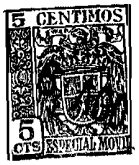
CASE F.246



1960

260202

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE 2,3-DIMETIL-BUTADIENO-1,3", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA., domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros de 2,3-dimetil--butadieno-1,3 y copolímeros de los mismos con otras diolefinas, en particular con 1,3-butadieno.

Se han descrito ya procedimientos para la polimerización de ciertas diolefinas, en particular 1,3-butadieno, en los cuales se emplean catalizadores basados en compuestos de metales del Grupo VIII del Sistema Periódico de Mendeleiev y monohaluros de dialquilaluminio, en particular basados en compuestos de metales del Grupo VIII que, por si mismos o como complejos, son solubles en el disolvente de la reacción. Esto

260202

permite obtener, en el momento de la reacción con el monohaluro de dialquilaluminio, la formación inmediata de todo el catalizador, cuya formación, si se partiera de un compuesto insoluble, requeriría de otro modo cierto período de inducción.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que con catalizadores de esta clase es posible polimerizar fácilmente 2,3-dimetil-butadieno. También hemos descubierto que con estos catalizadores es asimismo posible obtener copolímeros de dimetil-butadieno con otras diolefinas, en particular con 1,3-butadieno.

Para preparar estos polímeros y copolímeros, pueden emplearse catalizadores que constan de compuestos del tipo

$$MR_{n-1}X$$

(en cuya fórmula M es un metal del Grupo II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, R es un radical alquilo o arilo tal como el etilo, el propilo, el isobutilo, el hexilo o el fenilo, X es un átomo de halógeno y n es la valencia de M) asociados con compuestos de metales del Grupo VIII del Sistema Periódico, de preferencia compuestos de cobalto.

Aunque pueden usarse compuestos de metales del Grupo VIII insolubles en el medio reaccional, en general se emplea de preferencia un compuesto soluble, porque permite más fácil control de la velocidad de la reacción y del peso molecular del producto obtenido. En este caso no es conveniente operar con cantidades inferiores a 5 milimoles del compuesto organometálico e inferiores a 0,01 milimoles del compuesto de metal del Grupo VIII por litro de disolvente.

En todo caso, siempre es necesario que esté presente una cantidad de un compuesto organometálico capaz de activar

por lo menos una porción del compuesto de metal del Grupo VIII.

La polimerización se efectúa en presencia de un disolvente que es inerte respecto al catalizador, de preferencia en presencia de un hidrocarburo aromático.

La polimerización puede llevarse a cabo ya sea por partidas o en forma continua, a temperaturas variables dentro de amplios límites, de preferencia entre 0° y 50°C.

El producto obtenido efectuando la polimerización de 2,3-dimetil-butadieno-1,3 en presencia del catalizador antes mencionado, tiene un espectro a los rayos infrarrojos tal como se ve en la Figura 1 de los dibujos acompañantes; a 11,24 micras se observa la banda de absorción que es característica del grupo vinilideno del encadenamiento 1,2 de dimetilbutadieno (el análisis se llevó a cabo sobre una lámina de polímero sólido).

Al examen con los rayos X el polímero muestra el espectro ilustrado en la Figura 2, por el cual puede calcularse una cristalinidad de 70%.

Con los copolímeros antes mencionados, el butadieno que se copolimeriza en conformidad con este invento tiene prevalentemente estructura cis-1,4; la estructura del butadieno presente en la cadena se determina por espectrografía infrarroja, efectuando el análisis sobre láminas de copolímero sólido y determinando las densidades ópticas por el método de la línea base, a 10,36 micras para la insaturación trans, a 11,00 micras para la insaturación vinílica y a 13,60 micras para la insaturación cis.

Los coeficientes de extinción molecular aparente empleados son 10,6 y 12, para los enlaces trans-1,4, cis-1,4 y 1,2 respectivamente. Se ha observado que el porcentaje de es-

tructura 1,2 de butadieno aumenta a medida que aumenta el contenido del polímero en dimetilbutadieno.

Los productos más interesantes son los que contienen prevalentemente butadieno, por ejemplo los que tienen un contenido de $\leq$ 10% de dimetilbutadieno en el copolímero.

En efecto, presentan todavía una capacidad de cristalización considerable con el enfriamiento, pues tienen un neto predominio de polibutadieno con estructura cis-1,4 sobre las otras estructuras de polibutadieno y polimetil-butadieno.

