

08934

PATENTE DE INVENCIONInt. Cl.²: C08FMEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS
DE ISOBUTILENO"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 31724 A/71,
depositada en Italia en
26 de Noviembre de 1971.

408934



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, mediante la utilización de un particular sistema catalizador que permite el empleo de temperaturas de reacción más elevadas que las hasta ahora utilizadas industrialmente; la invención permite también obtener mayores rendimientos en polímeros con un mayor peso molecular y generalmente con mejores propiedades, dependiendo lógicamente de las condiciones operativas escogidas y de otros factores conocidos en el propio campo de la técnica.

Más particularmente, la invención se refiere a la producción de caucho butílico.

Es bien sabido que el caucho butílico se produce industrialmente por medio de un proceso de copolimerización logrado mediante la utilización de iniciadores de tipo catiónico.

En particular, la copolimerización se consigue utilizando $AlCl_3$ en una solución de cloruro de etilo o de cloruro de metilo a $-100^{\circ}C$.

El uso de un catalizador sólido insoluble en disolventes hidrocarburos comunes y solo ligeramente soluble en disolventes a base de cloruros, ha creado muchas dificultades en la realización de un control eficaz de esta reacción.

Se recuerda que la preparación de la solución catalizadora era ya algo compleja y que, en general, se llevaba a cabo por medio del paso de una corriente de cloruro de etilo o de cloruro de metilo sobre un lecho de tricloruro

408934



sólido de aluminio.

También la subsiguiente determinación de la concentración del catalizador, que se logra por valoración del AlCl_3 , resulta todavía muy compleja y da a menudo resultados por completo inesperados. De todo lo dicho resulta evidente que en los últimos tiempos se ha hecho un gran esfuerzo por parte de varios investigadores e industrias interesados en la producción de este tipo de caucho, encaminado al descubrimiento de nuevos sistemas catalizadores que puedan simultáneamente resolver los problemas de la dosificación del catalizador y de la elevación de la temperatura de polimerización sin perjudicar, desde luego, las propiedades del caucho y, particularmente, sin disminuir el valor de su peso molecular.

Algunos investigadores han perfeccionado recientemente un nuevo sistema catalizador soluble que permite la obtención de caucho butílico de un elevado peso molecular a temperaturas considerablemente mayores que las utilizadas normalmente en procedimientos industriales.

El sistema en cuestión deriva de una combinación de un haluro de Friedel-Crafts modificado, por ejemplo AlEt_2Cl , con un cocatalizador apropiado. Estos haluros no son usualmente capaces de iniciar por sí solos la polimerización de isobutileno, o de mezclas de isobutileno-dieno-monómeros, u otros monómeros que normalmente polimerizan con un mecanismo de tipo catiónico.

La polimerización o copolimerización comienza tan sólo

408934



cuando se introduce el cocatalizador. Este cocatalizador puede estar compuesto por sustancias capaces de producir protones, tales como por ejemplo HCl y otros ácidos de Brönsted, o por una sustancia capaz de proporcionar iones de carbono, tal como por ejemplo cloruro de t-butilo. La propia entidad solicitante es propietaria de una solicitud de patente relativa a un procedimiento para la producción de caucho butílico por medio de la utilización de un sistema catalizador constituido por un compuesto de aluminio reductor y por un cocatalizador capaz de proporcionar cationes por interacción con el catalizador.

El cocatalizador puede ser un halógeno introducido como tal, u otros compuestos interhalógenos.

El procedimiento que ha sido ahora perfeccionado por la entidad solicitante y que constituye el objeto de esta solicitud, presenta todas las ventajas de los sistemas catalizadores antes mencionados, estando dichas ventajas esencialmente relacionadas con una considerable facilidad de control de la reacción de polimerización debida a la solubilidad de dichos catalizadores en disolventes orgánicos comunes, de forma que siempre que sea necesario es posible operar con cantidades mínimas de disolvente o incluso con total ausencia de éste, en cuyo caso el propio monómero no reaccionado funciona como un diluyente.

