

23



257577

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE 1,3-BUTADIENO/  
ISOPRENO", a favor de la razón social italiana MONTECATINI,  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domici-  
liada en MILAN (Italia), Via F. Turati, nº 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros de 1,3-butadieno/isopreno. Se conoce ya el uso de catalizadores solubles, obtenidos a base de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y complejos de cobalto, para preparar polímeros de butadieno que tienen substancialmente estructura cis-1,4. Estos catalizadores pueden emplearse también para polimerizar diolefinas conjugadas distintas del butadieno, por ejemplo isopreno. Sin embargo, se ha descubierto que del isopreno, por lo menos en condiciones ordinarias, no se obtienen polímeros tan ricos en unidades cis-1,4 como sería el caso con el butadieno; los poliisoprenos obtenidos a tem-

5.

10.

257577



peratura ambiente resultan estar compuestos generalmente de macromoléculas que tienen unidades 1,4 (55% aproximadamente) y unidades 3,4 (45% aproximadamente).

5. Además, la proporción de polimerización del isopreno en estos catalizadores es decenas de veces inferior a la del butadieno, a la misma temperatura.

10. Con la ayuda de los catalizadores mencionados es posible preparar copolímeros de butadieno con isopreno. Sin embargo, no ha sido posible obtener copolímeros que contengan grandes proporciones de isopreno en la macromolécula; en los copolímeros obtenidos hasta ahora, que contienen hasta el 10% aproximadamente de isopreno, las unidades de isopreno tenían diversas estructuras, primordialmente estructuras cis-1,4 y 3,4.

15. Hemos descubierto (y esta es una primera característica de este invento) que, empleando monómeros exentos de hidrocarburos acetilénicos y alénicos y de compuestos sulfurados, por ejemplo partiendo de monómeros prácticamente puros o de una carga que contenga, además de los monómeros, únicamente componentes que sean inertes al catalizador, tales como hidrocarburos alifáticos saturados o hidrocarburos olefínicos no polimerizables con los catalizadores en cuestión o nitrógeno u otros gases inertes y efectuando la polimerización en presencia de disolventes aromáticos, la copolimerización puede conducir a copolímeros que tengan la deseada composición.

25. Es sabido que cuando se copolimeriza dos monómeros, estos no entran en el copolímero en la misma relación molar que los que existen en la mezcla de carga o alimentación; esta es la regla particularmente en los casos, tales como el que aquí se considera, en que las proporciones de polimerización de los dos monómeros son muy diferentes entre sí. En otras

30.



257577

palabras, si indicamos por  $d[M_1]$  y  $d[M_2]$  los moles de los dos monómeros copolimerizados en un intervalo de tiempo infinitesimal, siendo  $[M_1]$  y  $[M_2]$  las concentraciones de los monómeros no reaccionados, la posición es por lo general de que

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \text{ es diferente de } \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

5. Por este motivo, cuando se parte de una mezcla dada de dos monómeros, la composición de la mezcla de monómeros varía durante la copolimerización y, por consiguiente, también la composición de los copolímeros obtenidos varía con el tiempo
10. Copolímeros que tengan una composición constante únicamente pueden prepararse (excepto en casos muy raros, tales como la polimerización azeotrópica) manteniendo constante durante la polimerización la concentración de ambos monómeros: esto puede lograrse regenerando continuamente la composición de la carga a medida que procede la polimerización o tomando varias precauciones técnicas que, sin embargo, hacen difícil el procedimiento.
15. Ahora hemos descubierto que, con ciertos catalizadores y partiendo de monómeros muy puros, como se ha precisado antes, la copolimerización de butadieno con isopreno puede efectuarse de modo que la relación entre las proporciones de polimerización de los dos monómeros sea prácticamente la misma que la relación de su concentración. En tales condiciones los dos monómeros se copolimerizan en las mismas proporciones molares que los de la mezcla de alimentación; es decir, que en cada
- 20.
- 25.



instante

257577

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} \text{ es igual a } \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

5. Esto hace posible eliminar, con obvia ventaja práctica, las precauciones que previamente tenían que tomarse cuando los dos monómeros para copolimerizar tenían diferentes proporciones de copolimerización.

