

409025



PATENTE DE INVENCION

409025

Int. Cl. ² :	C08F
.....	
.....	

MEMORIA 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° 31725 A/71,
depositada en Italia en
26 de Noviembre de 1971.



409025



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 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 que contengan cloro, 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 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 com-



409025

pleto 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-monómeros-dienos, u otros monómeros que normalmente polimerizan con un mecanismo de tipo catiónico.

La polimerización o copolimerización comienza tan sólo 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 Brønsted, o por una sustancia capaz de proporcionar iones de carbono, tal como por ejemplo cloruro de t-butilo.

409025

409025



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 cati-
5 nes 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 soli-
10 citud, 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 di-
15 chos catalizadores en disolventes orgánicos comunes, de forma que siempre que sea necesario es posible operar con cantidades mínimas de disolvente e 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 la considerable diferencia de que en él se utilizan cocatalizadores reales, los cuales, de por sí inactivos, dan lugar a un catalizador de polimerización
25 únicamente por interacción con los demás componentes del sistema. Además, la actividad catalizadora en el procedimiento según la invención se efectúa con moderación, permitiendo un control más fácil de la reacción de polimerización y dando

409025



lugar por tanto a un polímero con un aspecto físico mucho más favorable para su aplicación industrial a causa de la mayor subdivisión de los grumos de elastómero producidos durante la polimerización.

5 Por otra parte, con respecto a los sistemas que utilizan soluciones halogenadas o de compuestos interhalógenos, se tiene la gran ventaja de una mayor facilidad en el manejo de los compuestos utilizados como catalizadores.

10 Aunque la presente solicitud se refiere esencialmente a la producción de caucho butílico, en vista del interés industrial de este producto, resultará fácil para el experto en la materia, utilizando el sistema catalizador descrito en esta memoria, encontrar las condiciones ideales para la copolimerización de monómeros diferentes.

15 En particular, las mono-olefinas utilizables pueden incluir un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 7 ($C_4 \div C_7$), mientras que la multiolefina está generalmente constituida por diolefina conjugada con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 ($C_4 \div C_{14}$), tal como
20 isopreno, butadieno, 2,3 dimetilo, 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.

25 Como ya se ha mencionado, sólo 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.

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. Sin embargo, también pueden utilizarse compuestos de hidrocarburos que sean líquidos a la temperatura de reacción, como por ejemplo pentano, isopentano, n-heptano, ciclohexano, o incluso disolventes mantenidos en una fase líquida a la temperatura de reacción, tales como por ejemplo el monómero o los monómeros utilizados.

Los pesos moleculares de los productos obtenidos varían 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 radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o bien hidrógeno;

b) un compuesto de fórmula X'_nMeY_m , en la que X' es un átomo de halógeno; Y es oxígeno, azufre o un grupo funcional seleccionado por ejemplo de entre los grupos alcoxilos (-OR), ésteres (-O-COR), amidas (-NR₂), alquilos (-R), simples o sustituidos, cicloalquilos (-C), aromáticos (Ar), arenas (enlaces móviles entre anillos pseudo-aromáticos o aromáticos y metales de transición), fosfinas (-PR₂), acetilacetonas (-COCH₂COCH₂R), oximas (=C=N-O-), en los que R tiene el significado arriba citado; Me es un elemento seleccionado de entre los siguientes: Ti, Sn, Zn, Si, B, Al, Hg, Pb, W,

409025



Sb, Ge, V, Zr, As, Bi, Mo; n y m son números enteros cuya suma es igual al valor de Me, excepto en el caso en que Y sea oxígeno o azufre en cuyo caso el valor de Me es igual a $2m + n$.

5 Ejemplos típicos de dichos cocatalizadores son:

TiCl₃(OR), RSnCl₃, R₂SnCl₂, R₃SnCl, (arilo)₃SnCl, RZnCl, HSiCl₃, RSiCl₃, R₂SiCl₂, Cl₂Ti (OCOCH₃)₂, R₃SiCl, BF₂OR, AlOCl, RHgCl, R₂PbCl₂, WCl₅ (OR), WCl₄ (OR)₂, C₅H₅TiCl₃, SnCl₃ (NR₂), (C₆H₅)₃ SbCl₂, CH₃GeCl₃, Ti(Acac)₂ Cl₂,
 10 VCl₂ (NR₂)₂, ZrCl₂ (OCOCH₃)₂, Cl₂AsOR, CH₃AsI₂, ArBiCl₂, Ar₃SbCl₂, SiOCl₂, ZrOCl₂, TiOCl₂, SnSCl₂, R SnSCl, SnOCl₂, RSnOCl, CH₃ COOSnOCl, RPOCl, VOCl₂, MoOCl, MoOBr, MoOCl.
 (Ar = arilo).