Con respecto a los procedimientos que utilizan haluros de dialquil-aluminio y ácidos fuertes, el procedimiento según la invención presenta asimismo las ventajas de obtener

408934



productos de peso molecular más alto y temperaturas de
reacción más elevadas. Tiene también una mayor regula-
ridad en el proceso de polimerización, permitiendo de
hecho un mayor control de la temperatura y por tanto una
5 mayor regularidad en los polímeros producidos.

Además, con respecto a los sistemas que utilizan solu-
ciones halogenadas y compuestos interhalógenos, se tiene la
gran ventaja de una mayor facilidad en el manejo en rela-
ción con los compuestos utilizados como catalizadores.

10 Por otra parte, se tiene también la ventaja de una mayor
comodidad en la dosificación del cocatalizador, incluso even-
tualmente durante la polimerización, en comparación con los
ácidos de Brönsted, y es más económico con respecto a los
cocatalizadores compuestos de haluros alquílicos, especial-
15 mente teniendo en cuenta el elevado grado de pureza que deben
poseer.

Aunque la presente solicitud se refiere esencialmente a
la producción de caucho butílico, en vista del interés in-
dustrial de este producto, resultará fácil para el exper-
20 to en la materia que utilice el sistema catalizador descrito
en esta memoria, encontrar las condiciones ideales para la
copolimerización de monómeros diferentes.

En particular, las mono-olefinas utilizables pueden
incluir un número de átomos de carbono comprendido entre
25 4 y 7 ($C_4 \div C_7$), mientras que la multiolefina está general-
mente constituida por diolefina conjugada con un número de
átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 ($C_4 \div C_{14}$), tal

408934



como isopreno, butadieno, 2,3-dimetil 1,3-butadieno, en tanto que como ejemplos de la primera pueden citarse isobuteno, 2-metil-buteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, 4-metil-penteno-1. Como ya se ha mencionado, sólo
5 el gran interés industrial ha impulsado a la entidad solicitante a limitar sus ejemplos al caso del caucho butílico, es decir a la copolimerización de isobutileno e isopreno en cantidades comprendidas entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.

10 Los medios de reacción empleados son aquellos que se utilizan normalmente en la técnica, es decir cloruro de etilo, cloruro de metilo o cloruro de metileno. Compuestos de hidrocarburos pueden ser también utilizados siempre y cuando sean líquidos a la temperatura de reacción, como
15 por ejemplo pentano, isopentano, n-heptano, ciclohexano, o incluso disolventes mantenidos en una fase líquida a la temperatura de reacción, tales como el monómero o los monómeros utilizados.

Los pesos moleculares de los productos obtenidos varían
20 en un amplio intervalo de acuerdo con las condiciones adoptadas.

El sistema catalizador de la invención incluye:

a) un compuesto organometálico de aluminio de fórmula AlR_3 ó AlR_2X , en la que X es un átomo de halógeno y R es un
25 radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o bien hidrógeno;

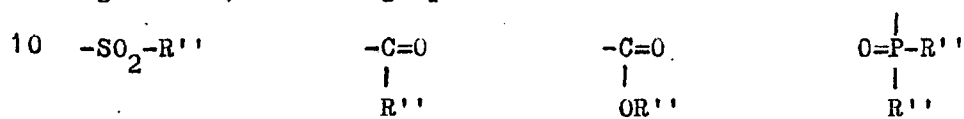
b) un compuesto que contiene halógenos desplazables o



en cualquier caso aquellos que son fácilmente cambiables por la presencia de uno o más grupos electrofílicos de fórmula



en la que X es un átomo de halógeno; Z es nitrógeno, carbono o fósforo; R' es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, hidrógeno, o es igual a X; Y es un grupo seleccionado de entre:



20 y otros análogos;

Y' puede ser igual a Y ó a R'; Y e Y' pueden ser, no simultáneamente, radicales bivalentes con un doble enlace directamente sobre Z; Y e Y' pueden estar conectados entre sí cíclicamente, cerrándose entre ellos con Z; R'' es un radical
25 alquílico o arílico, simple o sustituido; n y h son 0 ó 1.