10. Los entendidos en la especialidad saben que, para representar el curso de una copolimerización, se introducen los coeficientes de reactividad de los dos monómeros, indicados de ordinario por  $r_1$  y  $r_2$  (para su definición véase J.P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 1953, página 179 y siguientes). En las polimerizaciones más corrientes,  $r_1$  es de ordinario diferente de  $r_2$  y la relación  $r_1 / r_2$  es en general del mismo orden que la de la relación  $v_1 / v_2$  entre las proporciones de homopolimerización; en la copolimerización de isopreno y butadieno en las condiciones halladas por nosotros, sucede que

15.  $r_1 = r_2 = 1$ , aunque  $v_1$  (proporción de homopolimerización del isopreno) es decenas de veces inferior a  $v_2$  (proporción de homopolimerización del butadieno). Este tipo de copolimerización representa, por consiguiente, un caso particular que no podía

20. ser previsto por lo que se conocía de la homopolimerización de los dos monómeros.

25. Este invento proporciona copolímeros lineales y de alto peso molecular de 1,3-butadieno e isopreno, en los cuales las unidades derivadas de ambos monómeros tienen, en gran parte por lo menos, estructura cis-1,4. Los copolímeros preferidos con-



257577

tienen hasta el 90% de isopreno copolimerizado y por lo menos 70% de las unidades derivadas de ambos monómeros tienen estructura cis-1,4.

5. Este invento proporciona además un procedimiento para preparar copolímeros de 1,3-butadieno e isopreno en el cual una mezcla de monómero, dotada de una composición igual en peso a la deseada para el copolímero, se copolimeriza en un disolvente aromático, en presencia de un catalizador de cobalto soluble en hidrocarburo, estando compuesta dicha mezcla únicamente de los dos monómeros puros o conteniendo, además de los monómeros, únicamente componentes inertes al catalizador.

10. En los Ejemplos que se dan más adelante, se exponen ensayos de copolimerización que ilustran lo que se ha dicho anteriormente. La composición de la mezcla de alimentación se varió en los diversos ensayos dentro de una escala notablemente amplia, por ejemplo desde un 3% a un 90% de isopreno.

15. Durante la copolimerización se retiraron, en diversos períodos, varias muestras del copolímero formado y se analizaron por espectroscopia infrarroja. Los resultados obtenidos de los análisis del copolímero retirado después de intervalos de tiempo sucesivos desde el principio de la copolimerización, son prácticamente iguales entre sí y muestran que el copolímero tiene una composición muy semejante (dentro de los límites de error del análisis infrarrojo) a la de la mezcla de alimentación.

20. Para preparar un copolímero dotado de una composición determinada es suficiente, por lo tanto, introducir en el reactor de copolimerización los dos monómeros en la misma relación que se desea para el copolímero.

25. Ya hemos hecho notar que, mientras que los homopolíme-

30.

254517



ros de butadieno obtenidos con ayuda de los catalizadores empleados aquí tienen substancialmente una estructura cis-1,4 (>95%), los homopolímeros de isopreno obtenidos con los mismos catalizadores tienen una estructura mezclada 1,4 y 3,4 y las unidades de isopreno contenidas en los copolímeros obtenidos hasta ahora, con catalizadores de este tipo, tienen estructuras variadas, dentro de una clara prevalencia de uno de ellos sobre el otro.

Sorprendentemente, en los copolímeros obtenidos en conformidad con el invento que aquí se expone, las unidades de isopreno copolimerizadas tienen prevalentemente estructura cis-1,4, estando presentes las unidades 3,4 en una cantidad inferior a la que se ha hallado en los homopolímeros producidos con los mismos catalizadores o en los copolímeros conocidos previamente. Esto representa una ulterior confirmación de que los productos obtenidos son verdaderos copolímeros y no mezclas mecánicas de los dos homopolímeros.

En los copolímeros que contienen bajas de proporciones de unidades de isopreno (<10%), 95% por lo menos de estas unidades tienen configuración cis-1,4; en los copolímeros que contienen mayores proporciones de unidades de isopreno (60-70%) se observa un ligero aumento en la proporción de unidades de isopreno 3,4 pero las unidades cis-1,4 se mantienen siempre en prevalencia (por los menos un 80% de las unidades totales de isopreno).