El catalizador puede realizarse previamente, y preferi-
 15 blemente el cocatalizador es lentamente añadido en el medio ambiente de la reacción en porciones. La relación molar entre la cantidad total del compuesto b) y del compuesto a) es siempre inferior a 1 y está preferentemente comprendida entre 0,5 y 10^{-4} .

20 Los pesos moleculares de los polímeros preparados en los ejemplos que siguen fueron obtenidos por mediciones viscosimétricas 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 $\ln \eta_{sp}/c$,
 25 el peso molecular medio de cada polímero se calculó por la siguiente ecuación:

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

La invención quedará más claramente comprensible después



del examen de los siguientes ejemplos, que no deben ser tomados sin embargo como limitativos.

Ejemplo 1

Se utilizó un reactor tubular enteramente de vidrio, de una capacidad de 300cm³, provisto de un agitador mecánico y de una envoltura térmica, calentado previamente a la llama en corriente seca de argón y mantenido durante la ejecución del experimento bajo una ligera sobrepresión de argón (20-30 torr con respecto a la presión atmosférica). Se condensaron 80 cm³ de CH₃Cl, y luego se introdujeron 28,4 g de isobutileno, 0,84 g de isopreno y 2 mmoles (0,254cc) de AlEt₂Cl, llevándose la temperatura a -40°C por medio de un baño termostático.

A la mezcla de reacción se añadieron subsiguientemente, mientras se agitaba fuertemente, 0,15 mmoles de Ti(OnC₄Hg) disueltos en CH₃Cl, efectuando esta adición gradualmente durante un período de 12 minutos, con lo que se tuvo un aumento de temperatura de 4°C. en la mezcla de reacción. Se continuó la agitación durante 5 minutos después del final de la adición y entonces se interrumpió la reacción por adición de metanol a la suspensión del polímero que se produjo.

Se obtuvieron 19,65 g de polímero seco (rendimiento = 69,3%) que proporcionó un valor de $[\eta] = 2,20$ dl/g determinado en ciclohexano, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 480.000, y a un contenido de insaturaciones determinado iodométricamente, correspondiente al 3,15% en peso de isopreno. El peso molecular medio en número \bar{M}_n , determinado con un aparato Mechrolab, Mod. 502,

409025



resultó ser igual a 226.000. El polímero se examinó también con un aparato GPC (mod. 200 Waters Ass.) utilizando un disolvente de triclorobenzol a una temperatura de 130°C con la finalidad de obtener la curva de distribución de los pesos moleculares. Se obtuvo una curva de distribución monomodal de los pesos moleculares de la cual se desprendió

$$\text{un valor de } \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2,4.$$

La misma determinación efectuada con varias muestras de caucho butílico comercial proporcionó

$$\text{valores de } \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \text{ comprendidos entre 2,1 y 2,6}$$

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

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

La mezcla se vulcanizó a 153°C 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 co-

50-0-76

409025



mercial determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100% (kg/cm ²)	16	19
	Módulo al 200% "	29	35
5	Módulo al 300% "	47	60
	Carga de rotura "	214	215
	Alargamiento de rotura (%)	730	670
	Deformación permanente (%)	37	35

Tabla 2

10	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
	Carga de rotura "	209	210
15	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 obtenidos muestran que el polímero obtenido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -36 y -40°C, presenta en su vulcanización propiedades que son muy similares a las del caucho butílico comercial, el cual, como es bien sabido, se produce a una temperatura inferior a -100°C.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo pre-

409025



cedente utilizando las mismas cantidades de reactivos, con la diferencia de que no se utilizó AlEt_2Cl pero se añadió una cantidad de $\text{Ti}(\text{On. C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ cinco veces superior a la empleada en el ejemplo precedente, (un total de 0,75 mmoles).

