g de butadieno al 99%. La curva de polimerización está representada por una curva semejante a la de la figura 1.

10.

EJEMPLO 2

15.

La polimerización se efectúa con las siguientes cantidades de reactivos: en el matraz de polimerización: 25 g de butadieno al 99% y 210 cc de benceno, en el embudo de llave: 50 cc de benceno, 0,6 cc de cloruro dietílico de aluminio y 2,29 x 10<sup>-3</sup> g de diacetilacetato de cobalto.

20.

Se lleva a cabo la polimerización a temperatura de 3 a 5°C durante 1 hora y 30 minutos y el polímero obtenido se fracciona según el método descrito por C.A. Bower, "J.Chem. Soc.", 1956, pág. 2352, obteniéndose así 60 fracciones.

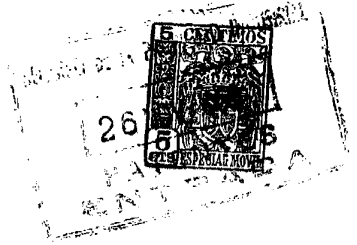
25.

Del fraccionamiento puede deducirse que la fracción 6 y las siguientes (correspondientes al 95% aproximadamente del polímero) poseen una viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 30°C, entre 4,8 y 5,2.

30.

Actuando con las mismas cantidades de reactivos, sin envejecer el catalizador, efectuando la polimerización a temperatura de 3 a 5°C durante 1 hora y fraccionando el polímero tal como se ha expuesto antes, se obtienen fracciones cu-

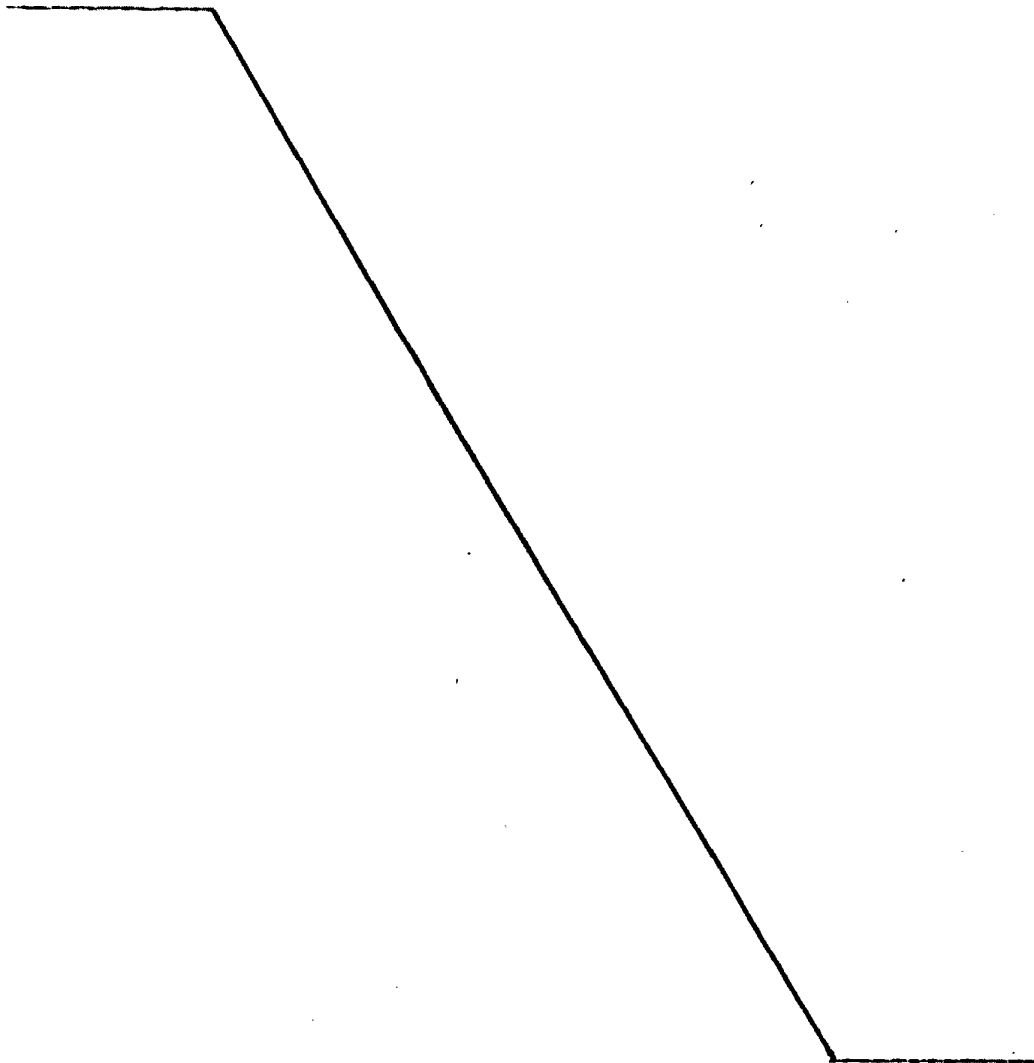
= 15 =



ya viscosidad intrínseca varía continuamente de valores de 3 aproximadamente a valores de 5 aproximadamente.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del alcance de las reivindicaciones.