Sin embargo, los copolímeros que contienen porcentajes mayores de dimetil-butadieno también son interesantes.

Los productos obtenidos tienen homogeneidad y son completamente solubles en los hidrocarburos.

Los copolímeros a que se refiere este invento son copolímeros auténticos y no una mezcla de homopolímeros, como lo demuestra el examen dilatométrico efectuado sobre productos preparados con diferentes proporciones de dimetil-butadieno.

Como se desprende de los Ejemplos que siguen, el punto de fusión del copolímero disminuye a medida que disminuye el porcentaje de dimetil-butadieno presente, mientras aumenta simultáneamente el tiempo de inducción, observado antes de la cristalización.

Cuanto mayor es la cantidad de dimetil-butadieno presente en el copolímero, tanto menor es la velocidad de polimerización; esto indica que el producto es un copolímero y no una mezcla de homopolímeros.

Los productos obtenidos tienen las propiedades de los elastómeros, se comportan como ellos y sus características los hacen interesantes para el empleo en el campo del caucho.

Los Ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento.

E J E M P L O 1.

En un matraz de vidrio de 500 cc de capacidad, provisto de agitador y termómetro, se introdujeron sucesivamente, bajo un gas inerte, 100 cc de benceno anhidro exento de aire, 0,65 g (5 milimoles) de $CoCl_2$ anhidro, 0,3 cc de piridina, 0,012 moles de monocloruro de dietilaluminio y por último 10 g de dimetil-butadieno. Se agitó todo ello a temperatura ambiente durante 24 horas. Al cabo de este período, se destruyó el catalizador con 20 cc de metanol y se coaguló el polímero con 200 cc de metanol, con lo que se obtuvo un producto blanco fibroso que se lavó varias veces con metanol y se secó en vacío en una estufa a 40°C. Se obtuvieron 1,1 g de polímero.

E J E M P L O 2.

En un matraz de vidrio de 500 cc de capacidad, provisto de agitador y termómetro, se introdujeron sucesivamente bajo un gas inerte 230 cc de benceno anhidro exento de aire, 0,01 moles de monocloruro de dietilaluminio, 14,5 g de dimetil-butadieno y 0,023 milimoles de $CoCl_2$ (como solución bencénica de un complejo de cloruro de cobalto/piridina). Luego se agitó la mezcla a la temperatura ambiente durante 20 horas.

Al cabo de este período se destruyó el catalizador con 20 cc de metanol y se coaguló el polímero con 500 cc de

260202

metanol. Después de otros tratamientos de lavado con metanol, se secó el producto en el vacío en una estufa a 40°C. Se obtuvieron así 12 g de un polímero blanco. Este polímero dió el análisis por los rayos infrarrojos el espectro que muestra la Figura 1, y por examen a los rayos X el diagrama que muestra la Figura 2.

E J E M P L O 3.

En un matraz de vidrío de 500 cc de capacidad, provisto de agitador y termómetro, se introdujeron por el orden que sigue, bajo gas inerte, 100 cc de benceno anhidro exento de aire, 0,01 moles de monocloruro de dietilaluminio, 10 g de dimetil-butadieno y 0,0308 g de $CoCl_2$ (como solución bencénica de un complejo de cloruro de cobalto/piridina). Luego se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 15 horas.

Después de este período se destruyó el catalizador con 20 cc de metanol y se coaguló el polímero con 200 cc de metanol. La masa fibrosa y blanca así obtenida se lavó varias veces con metanol y se secó en vacío en una estufa a 40°C. Se obtuvieron 10 g de polímero. La viscosidad intrínseca, determinada en tolueno a 26°C con un viscosímetro Desreux-Bischoff fué de $[\eta]$ = 0,43. El número de gel fué inferior a 1 (el número de gel es el porcentaje de polímero no disuelto después de inmersión de una cantidad dada de polímero (0,1-0,15 g) en 100 cc de tolueno durante 40 horas, en la oscuridad, sin ninguna agitación).

E J E M P L O 4.

En un matraz de vidrio de 500 cc de capacidad, provisto de agitador y termómetro, se introdujeron por el orden que sigue, bajo un gas inerte, 100 cc de benceno anhidro exento de aire, 0,01 moles de monocloruro de dietilaluminio, 10 g de

dimetil-butadieno y 0,023 milimoles de $CoCl_2$ (como solución bencénica de un complejo de cloruro de cobalto/piridina).