5 No se obtuvo formación de polímero alguna.

Este experimento demuestra que $\text{Ti}(\text{On. C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ no es capaz de iniciar por sí mismo la polimerización de la mezcla de reacción incluso en concentraciones considerablemente superiores a las utilizadas en el ejemplo 1.

10 Ejemplo 3

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0,3 mmoles de $\text{Ti}(\text{On. C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$. La adición se realizó a una temperatura de -40°C en un período de 3 minutos, continuándose la agitación durante 20 minutos. No se obtuvo formación de polímero alguna, ni siquiera después de una adición subsiguiente de 2 mmoles de AlEt_2Cl . Este experimento demuestra que la actividad del catalizador apreciada en el ejemplo 1 no puede reproducirse intercambiando las reacciones entre el Al alquilo y el Ti alcoholato, sino que depende estrictamente del tipo de Al alquilo y del alcoholato utilizados.

20 Ejemplo 4

Con la misma técnica experimental ya descrita en el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente, monómeros y AlEt_2Cl .

La reacción se inició a una temperatura de -40°C mediante introducción gradual de una solución en CH_3Cl de 0,4 mmoles

409025

20



de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$ en un período de 4 minutos, de lo cual resultó un aumento de la temperatura del orden de 3°C . Se obtuvo la formación de 5,5 g de polímero seco (rendimiento = 19,5%) con un $[\eta] = 2,45 \text{ dl/g}$ (PM = 570.000) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,10% en peso de isopreno. El polímero se sometió a vulcanización de la forma descrita en el ejemplo 1 y las características del producto vulcanizado se indican en la tabla 3.

TABLA 3

10	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100% (kg/cm^2)	15	16
	Módulo al 200% "	24	30
	Módulo al 300% "	39	52
	Carga de rotura "	207	220
15	Alargamiento de rotura (%)	715	680
	Deformación permanente (%)	31	30

Se puede concluir por tanto que las propiedades del polímero obtenido son muy similares a las de muestras típicas de caucho butílico comercial.

20 Ejemplo 5

Se repitió el experimento del ejemplo precedente, con la diferencia de que no se utilizó AlEt_2Cl sino una cantidad de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$, cinco veces superior a la utilizada en el ejemplo 4 (en total 2 mmoles). No se obtuvo formación de polímero alguna. Por otra parte, repitiendo el experimento descrito en el ejemplo 4 utilizando las mismas cantidades de reactivos y de AlEt_2Cl y empleando 0,5 mmoles de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ como cocatalizador, no se obtuvo tampoco formación de polí-

409025



mero alguna.

Ejemplo 6

Con la misma técnica experimental descrita en el ejemplo 1 se introdujeron en el reactor las mismas cantidades
5 de disolvente, monómeros y AlEt_2Cl .

La reacción se inició a una temperatura de -40°C mediante una introducción gradual en la mezcla de reacción agitada de una solución de CH_3Cl conteniendo 0,18 mmoles de
10 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ en un período de 2 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 11°C .

Se obtuvieron 19,75 g de polímero seco (rendimiento = 69,5%) con un $[\eta] = 1,79$ dl/g ($\text{PM}_v = 360.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,2% en peso de isopreno.

15 El polímero se sometió a vulcanización tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y las propiedades del producto vulcanizado se indican en la tabla 4.

TABLA 4

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
20	Módulo al 100% (kg/cm^2)	15	17
	Módulo al 200% "	25	29
	Módulo al 300% "	43	51
	Carga de rotura "	209	210
	Alargamiento de rotura (%)	760	680
25	Deformación permanente (%)	38	35

Tal como se puede apreciar en la tabla 4, las propiedades del polímero son muy similares a las de muestras típicas de caucho butílico comercial (veáse tabla 2).

409025



La muestra se examinó también con un aparato GPC (modelo 200 Waters Ass.) tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvo una curva monomodal de distribución de los pesos moleculares de la cual se dedujo

5 un valor de $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2,67.$

Ejemplo 7

Se repitió el experimento del ejemplo precedente, con la diferencia de que no se utilizó AlEt_2Cl sino que en su lugar se utilizó $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ solo y en una cantidad cinco veces superior a la indicada en el ejemplo 6 (0,9 mmoles).

