



268017

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

por "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR BUTADIENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para regular el peso molecular medio y la distribución del peso molecular del cis-1,4-polibutadieno durante la polimerización de butadieno en presencia de sistemas catalíticos constituidos por un compuesto orgánico halogenado de un metal perteneciente a los grupos II o III del Sistema Periódico de Mendeleiev y por un compuesto de cobalto.

5.

Sabida es la importancia práctica de gobernar la polimerización de manera que se obtengan directamente cis-1,4-polibutadienos con un peso molecular medio tal

10.



-2- 203017

que permita trabajarlos fácilmente con los ingredientes de vulcanización en la mezcladora.

Se conocen ya procedimientos para regular el peso molecular del cis-1,4-polibutadieno; estos procedimientos se basan en el uso de un agente transferidor de cadena (por ejemplo, el etileno u otros hidrocarburos insaturados), de disolventes mixtos aromáticos-alifáticos, de monohaluros monoalquílicos de monoalcoxi-aluminio o monohaluros de dialcoxi-aluminio.

5. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que el peso molecular medio del cis-1,4-polibutadieno depende de la concentración del monómero en el medio de polimerización, y más particularmente ha descubierto que con concentraciones elevadas de monómero se obtienen pesos moleculares elevados, mientras con concentraciones bajas se obtienen pesos moleculares medios bajos, independientemente en amplio grado de la duración de la polimerización, o sea de la conversión.

10. El objeto del invento que aquí se expone es, por consiguiente, un procedimiento para polimerizar butadieno transponiendo a cis-1,4-polibutadieno dotado de un peso molecular medio determinado, en presencia de catalizadores obtenidos a base de un compuesto orgánico halogenado de un metal perteneciente al grupo II o III del Sistema Periódico y de un compuesto de cobalto, el cual
15. procedimiento se caracteriza por el hecho de que el peso molecular se gobierna mediante la concentración del monómero en el medio de polimerización.

20. En comparación con la práctica anterior, el procedimiento a que se refiere este invento presenta la
25. 30.

268017



ventaja de que no requiere adición ninguna de sustancias particulares (como, por ejemplo, etileno o monohaluros de dialcoxi-aluminio) al medio reaccional o empleo de dos disolventes diferentes.

5. Este hecho permite simplificar notablemente la realización del procedimiento.

El componente organometálico del catalizador se elige de preferencia en el grupo constituido por los

10. monohaluros de dialkilaluminio (por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), los dihaluros de monoalkilaluminio (por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ), los monohaluros de diarilaluminio (por ejemplo,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), un monohaluro de alkilo o aril-zinc o un haluro de alkilmagne-

15. sio o arilmagnesio, mientras que como compuestos de cobalto se emplean de preferencia acetato diacético de cobalto u otro compuesto de cobalto tal como el complejo cloruro de cobalto/piridina.

20. Además hemos descubierto sorprendentemente que, manteniendo constante la concentración del monómero en el medio de polimerización, se restringen notablemente los límites de la distribución del peso molecular del polímero obtenido.

25. Este procedimiento presenta, por lo tanto, en comparación con todos los procedimientos propuestos anteriormente, la ulterior ventaja de posibilitar, no solamente la regulación del peso molecular medio, sino también la regulación a voluntad de la distribución del peso molecular, según se desprende de los ejemplos 1 y 2.

30. Los expertos de la especialidad saben que la distribución del peso molecular tiene considerable importancia práctica, ya que los cis-1,4-polibutadienos que

-4- 268017



tienen el mismo peso molecular viscosimétrico pero diferente dispersión presentan características distintas en lo que atañe a la elaborabilidad y a las propiedades elásticas y mecánicas de los productos vulcanizados.

5. También debe tenerse en cuenta que a veces son más aptos, para usos diferentes, polímeros que tengan una distribución diferente del peso molecular, y es interesante disponer de un procedimiento que permita regular, no solamente el peso molecular medio, sino también la dispersión del peso molecular.