Es sabido que en los elastómeros obtenidos a base de polímeros diolefínicos las propiedades dinámicas (elasticidad de rebote, histeresis, etc.) dependen también de la configuración de las unidades monoméricas y que estas propiedades son mejores cuando las unidades monoméricas tienen configuración



257517

1,4 en lugar de 1,2 o 3,4. El interés práctico de lo que se ha manifestado antes respecto a la composición de los productos obtenidos en conformidad con el invento resulta, por lo tanto, claro.

5. Las características de los copolímeros butadieno/isopreno preparados en conformidad con el invento que aquí se expone varían según se varía su composición porcentual. Los copolímeros que contienen bajas proporciones de unidades de isopreno (3-4%) tienen un punto de fusión ligeramente inferior al del polibutadieno, pero son todavía capaces de cristalizar bajo estiraje a temperatura ambiente. Aumentando el contenido de isopreno, el punto de fusión del copolímero disminuye y se obtienen elastómeros que no cristalizan bajo estiraje. Variando el contenido de isopreno es posible, por consiguiente, obtener
10. productos de propiedades notablemente diferentes, aptos para diversos usos.

- Un rasgo interesante de los copolímeros butadieno/isopreno consiste en el hecho de que algunas características son mejores que las de los polímeros obtenidos a base de butadieno solo. Es sabido, en efecto, que los polibutadienos ricos en unidades cis-1,4 tienen propiedades elásticas y mecánicas muy buenas; pero tienen en cambio mala adhesión y una resistencia al desgarramiento inferior a la del caucho natural.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que estas propiedades están mejoradas en los copolímeros obtenidos en conformidad con el invento que aquí se expone.
- 25.

- El catalizador de polimerización puede prepararse según los métodos ya descritos en solicitudes anteriores, por ejemplo por reacción (de ordinario en un disolvente aromático) de un compuesto de cobalto (por ejemplo, acetilacetato o com-
- 30.



257577

plejos del tipo de piridina/cloruro cobaltoso) con  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

El catalizador puede prepararse en presencia de uno de los monómeros o de ambos.

5. La temperatura de polimerización puede variarse dentro de amplios límites, por ejemplo entre unos  $100^\circ$  y  $-80^\circ\text{C}$ , y de preferencia entre  $50^\circ$  y  $-50^\circ\text{C}$ . El método operatorio práctico no es diferente del descrito para la homopolimerización de butadieno y se ilustra en los Ejemplos siguientes, en los cuales todos los porcentajes se entienden en peso.

10. EJEMPLO 1.

La copolimerización puede efectuarse en las condiciones antes mencionadas y los detalles figuran en la Tabla 1. Como ejemplo específico se describe la copolimerización según la prueba 3.

15. Se emplea un reactor de cristal de 0,5 litros, provisto de agitador y embudo de llave y en el cual se ha substituído el aire por nitrógeno anhidro.

En el reactor se colocan las sustancias siguientes:

140 c.c.	de	tolueno
19,6 g	de	butadieno
23,2 g	de	isopreno
1 c.c.	de	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

y en el embudo de llave, las sustancias siguientes:

65 c.c.	de	tolueno
1 c.c.	de	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
0,0045 g	de	diacetilacetionato de cobalto.

20. Al cabo de 20 minutos, se introduce en el reactor (mantenido a temperatura constante de  $13^\circ\text{C}$ ) la solución catalizadora contenida en el embudo de llaves, iniciando así la