No se obtuvo formación de polímero alguna. Por otra parte, repitiendo el experimento del ejemplo 6 utilizando las mismas cantidades de reactivos y AlEt_2Cl y empleando 0,36 mmoles de $\text{Sn}(\text{Et})_4$ como cocatalizador, no se obtuvo formación de polímero alguna.

Ejemplo 8

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 6, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0.05 mmoles de $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ que se añadió lentamente a la mezcla de reacción en un período de 6 minutos y a una temperatura de -40°C , lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 18°C . Se obtuvieron 25,3 g de polímero seco (rendimiento =89%) con un $[\eta] = 1,40 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 250.000$) y un contenido de insaturaciones correspondientes a un 3,05% en peso de isopreno. Si se repite este experimento utilizando $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ solo, es decir, sin AlEt_2Cl , en una cantidad 5 veces superior a

409025



la indicada más arriba, (un total de 0,25 mmoles) no se obtiene formación de polímero alguna.

Ejemplo 9

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 6, con
5 la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0,05 mmoles de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ que se añadió lentamente a la mezcla de reacción en un período de 5 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 7°C . Se obtuvieron 18,1 g de polímero seco (rendimiento = 64%) con un $[\eta] = 1,88$ dl/g ($\text{PM}_v = 380.000$) y un
10 contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,85% en peso de isopreno. Repitiendo este experimento utilizando $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ solo, es decir sin AlEt_2Cl , en una cantidad cinco veces superior a la indicada más arriba (un total de 0,25
15 mmoles), no se obtuvo formación de polímero alguna.

Ejemplo 10

Se operó con la misma técnica experimental ya descrita en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como
cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0,5 mmoles
20 de SiHCl_3 , que se añadió lentamente a la mezcla de reacción en un período de 8 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de temperatura de 2°C . Se obtuvieron 14,7 g de polímero seco (rendimiento = 51,8%) con un $[\eta] = 1,63$ dl/g
($\text{PM}_v = 315.000$) y un contenido de insaturaciones correspon-
25 diente a un 2,2% en peso de isopreno. Repitiendo este experimento utilizando SiHCl_3 solo, es decir sin AlEt_2Cl , en una cantidad cinco veces superior a la arriba indicada (un total de 2,5 mmoles), no se obtuvo formación de polímero



alguna.

Ejemplo 11

Se repitió el experimento del ejemplo precedente con la diferencia de que se utilizó como catalizador 1 mmol de AlEt_2Br y como cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0,4 mmoles de SiHCl_3 . La adición se efectuó a la temperatura de -40°C en un período de 9 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 5°C . Se obtuvieron 25,4 g de polímero seco (rendimiento = 89,5%) con un $[\eta] = 1,55 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 990.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a 3,15% en peso de isopreno.

Ejemplo 12

Se operó como se ha descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizó como catalizador 2 mmoles de AlEt_2I , y como cocatalizador una solución de CH_3Cl conteniendo 0,6 mmoles de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ que se añadió a la mezcla de reacción en un período de 3 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 4°C . Se obtuvieron 16,37 g de polímero seco (rendimiento = 57,6%) con un $[\eta] = 1,41 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 250.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,22% en peso de isopreno.

Ejemplo 13

Se operó como se ha descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizó como catalizador 2 mmoles de AlEt_2F y, como co-catalizador, una solución de CH_3Cl conteniendo 0,32 mmoles de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, que se añadió a la mezcla de reacción en un período de 3 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de $1,5^\circ\text{C}$. Se obtuvieron

409025



4,88 g de polímero seco con un $[\eta] = 1,55$ dl/g ($PM_v = 250.000$) y un contenido de insaturaciones correspondientes a un 2,6% en peso de isopreno.

Ejemplo 14

5 Se repitió el experimento del ejemplo precedente con la diferencia de que se utilizó como catalizador 2 mmoles de $AlEt_2Cl$ y, como cocatalizador, una solución de CH_3Cl conteniendo 0,22 mmoles de $Sn(C_6H_5)_3Cl$, que se añadió a la mezcla de reacción en un período de 14 minutos, lo cual dió
10 lugar a un aumento de la temperatura de $5^\circ C$. Se obtuvieron 20,75 g de polímero seco (rendimiento = 79%) con un $[\eta] = 1,3$ dl/g ($PM_v = 240.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,4% en peso de isopreno.