10. El efecto de la concentración del butadieno sobre el peso molecular medio se ilustra con los datos presentados en el ejemplo 1, en el que se efectúan varios ensayos de polimerización en las mismas condiciones experimentales, salvo para la concentración de butadieno, la cual se varía de un ensayo a otro.

15. El procedimiento a que se refiere este invento se lleva a cabo de preferencia en presencia de un disolvente aromático o de una mezcla de disolventes alifáticos y aromáticos. Cambiando el disolvente se varía también el ritmo de la polimerización, pero en todo caso el peso molecular medio depende siempre de la concentración del monómero.

20. La polimerización del butadieno se efectúa según este invento a temperatura comprendida entre  $-60^{\circ}\text{C}$  y  $+40^{\circ}\text{C}$ , y de preferencia entre  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $+15^{\circ}\text{C}$ .

25. El contenido de unidades cis-1,4 de los polibutadienos obtenidos es siempre elevado, del 95% por lo menos, y puede ser también considerablemente mayor. Las cifras más bajas de contenido se presentan en el caso de polímeros de
- 30.



262017

peso molecular bajo y de polímeros obtenidos a temperaturas superiores.

5. Trabajando, por ejemplo, a temperaturas muy bajas ( $-40^{\circ}\text{C}$  o menos), es posible obtener polímeros con un contenido cis del 99% o más, que están dotados de un peso molecular no superior a 200,000 aproximadamente.

10. Estos productos son fáciles de trabajar en la mezcladora de cilindros y dan productos vulcanizados que presentan propiedades mecánicas muy buenas a causa de su gran contenido de unidades cis-1,4.

15. También se ha descubierto que, a igualdad de pesos moleculares, los productos obtenidos conforme a este invento tienen un contenido cis mayor que los productos obtenidos regulando el peso molecular por los procedimientos conocidos, por ejemplo, por empleo de un disolvente mixto.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar este invento sin limitar su alcance.

E J E M P L O 1.

20. En un reactor de 0,5 litros, provisto de embudo separador, agitador y tubo de inmersión para la introducción de butadieno, se depositan:

- 250 cc de benceno anhidro;
- 1 mg de Co (en forma de acetonato diacetílico de cobalto o  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ , en que Py es piridina);
- 1,5 cc de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

25. Después de envejecer el catalizador durante unos 15 minutos, se introduce en el reactor la cantidad de butadieno anotada en la Tabla A para cada ensayo y
30. se polimeriza a temperatura comprendida entre  $+3$  y  $+5^{\circ}\text{C}$ ;

6- 268017



luego se prosigue la adición de monómero con la rapidez de flujo indicada en la columna 3 de la misma Tabla, de modo que se mantenga prácticamente constante la concentración de monómero durante la polimerización.

5. Como no es fácil efectuar la determinación directa de la concentración de monómero en la solución reaccional, se regula la adición de butadieno a base del ritmo de polimerización en las circunstancias empleadas.

10. Las cantidades de polímero y los pesos moleculares obtenidos figuran en la Tabla A.

El polímero obtenido tiene una distribución del peso molecular  $\frac{M_w}{M_n}$  de 1,5 aproximadamente ( $M_w$  = peso molecular medio ponderal;  $M_n$  = peso molecular medio numeral).

T A B L A A

Ensayo No.	Cantidad inicial de monómero en el reactor en g/250 cc de benceno	Adición sucesiva de monómero (1) g/h	Tiempo en minutos	Polímero en g	Peso molecular
1	4	4	360	23	75.000
2	5	5	270	24,6	93,500
3	7,5	7,5	200	24,5	123.000
4	10	10	135	24	188.000
5	20	20	20	24,8 >	450.000

15. (1) La velocidad de alimentación del butadieno corresponde aproximadamente a la velocidad o ritmo de polimerización; esta última se había determinado en ensayos preliminares.

E J E M P L O 2.

Este ensayo se efectúa en la instalación y con las cantidades de disolvente y catalizadores del ejemplo



268017

precedente.