= . =





258741

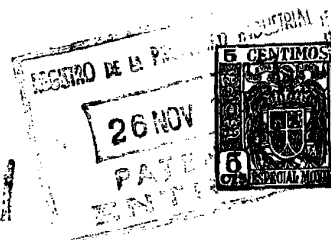
NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana No. 17 663, del 27 de noviembre de 1.958 :

5. 1. Mejoras relativas a la polimerización del butadieno, que consisten en polimerizar butadieno en presencia de catalizadores solubles producidos por la puesta en contacto de un compuesto de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Mendeleiev con un compuesto metálico de alquilo, en el cual la mezcla de los componentes del catalizador en cantidades previamente determinadas y en un disolvente hidrocarburo inerte se envejece a una temperatura inferior a 50°C durante un período de 5 minutos a dos horas y el catalizador así envejecido se mezcla con todo el butadieno que ha de polimerizarse, antes de que se inicie la reacción de polimerización.
10. 2. Mejoras, en conformidad con la reivindicación 1, en las cuales el envejecimiento se efectúa a una temperatura de 0 a 30°C.
15. 3. Mejoras, en conformidad con la reivindicación 1, en las cuales la polimerización se efectúa a una temperatura de -20° a 50°C.
20. 4. Mejoras, en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales el compuesto de un metal del Grupo VIII es diacetilacetato de cobalto.
25. 5. Mejoras, en conformidad con cualquiera de las

= 17 =

258741



reivindicaciones 1 a 3, en las cuales el compuesto de un metal del Grupo VIII es un complejo cobaltoso de cloruro/piridina.

5. 6. Mejoras, en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las cuales el compuesto metálico de alquilo es un cloruro dialquílico de aluminio.

7. Mejoras relativas a la polimerización del butadieno.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de dos láminas de dibujos.

Madrid, a 26 de noviembre de 1.959

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,

p. a.