15 El $Sn(C_6H_5)_3$ solo, es decir sin $AlEt_2Cl$, no fue capaz de iniciar la polimerización incluso utilizando una cantidad del mismo cinco veces superior a la cantidad utilizada en este experimento.

Ejemplo 15

20 Se operó como se ha descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador 0,4 mmoles de $Ti(OCOCH_3)_2Cl_2$ que se añadieron lentamente a la temperatura de $-40^\circ C$ en un período de 3 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de $4^\circ C$. Se obtuvieron 15,25 g de polímero seco (rendimiento = 53,5%) con un
25 $[\eta] = 1,66$ dl/g ($PM_v = 320.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 3,15% en peso de isopreno.

El $Ti(OCOCH_3)_2Cl_2$ utilizado solo en la polimerización es decir sin $AlEt_2Cl$ pero bajo las mismas condiciones expe-

409025



rimentales, no dió lugar a la formación de polímero.

Ejemplo 16

Operando en las mismas condiciones que en el ejemplo precedente, se utilizó como catalizador 2mmoles de AlEt_2Cl y, como cocatalizador, 0,2 mmoles de $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2\text{Cl}_2$ que se añadieron lentamente a una temperatura de -40°C en un período de 7 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 6°C . Se obtuvieron 16,5 g de polímero seco (rendimiento = 58%) con un $[\eta] = 1,96 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 410.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,9% en peso de isopreno.

El $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2\text{Cl}_2$ utilizado solo en la polimerización, es decir sin AlEt_2Cl pero bajo las mismas condiciones, no dió lugar a la formación de polímero.

Ejemplo 17

Se operó como se ha descrito en el ejemplo precedente, con la diferencia de que como disolvente se sustituyó el CH_2Cl por n-pentano. Se utilizó luego, como catalizador, 2 mmoles de AlEt_2Cl y como cocatalizador 0,5 mmoles de $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ disueltos en n-pentano. La adición del cocatalizador se realizó en un período de 2 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 11°C y a la formación de una solución viscosa de polímero. Una vez finalizado el experimento se obtuvieron 14,15 g de polímero seco (rendimiento = 49,7%) con un peso molecular medio viscosimétrico equivalente a 85.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,35% en peso de isopreno.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así

409025



como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 31725 A/71, depositada en Italia en 26 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales 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 polimerización se realiza en presencia de un sistema catalítico que incluye:

a) un compuesto organometálico de aluminio que tiene 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 tiene por fórmula $X'_n Me Y_m$, en la que X' es un átomo de halógeno; Y es oxígeno, azufre o un grupo funcional seleccionado de entre grupos alcoxílos, ésteres, amidas, alquilos, simples o substituidos, cicloalquílicos, aromáticos, arenas, fosfinas, acrilacetonas, y oxímas; Me es un elemento seleccionado de entre Ti, Sn, Zn, B, Al, Hg, Pb, W, Sb, Ge, V, Zr, As, Bi y Mo; n y m son números enteros, la suma de los cuales es equivalente a la valencia de Me excepto en el caso en que Y sea oxígeno o azufre, en cuyo caso la valencia corresponde a la suma $2m + n$.

mge

409025



2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación molar entre la cantidad global del compuesto a) y del compuesto b) está incluida entre 2 y 10.000.

5 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de medios de reacción seleccionados entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, y mono o polihalógenos.

10 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque como medio de reacción se utiliza preferiblemente el cloruro de metilo.

15 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100 y + 30°C.

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

20 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de copolimerización se efectúa alimentando a la zona de reacción una mezcla de isobutileno e isopreno en cantidades variables desde 90 al 99,5% en peso de isobutileno y del 10 al 0,5% en peso de isopreno.

25 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, 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 del

on/e

409025



10 al 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 me-
5 moria que consta de veintiuna hojas mecanografiadas por una
sola cara.

BARCELONA, 20 de Noviembre de 1.972.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET

Firmado: W. Stähel-Steiner

mge