5. Cuando el catalizador está ya formado (después de 15 minutos de envejecimiento), se introducen 7,5 g de butadieno y se deja proseguir la polimerización a temperatura comprendida entre  $+3^{\circ}\text{C}$  y  $+5^{\circ}\text{C}$ . Al cabo de una hora se introducen 7,5 g más de monómero; al cabo de otra hora, 7,5 g más y, por último, al cabo de otra hora todavía, se efectúa la última adición de 2,5 g de monómero, con una adición total de 25 g de butadieno.

10. En conjunto la duración de la polimerización es de 4 horas. Se obtienen 24,4 g de un polímero con un peso molecular viscosimétrico de 107,000 (determinado en tolueno a  $30^{\circ}\text{C}$ ). La dispersión del polímero es superior a la del polímero obtenido procediendo según se ha descrito en la prueba 3 del ejemplo 1, en la que la concentración del butadieno se mantuvo constante.

15.

E J E M P L O 3.

20. En un tubo de ensayo del que se ha eliminado el aire substituyéndolo por nitrógeno, se introducen 150 cc de tolueno anhidro, 1 cc de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  y 1 mg de cobalto (en forma de cobalto estearato).

25. Se enfría el todo hasta  $-40^{\circ}\text{C}$  y se introducen 3 g de butadieno. Al cabo de 2 horas se añaden otros 3 g de butadieno y al cabo de otras 2 horas más se introducen 3 g de butadieno. En conjunto se introducen 9 g de butadieno. Después de polimerizar durante 16 horas, manteniendo siempre la temperatura a  $-40^{\circ}\text{C}$ , se obtienen 3,6 g de polímero que tiene las características siguientes:



268017



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 10.091/60 del 7 de Junio de 1960:

5. 1. Procedimiento para polimerizar butadieno, transponiendo a cis-1,4-polibutadieno dotado de peso molecular medio y de una distribución del peso molecular comprendida dentro de una escala determinada, que se efectúa en presencia de catalizadores obtenibles de compuestos orgánicos halogenados de metales pertenecientes al grupo 2º o 3º del Sistema Periódico y de un compuesto de cobalto y
10. caracterizado por el hecho de que el peso molecular medio del cis-1,4-polibutadieno se regula variando la concentración del monómero en el medio de polimerización, y, en particular, se obtienen con concentraciones elevadas
15. de monómero peso moleculares elevados, mientras que con concentraciones bajas de monómero se obtienen pesos moleculares bajos.
20. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la distribución del peso molecular del cis-1,4-polibutadieno se regula mediante la concentración del monómero en el medio de polimerización, en el sentido de que, manteniendo constante la concentración del monómero durante la polimerización, se obtiene una distribución
25. restringida de los pesos moleculares, mientras que, por el contrario, variando la concentración del monómero



durante la polimerización, se obtiene una distribución más amplia.

- 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido por un monohaluro de dialkilaluminio y un compuesto de cobalto.
- 5. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido por  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y por un complejo soluble de cloruro de cobalto/piridina.
- 10. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido por  $Al(C_2H_5)_2Cl$  y por acetato diacetílico de cobalto o estearato de cobalto.
- 15. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más disolventes.
- 20. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se emplea como disolvente benceno anhidro.
- 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se emplea como disolvente tolueno anhidro.
- 25. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de llevarse a cabo a temperatura comprendida entre  $+40$  y  $-60^{\circ}C$ .
- 30. 10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de llevarse



268017

a cabo a temperatura comprendida entre  $+15^{\circ}\text{C}$  y  $-40^{\circ}\text{C}$ .

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cis-1,4-polibutadieno, está dotado de peso molecular comprendido entre 100.000 y 200.000 y un contenido cis superior al 95%.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el cis-1,4-polibutadieno posee un contenido de cis superior al 99%.

13. Procedimiento para polimerizar butadieno.

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.

Madrid, a 6 de junio de 1.961.

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

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P. P.