Se agitó la mezcla a la temperatura ambiente durante 20 horas. Al cabo de este período se destruyó el catalizador y se coaguló el polímero con metanol, se lavó varias veces con metanol y se secó en vacío en una estufa a 40°C. Se obtuvieron 7 g de producto.

La viscosidad intrínseca es de $[\eta]$ = 0,37 y el número de gel es 0.

E J E M P L O 5.

En una autoclave de acero inoxidable de 3 litros de capacidad, provista de agitador y camisa refrigeradora, se introdujeron sucesivamente 1000cc de benceno anhidro cuidadosamente desaireado, 4,32 g (0,036 moles) de monocloruro de dietilaluminio, 84 g de 1,3-butadieno, 14,5 g de dimetil-butadieno y por último 13 miligramos (0,1 milimoles) de $CoCl_2$ (como solución bencénica de un complejo de $CoCl_2$/piridina).

Se agitó la mezcla durante 3 horas mientras se mantenía a 5°C la temperatura interna. Al final se destruyó el catalizador mediante la introducción de 50 cc de metanol en la autoclave.

De la autoclave se retiró una solución viscosa que, tratada con metanol, precipitó el polímero, se lavó este con metanol y por último se secó en una estufa a 40°C. Al producto así obtenido fué examinado por espectrografía infrarroja y sometió también a determinación de la viscosidad intrínseca en tolueno a 26°C con un viscosímetro Desreux-Bischoff y a examen dilatométrico.

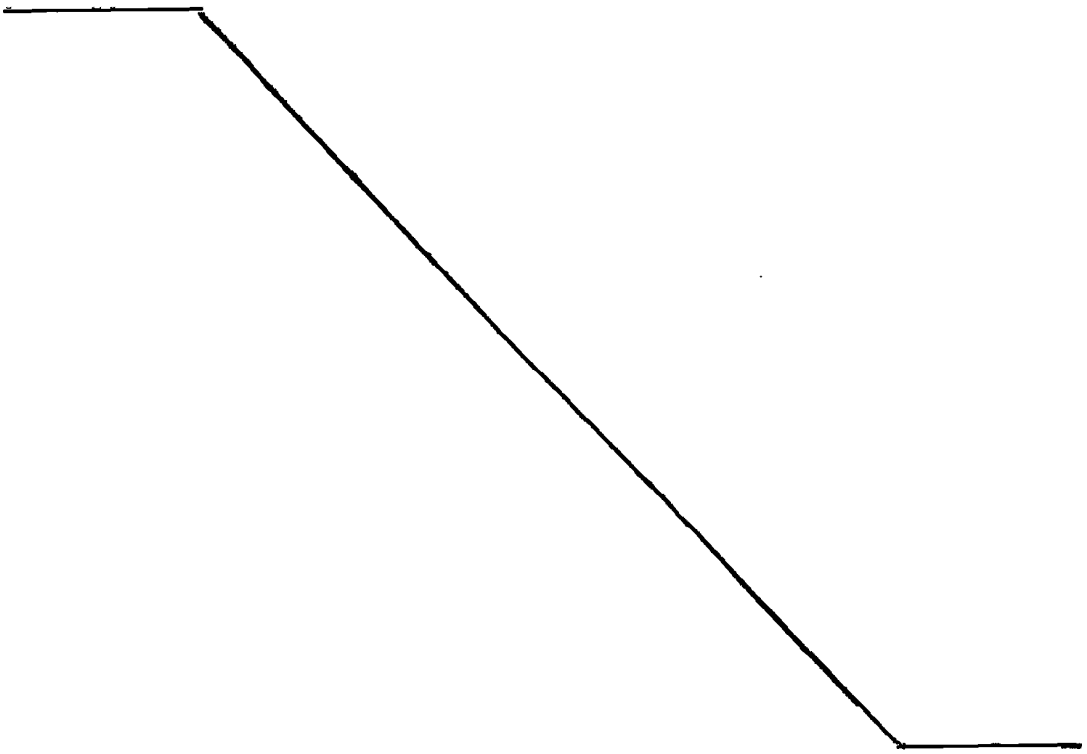
E J E M P L O S 6 - 9.

Se efectuaron en la misma autoclave 4 ensayos más,

diferentes del Ejemplo 5 solamente en lo que atañe a las cantidades respectivas de butadieno y dimetil-butadieno.

Los polímeros obtenidos se sometieron a los tratamientos de coagulación, purificación y secado que se han descrito antes y a los exámenes ya mencionados. Las características de los productos obtenidos y su comportamiento dilatométrico figuran en la Tabla 1.