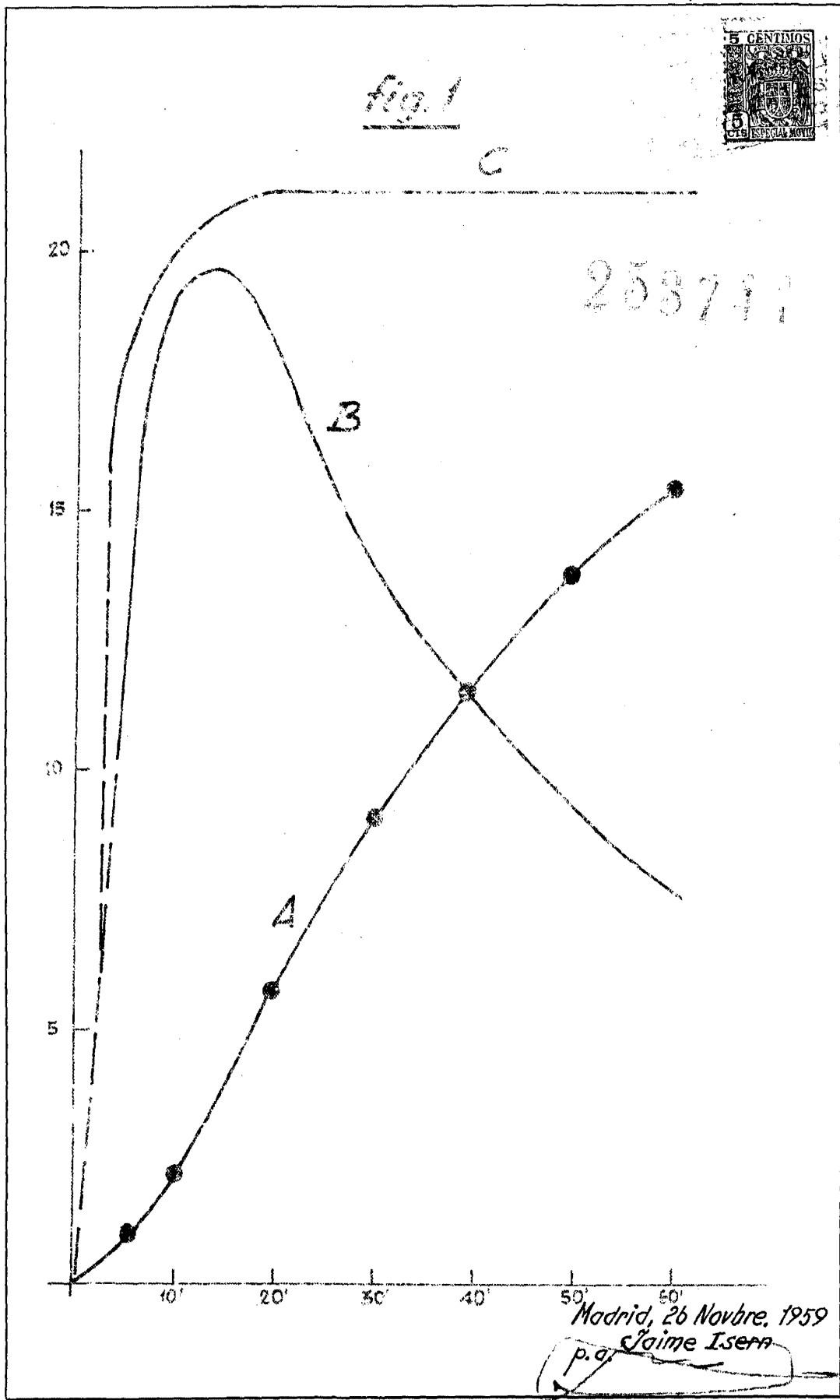
FOR USTRA NACIONAL

tr :sb  
R/.ag.

fig. 1



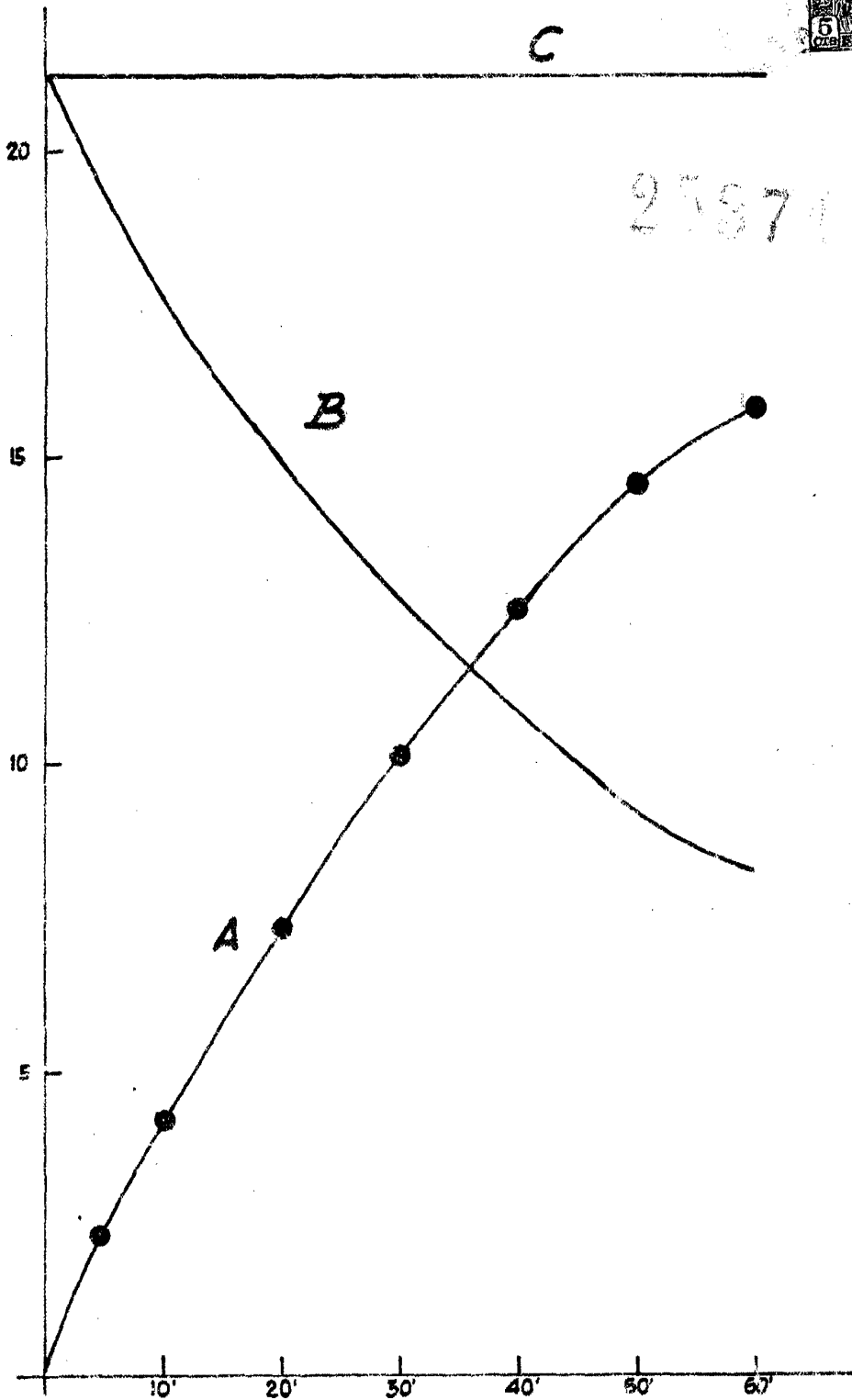
258744



Madrid, 26 Novbre, 1959  
Jaime Iserrn

p. a.

fig. 2



Madrid, 26 Novbre. 1959

p.p. Jaime Isern