257577

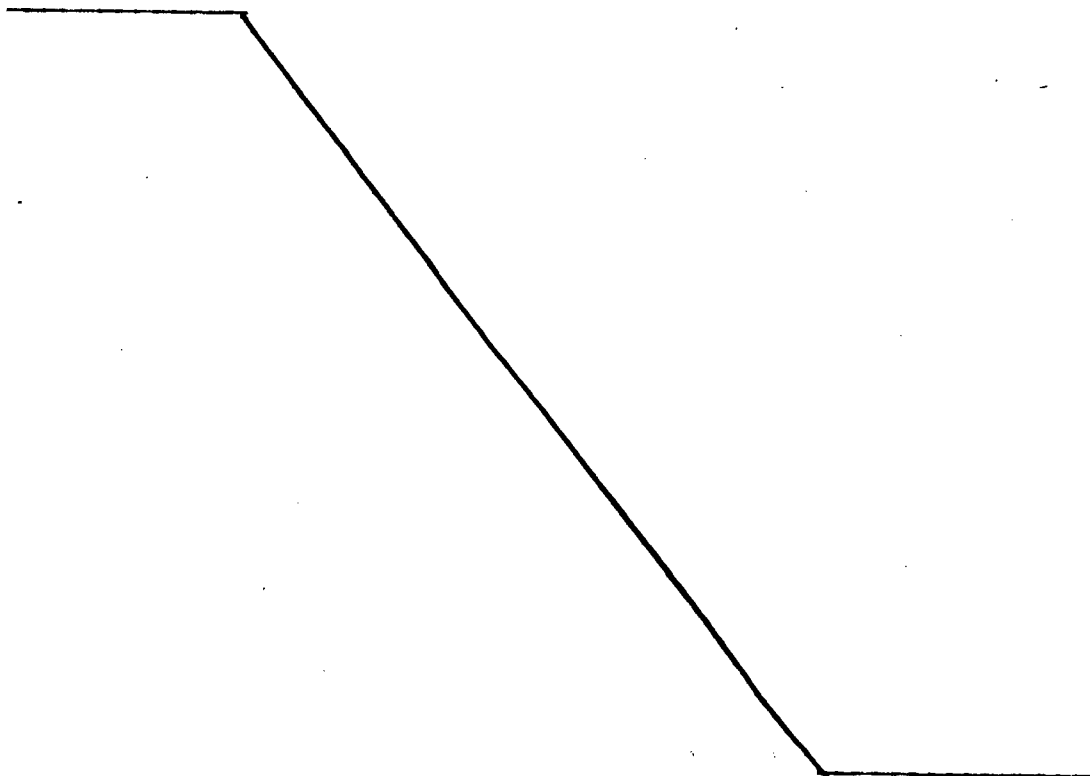
copolimerización.

5. 90 minutos después del inicio se retira del reactor una muestra de la solución de polimerización, se coagula con metanol y ácido clorhídrico el polímero contenido en ella, se lava con metanol puro, se seca en vacío a temperatura ambiente y, por último, se somete a examen infrarrojo.

10. El análisis muestra que en el polímero se halla presente el 54% de isopreno. Se retiran muestras semejantes al cabo de 175, 245, 360 y 425 minutos del principio de la polimerización, y todas ellas muestran que la composición del copolímero no se altera con el tiempo.

Los otros ensayos de la tabla se efectuaron de la misma manera, variándose únicamente el catalizador o la composición de la carga de alimentación.

15. En la Tabla 2, figuran los resultados del examen infrarrojo de los copolímeros obtenidos en algunos de los ensayos reseñados en la Tabla 1.



Copolimerización de butadieno-isopreno

Ensayo	Co x 10 <sup>-3</sup>	Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl c.c.	Tolueno c.c.	Isopreno ali- mentado		T °C	Muestras retiradas										% de con- ver- sión fi- nal					
				g	% en peso de la suma de ambos monóme- ros		1ª		2ª		3ª		4ª		5ª							
							Tiem- po en minu- tos	% de iso- pre- no en peso	Tiem- po en minu- tos	% de iso- pre- no en peso	Tiem- po en minu- tos	% de iso- pre- no en peso	Tiem- po en minu- tos	% de iso- pre- no en peso	Tiem- po en minu- tos	% de iso- pre- no en peso						
1	0.6	1	60	7	90	-15	7200	90.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30		
2	4	5	250	28.6	74	0	60	73	74	240	52	74	245	53	54	52	48	80	175	175	52	26
3	1	2	205	23.2	54	13	90	54	52	175	48	52	245	53	54	48	48	80	175	175	52	26
4	1	2	215	23	46	13	60	46	46	80	30	48	120	48	46	48	48	80	120	150	47	17
5	3	3	205	13.6	31	0	60	30	30	120	30	30	150	29	30	30	29	120	180	180	30	42
6	1	2	250	4.8	10	0	31	7	7	140	7	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28
6 bis	9	10	600	1.5	3	0	60	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
7 (+)	0.3	1	40	4	50	48	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
8 (++)	0.8	4	60	5.3	55	20	45	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50

(+) El catalizador se preparó en presencia de butadieno.

(++) El catalizador se preparó a base de piridina-cloruro de cobalto en presencia de butadieno.  
En todas las otras pruebas se empleó diacetilacetato de Co.