408934



Ejemplos específicos de estos cocatalizadores son:
cloruro de picrilo; cloranilo (2,3,5,6-tetracloro-p-benzo-
quinona); 2,6-dicloroquinona; 2-3-dicloroquinona; N-cloro-
succinimida; N-bromosuccinimida; N-cloroacetamida;
5 N,N-diclorobenzo-sulfonamida; cianuro cloruro; N-2,6-tricloro-
p-benzoquinonamina; tricloro-S-triacina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona,
etilester-diclorocarbamida; 1,3-dicloro-5,5-dimetilidantoina;
2,3-dicloro-5,6-dician-p-quinona; 2,6,8-tricloropurina.

El catalizador puede realizarse previamente o, preferi-
10 blemente, el cocatalizador es lentamente añadido en el medio
ambiente de la reacción, en porciones, en una segunda fase.
En cualquier caso, la relación molar entre la cantidad total
del compuesto b) y del compuesto a) es inferior a 1, y está
preferiblemente comprendida entre 0,5 y 10^{-4} .

15 Los pesos moleculares de los polímeros preparados en
los ejemplos que siguen fueron obtenidos por mediciones vis-
cosimétricas de soluciones del polímero en ciclohexano a 30°C .

Después de haber determinado la viscosidad intrínseca
por extrapolación en $C=0$ de las curvas $\ln \eta_r/c$ y $\ln \eta_{sp}/c$,
20 el peso molecular medio de cada polímero se calculó por la
siguiente ecuación:

$$\ln M_v = 11,98 + 1,452 \ln [\eta]$$

La invención queda más claramente comprensible después
del examen de los siguientes ejemplos, que no deben ser
25 tomados sin embargo como limitativos.

Ejemplo 1

Se utilizó un reactor tubular enteramente de vidrio,

408934



de una capacidad de 300 cm³, provisto de un agitador mecánico y de una envoltura térmica, secado previamente por calor en corriente seca de argón y mantenido durante la ejecución del experimento bajo una ligera sobrepresión de argón

5 (20-30 torr con respecto a la presión atmosférica). En este aparato se condensaron 80 cm³ de CH₃Cl, y luego se introdujeron 28,4 g de isobutileno, 0,84 g de isopreno y 2 mmoles (0,254 cc) de AlEt₂Cl, llevándose la temperatura a -40°C por medio de un baño termostático. A la mezcla de reacción

10 se añadieron subsiguientemente, mientras se agitaba fuertemente, 0,06 mmoles de tetracloro-p-benzoquinona, regulando la adición durante un período de 4 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de temperatura de 3°C. Se continuó la agitación durante 10 minutos después del final de la adición

15 y entonces se interrumpió la reacción por adición de metanol a la suspensión del polímero que se produjo. Se obtuvieron 12,65 g de polímero seco (rendimiento = 44,5 %) que proporcionó un valor de $[\eta] = 2,27$ dl/g determinado en ciclohexano, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 500.000, y a un contenido de insaturaciones determinado iodométricamente, correspondiente al

20 3,2 % en peso de isopreno.

El polímero obtenido se sometió a vulcanización en placas ranuradas mediante una mezcla de la composición siguiente, preparada en un mezclador de cilindros abierto:

25

408934



	Polímero	100 partes
	EPC negro	50 "
	Antioxidante 2246	1 "
	ZnO	5 "
5	Acido esteárico	3 "
	Azufre	2 "
	MB TDS (mercapto-benzotiazol- disulfuro)	0,5 "
10	TMTD (tetrametil-tiuram- disulfuro)	1 "

La mezcla se vulcanizó a 153^oC durante 40 y 60 minutos.