Por esta Tabla puede verse que cuanto mayor es la cantidad de dimetil-butadieno presente, tanto más lenta es la reacción. El punto de fusión disminuye a medida que se disminuye el contenido de dimetil-butadieno del polímero y al mismo tiempo se observa creciente dificultad de cristalización. Este comportamiento muestra que los productos obtenidos son copolímeros de butadieno/dimetil-butadieno y no mezclas de homopolímeros.



= 9 =

-9- 280252

TABLA I.

Monocloruro de dietilaluminio, 0,036 moles - $COCl_2$, 0,1 milimoles - benceno, 1000 cc - temperatura, 15°C

Ejemplo Nº	Monómeros alimentados		tiempo en horas	polímero obtenido g	Examen infrarrojo				[η] a 26°C en tolueno	Datos dilatométricos			
					polibutadieno					Características de cristalización			
	butadieno g	dimetilbutadieno g			cis-1,4 %	trans-1,4 %	1,2 %	polidimetil-butadieno/100 g de polímero		isoterma de cristalización	tiempo de inducción	tiempo de cristalización	punto de fusión °C
5	84	14,5	3	87,5	72,6	8,2	19,3	12,3	1,09	-60	-	no cristaliza	-
6	38	10	3	39,5	77,5	6,7	15,8	13,8	0,89	-60	-	"	-
7	86	10	2 1/2	88,0	88,0	4,0	8,0	7,4	2,83	-37	6'-7'	90'-100'	-8,4
8	94	5	1.1/2	96	89,9	4,1	6,0	4,7	3,15	-37	3 minutos aproximadamente	50 minutos aproximadamente	-6,7
9	106	0	1	106	94,1	2,8	3,1	-	5,65	-37	unos segundos	10'-12'	-0,4

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.

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana No. 13501/59 del 7 de Agosto de 1.959:

1. Un procedimiento para preparar polímeros y copolímeros de 2,3-dimetil-butadieno-1,3 con otras diolefinas conjugadas, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo y un catalizador formado poniendo en contacto un compuesto organometálico de fórmula

$$MR_{n-1}X$$

(en la cual M es un metal del Grupo II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev, R es un grupo alquilo o arilo, X es un átomo de halógeno y n es la valencia del metal M) con un compuesto de un metal del Grupo VIII de dicho Sistema.

2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la otra diolefina es 1,3-butadieno.

3. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el metal del Grupo VIII es el cobalto.

260202

4. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el cual el compuesto de cobalto se halla en forma de un complejo de cloruro de cobalto/piridina.

5. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el compuesto de metal del Grupo VIII es soluble en el medio reaccional.

6. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el compuesto organometálico es monocloruro de dietilaluminio.

7. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la polimerización se efectúa de modo continuo.

8. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la polimerización se efectúa a temperatura de 0° a 50°C.

9. Un procedimiento para preparar polímeros y copolímeros de 2,3-dimetil-butadieno-1,3.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de dos láminas de dibujos.

Madrid, a 6 de Agosto de 1.960.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIME IGLESIAS MIRALLES
P.P.

tr:sb
R/rm.pp.

F. 246

R/s Montecatini, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Dos hojas-Hoja 1

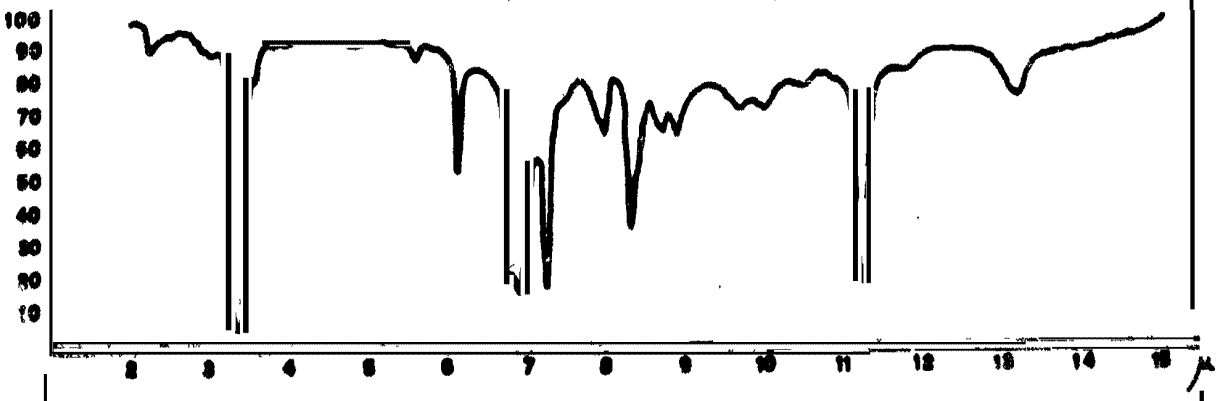


Fig. 1

Madrid, 6 Agosto 1960
Jaime Isern
p.a.