2575770



## Análisis de los copolímeros butadieno/isopreno

Ensayo	Análisis del copolímero					
	isopreno			butadieno		
	<u>cis-1,4</u> %	<u>trans-1,4</u> %	<u>3,4</u> %	<u>cis-1,4</u> %	<u>trans-1,4</u> %	<u>1,2</u> %
1	68.7	2.9	18.8	5.0	0.1	4.5
2	60.1	-	13.3	13.3	0.5	12.8
4	42.3	-	3.8	39.5	1.0	13.4
6 bis	3	-	-	91	2	4
7	40.6	0.5	8.9	44.1	-	5.9
8	46	0.5	9.0	41.5	-	3

EJEMPLO 2.

Procediendo como en el Ejemplo 1, se colocaron en el recipiente de reacción las sustancias siguientes:

140 c.c. de benceno  
 23 g de butadieno  
 32 g de isopreno  
 0,5 c.c. de  $Al(C_2H_5)_2Cl$

y en el embudo de llaves:

60 c.c. de benceno  
 0,5 c.c. de  $Al(C_2H_5)_2Cl$   
 0,005 g de diacetilacetato de Co.

5. Al cabo de 20 minutos se introdujo en el recipiente de reacción, en el que se mantuvo la temperatura a  $5^{\circ}C$ , la solución catalizadora contenida en el embudo.

Al cabo de 30 minutos (2,5% de conversión), 90 minutos (7,5% de conversión) y 12 horas (45% de conversión) se extrajeron tres muestras de la solución; luego se las purificó



257577

y se analizó por espectrografía infrarroja tal como se describe en el Ejemplo 1.

En todos los casos la composición del copolímero difirió solo ligeramente de la de la mezcla original de monómeros.

5. EJEMPLO 3.

Se efectuó la operación como en los Ejemplos anteriores empleando:

en el recipiente de reacción:

- 250 c.c. de clorobenceno
- 10. 17,5 g de butadieno
- 22,7 g de isopreno
- 1 c.c. de  $Al(C_2H_5)_2Cl$

y en el embudo:

- 60 c.c. de clorobenceno
- 15. 1 c.c. de  $Al(C_2H_5)_2Cl$
- 0,0042 g de diacetilacetato de Co.

Se introdujo la solución catalizadora en el recipiente de reacción, mantenido a 0°C, al cabo de 20 minutos. Se tomaron muestras de la solución al cabo de 15 minutos (5% de conversión) y 90 minutos (20% de conversión); después de la purificación, el análisis infrarrojo muestra que los copolímeros obtenidos tienen la misma composición que la mezcla de monómeros de partida.

20.

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, 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 espíritu de las reivindicaciones.

25.



## N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 6.963, depositada el 24 de abril de 1.959:

5.           1. Procedimiento para preparar copolímeros de 1,3-butadieno/isopreno, en el cual las unidades derivadas de ambos monómeros tienen, por lo menos en gran parte, estructura cis-1,4, en el cual una mezcla de monómero que tiene una composición igual en peso a la deseada para el copolímero se copolimeriza en un disolvente aromático en presencia de un catalizador de cobalto soluble en hidrocarburo, consistiendo la citada mezcla solamente de dos monómeros puros o conteniendo, además de los monómeros, únicamente componentes inertes al catalizador.
- 10.
15.           2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual los mencionados componentes inertes adicionales comprenden nitrógeno u otros gases inertes o hidrocarburos olefínicos o alifáticos saturados que no son polimerizables con el catalizador soluble empleado para la copolimerización.
- 20.
3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1 o la 2, en el cual se emplea un catalizador obtenido del acetilacetonato de cobalto, o bien complejos de piridina-cloruro cobaltoso, y cloruro de dialquilaluminio.
25.           4. Procedimiento en conformidad con cualquiera de



las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la polimerización se efectúa a temperatura de  $+100^{\circ}$  a  $-80^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia de  $+50^{\circ}$  a  $-50^{\circ}\text{C}$ .

5. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el disolvente aromático es tolueno.

6. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el disolvente es benceno o un derivado halogenado de benceno tal como el clorobenceno.

7. Procedimiento para preparar copolímeros de 1,3-butadieno/isopreno,

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de abril de 1.960.

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

p. a.