Las propiedades del producto vulcanizado se incluyen en la Tabla 1; la Tabla 2 muestra como elemento de comparación las propiedades de una muestra típica de caucho butílico comercial determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	17	18
	Módulo al 200 % "	29	33
20	Módulo al 300 % "	46	55
	Carga de rotura "	212	211
	Alargamiento de rotura (%)	710	660
	Deformación permanente (%)	35	30

Tabla 2

25	Tiempo de vulcanización (minutos) x)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	15	16
	Módulo al 200 % "	27	33
	Módulo al 300 % "	47	58

408934



Carga de rotura (kg/cm^2)	209	210
Alargamiento de rotura (%)	715	650
Deformación permanente (%)	29	29

x) Caucho butílico Enyay B 218 con un peso molecular viscosimétrico igual a alrededor de 450.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,15 % del peso de isopreno.

Los resultados conseguidos muestran que el polímero obtenido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -37 y -40°C , presenta en su vulcanización propiedades iguales a las del caucho butílico comercial, el cual, como es bien sabido, se produce a una temperatura inferior a -100°C .

Ejemplo 2

Se operó en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos que en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución en CH_2Cl que contenía 0,3 mmoles de N, N' di-cloro-benceno-sulfonamida. El experimento se realizó a una temperatura de -40°C y la adición del cocatalizador se llevó a cabo durante un período de cuatro minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 3°C . Se obtuvieron 13,4 g de polímero seco (rendimiento = 47,2 %) que presentó un $[\eta]$, determinado en ciclohexano, = 1,69 dl/g ($\text{PM}_v = 330.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,1 % en peso de isopreno.

El polímero se sometió a vulcanización de acuerdo con

408934



lo descrito en el ejemplo precedente y las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos resultaron muy similares a las especificadas en la Tabla 1.

Ejemplo 3

5 Utilizando los mismos métodos especificados en el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente, monómeros y AlEt_2Cl . La reacción comenzó a una temperatura de -40°C por medio de una introducción gradual de una solución en CH_3Cl de 0,23 mmoles de cloruro de picrilo, durante un período de 8 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 4°C . Se obtuvieron, interrumpiendo la reacción después de 10 minutos de agitación adicional, 15,55 g de polímero seco (rendimiento = 55 %) lo que proporcionó un $[\eta] = 1,8 \text{ dl/g}$, correspondiente a un PM
10 viscosimétrico medio igual a 360.000 y un contenido de isopreno igual al 3,0 % en peso.

El polímero se sometió a vulcanización como se describe en el ejemplo 1 y las propiedades del producto vulcanizado obtenido resultaron muy similares a las especificadas en
20 la tabla 1.

Ejemplo 4

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se operó a una temperatura de -30°C , adicionando gradualmente a la mezcla de la reacción 0,15 mmoles de cloruro de picrilo durante un período de
25 tres minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 2°C . Se obtuvieron 12,95 g de polímero (rendimien-

408934



to = 45,5 %) con un $[\eta] = 1,49$ dl/g ($PM_v = 275.000$) y un contenido de insaturaciones igual al 3,0 % en peso de isopreno. Las propiedades físicas del polímero resultaron similares a las indicadas para la muestra en el ejemplo 1.

5 Ejemplo 5

Se operó con la misma técnica experimental arriba descrita y se utilizaron las mismas cantidades de disolvente y de monómeros, con la diferencia de que se utilizó como catalizador 2 mmoles de $Al(isobutil)_2 Cl$ y, como cocatalizador, 10 0,12 mmoles de tetracloro-p-benzoquinona. La adición se realizó lentamente a una temperatura de $-40^\circ C$ durante siete minutos, en los que se registró un aumento de temperatura de $4^\circ C$. Se obtuvieron 15,75 g de polímero seco (rendimiento = 55,5 %) con un $[\eta] = 1,52$ dl/g, $PM_v = 280.000$, un contenido de insaturaciones igual al 1,8 % en peso de isopreno y 15 propiedades físicas similares a las indicadas para la muestra en el ejemplo 1.