F. 241.

R/s Montecatini, Societa Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Dos hojas-Hoja 2

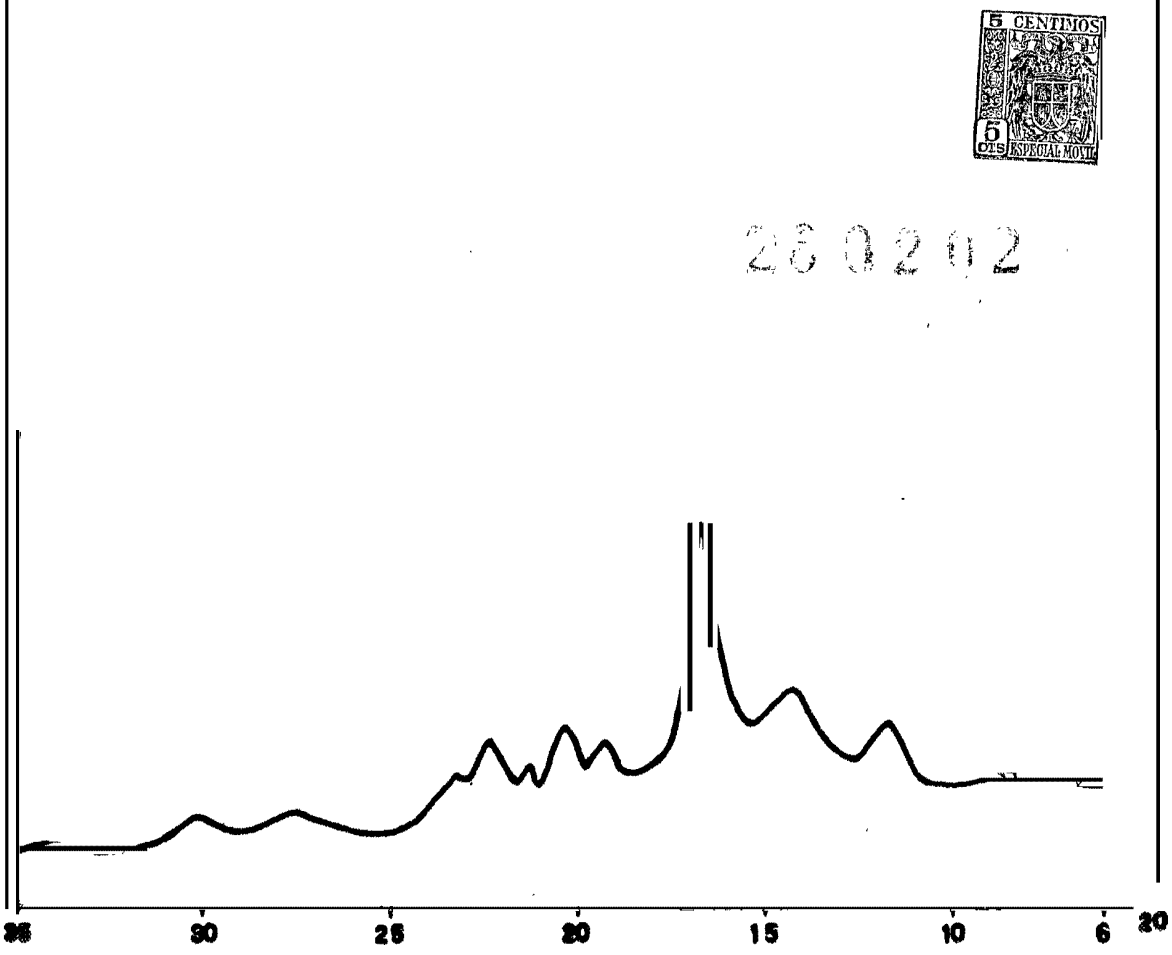


Fig. 2

Madrid, 6 Agosto 1960
Jaime Isern
p.a.