Ejemplo 6

Se repitió el experimento arriba descrito, con la diferencia de que se utilizó como catalizador, 2 mmoles de 20 $AlEt_2I$ y, como cocatalizador, 0,18 mmoles de tetracloro-p-benzoquinona, gradualmente adicionados durante tres minutos, en los que se tuvo un aumento de temperatura igual a $2^\circ C$ en la mezcla de reacción. Se obtuvieron 19,75 g de polímero seco 25 (rendimiento = 69,5 %) con un $[\eta] = 2,12$ dl/g que corresponde a un PM viscosimétrico medio = 460.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 1,8 % en peso de isopreno. El

408934



polímero, después de haber sido sometido a pruebas de vulcanización, proporcionó características similares a las indicadas en la tabla 1.

Ejemplo 7

5 Se utilizaron las mismas cantidades de reactivos que las descritas en los ejemplos precedentes, con la diferencia de que se utilizó como catalizador, 2 mmoles de AlEt_2Br y, como cocatalizador, 0,2 mmoles de cloruro de picrilo disueltos en CH_3Cl . La adición se llevó a cabo a una temperatura
10 de -40°C durante dos minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 10°C . Se obtuvieron 16,45 g de polímero seco (rendimiento = 57,8 %) con un $[\eta] = 1,82 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 360.000$), un contenido de insaturaciones igual al 3,0 % en peso de isopreno y propiedades físicas iguales a
15 las indicadas para la mezcla en el ejemplo 1.

Ejemplo 8

Se repitió el ejemplo descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizó como catalizador 1 mmol de AlEt_2Cl y, como cocatalizador, una solución de 0,135 mmoles
20 de N-bromo-succinimida en CH_3Cl . La adición se llevó a cabo a -40°C durante 5 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 2°C . Se obtuvieron 4,0 g de polímero seco (rendimiento = 14,1 %) con un $[\eta] = 1,75 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 350.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,03 %
25 en peso de isopreno.

Ejemplo 9

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo prece-

408934



dente, con la diferencia de que se utilizaron 2 mmoles de $AlEt_2Cl$ y, como cocatalizador, 0,24 mmoles de N-cloro-succinimida disueltos en CH_2Cl . Se llevó a cabo la adición a $-40^{\circ}C$ durante 5 minutos, con lo que se tuvo un aumento de 5 temperatura de la masa de reacción igual a $2^{\circ}C$.

Se obtuvieron 2,95 g de polímero seco (rendimiento = 10 %) con un $[\eta] = 2,24$ dl/g ($PM_v = 495.000$), un contenido de insaturaciones igual al 2,35 % en peso de isopreno y características físicas iguales a las indicadas para la 10 muestra en el ejemplo 1.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio funda- 15 mental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 31724 A/71, depositada en Italia en 26 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales 20 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, caracterizado porque la reacción 25 de polimerización se realiza en presencia de un sistema catalítico que incluye:

a) un compuesto organometálico de aluminio que tiene

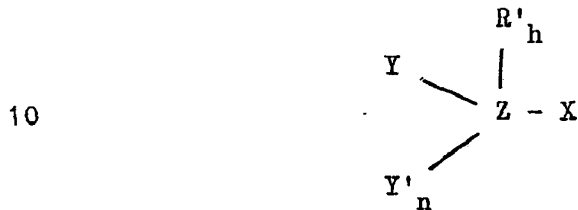
ME

408934

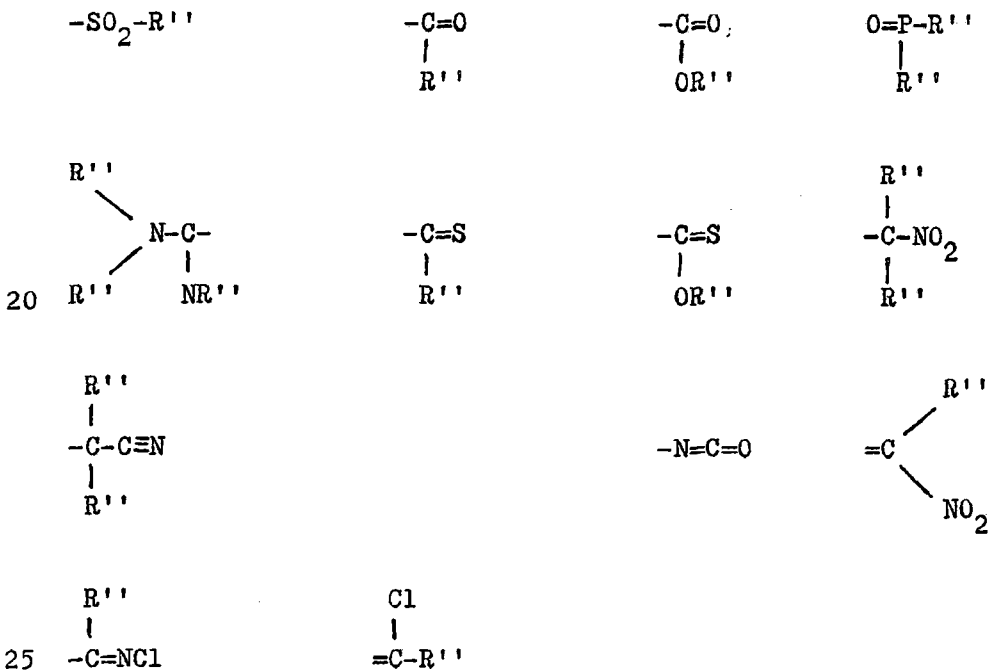


por fórmula AlR_3 ó AlR_2X , en la que X es un átomo de halógeno y R es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono que varía desde 1 a 10, o bien hidrógeno;

b) un compuesto que contiene halógenos desplazables o en cualquier caso aquellos que son fácilmente cambiables por la presencia de uno o más grupos electrofílicos que tienen por fórmula



en la que X es un átomo de halógeno; Z es nitrógeno, carbono o fósforo; R' es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o hidrógeno, o es igual a X; Y es un grupo escogido entre



anGe

408934



Y' puede ser igual a Y, o a R'; Y e Y' pueden ser, no simultáneamente, radicales bivalentes con un doble enlace directamente sobre Z; Y e Y' pueden estar conectados entre sí cíclicamente, cerrándose entre ellos con Z; R'' es un radical alquílico o arílico, simple o sustituido; n y h son 0 ó 1.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre la cantidad total del compuesto b) y del compuesto a) es inferior a 1, y está preferiblemente incluida entre 0,5 y 10^{-4} .

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de medios de reacción seleccionados de entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, mono o polihalogenados.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque como medio de reacción se utiliza preferentemente el cloruro de metilo.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100 y $+30^{\circ}\text{C}$.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero copolimerizado con el isobutileno es isopreno.

25 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de copolimerización se realiza por introducción en la zona de reacción de una

me

408934



mezcla de isobutileno e isopreno en cantidades variables entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y entre el 10 y el 0,5 % en peso de isopreno.

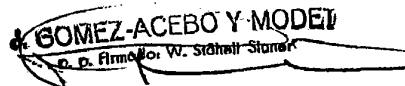
8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se opera de modo que se obtienen copolímeros constituidos por isobutileno e isopreno en cantidades variables entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y entre el 10 y el 0,5 % en peso de isopreno.

9ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE ISOBUTILENO,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 17 de Noviembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.


GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. P. Firmado: W. Stähli - Stamer

me