

409264



PATENTE DE INVENCION

FC. 17-7-75

Int. Cl.ª C08F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

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: Solicitudes de Patentes Nº 31727 A/71 y
Nº 27491 A/72, depositadas en Italia
en 26 de Noviembre de 1971 y en
27 de Julio de 1972, respectivamente.



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 ya conocido que el caucho butílico se produce industrialmente por medio de un proceso de copolimerización logrado mediante la utilización de iniciadores del 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°C . El uso de un catalizador sólido insoluble en disolventes hidrocarburos comunes y sólo 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 catalítica 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 un 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

409264

25



menudo resultados muy inseguros.

De todo lo dicho resulta evidente que en los últimos tiempos ha habido un enorme 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 rebajar 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. Dichos 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 de una sustancia capaz 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.

409264



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 comodidad en el 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 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 asimismo la ventaja de permitir la obtención de productos de peso molecular más elevado y temperaturas de reacción más elevadas. Tiene también una mayor regularidad en el proceso de polimerización, permitiendo de hecho un mayor control de la temperatura y por tanto una mayor regularidad en los polímeros producidos.

Además, con respecto a los sistemas que utilizan com-

409264



puestos halogenados o interhalógenos, se tiene la gran ventaja de una mayor facilidad en el manejo de los compuestos utilizados como catalizadores.

Por otra parte, se tiene también la ventaja de una mayor
5 comodidad en la dosificación del cocatalizador, incluso eventualmente durante la polimerización, en comparación con los ácidos de Brönsted, y es más económico con respecto al cocatalizador compuesto de haluros alquílicos, especialmente teniendo en cuenta el elevado grado de pureza que
10 deben poseer.

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, que utilice el sistema catalizador descrito
15 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 4 y 7 ($C_4 \div C_7$), mientras que la multiolefina está generalmente constituida por diolefina conjugada con un número de
20 átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 ($C_4 \div C_{14}$), tal como 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,
25 4-metil-penteno-1.

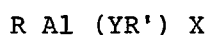
Como ya se ha mencionado, sólo el gran interés industrial ha impulsado a la entidad solicitante a limitar sus ejemplos al caso del caucho butílico, es decir a la copoli-

merización 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.

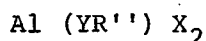
Los medios de reacción empleados son aquellos que se utilizan normalmente en la técnica, es decir cloruro de etilo, cloruro de metilo o cloruro de metileno.

Sin embargo, también pueden utilizarse las composiciones de hidrocarburos que sean líquidas 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 utilizado en el procedimiento de polimerización de la presente invención incluye esencialmente un compuesto organometálico de aluminio de fórmula general



o un compuesto de aluminio exento de enlaces Al-C y que sea de fórmula general



donde R es hidrógeno o un residuo alquílico, cicloalquílico, arílico, simple o sustituido; R' y R'' son radicales hidrocarburos seleccionados de entre los indicados para R, y R'' puede ser también un radical acilo; Y es un átomo de oxígeno o azufre, o también nitrógeno, en cuyo caso estará unido a dos radicales hidrocarburos; X es un átomo de halógeno.

409264



La utilización del compuesto de aluminio arriba citado, que también implica un menor coste, un manejo más fácil y una mayor seguridad debida a su total carencia de inflamabilidad, está prevista en combinación con un cocatalizador particular, seleccionado de entre las siguientes clases:

5 a) ácidos de Brönsted, por ejemplo HCl, H₂O, CCl₃COOH y otros,

b) haluros alquílicos, haluros de ácidos orgánicos o inorgánicos, o en cualquier caso compuestos que contengan

10 átomos de halógenos activados,

c) ácidos de Lewis,

d) compuestos de fórmula X'_nMe Y'_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 alcoilos (-OR),

15 ésteres (-O-COR), amidas (-NR₂), alquilos (-R), simples o sustituidos, cicloalquilos (-C), aromáticos (Ar), arenas (enlaces transitorios entre anillos pseudo-aromáticos o aromáticos y metales de transición), fosfinas (-PR₂), acetil-acetonas (-COCH₂COCH₂R), oximas (= C = N - O), en los que

20 R tiene los significados arriba citados; Me es un metal seleccionado de entre los siguientes: Ti, Sn, Zn, Si, Al, Hg, Pb, W, Sb, Ge, V, Zr, As, Bi, Mo; n y m son números enteros cuya suma es equivalente a la valencia de Me, excepto en el caso en que Y' sea oxígeno o azufre, siendo entonces

25 dicha valencia equivalente a la suma 2m + n; cuando entran en consideración compuestos de aluminio que tengan la segunda fórmula indicada, m puede ser también cero.

Ejemplos no limitativos de este último caso son los

409264



siguientes compuestos: $\text{AlCl}_2(\text{OCH}_3)$, $\text{AlBr}_2(\text{OCH}_3)$,
 $\text{AlCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{AlBr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{AlI}_2(\text{OCH}_3)$, $\text{AlCl}_2\text{O}(\text{n-C}_3\text{H}_7)$,
 $\text{AlCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, $\text{AlCl}_2(\text{OCOCCl}_3)$, $\text{AlCl}_2(\text{O n-C}_4\text{H}_9)$.

La relación molar entre la cantidad total de cocatali-
5 zador y el compuesto de aluminio es inferior a 1, y está
generalmente comprendida entre 0,5 y 10^{-4} ; los componentes
del sistema catalizador pueden ser añadidos independien-
tamente o pueden mezclarse entre sí antes de su introducción
en el reactor.

10 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
15 por extrapolación en $C=0$ de las curvas $\ln \eta_r/c$ y $\ln \eta_{sp}/c$,
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 des-
20 pués del examen de los siguientes ejemplos, que no deben ser
considerados sin embargo como limitativos.

Ejemplo 1

En un reactor tubular enteramente de vidrio, de una
capacidad de 300 cm^3 , provisto de un agitador mecánico y
25 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 con-

409264

25



densaron 80 cm^3 de CH_3Cl , y luego se introdujeron 28,4 g de isobuteno, 0,84 g de isopreno y 2 mmoles de Al Et (O Et) Cl , llevándose la temperatura a -40°C por medio de un baño termostático.

5 A la mezcla de reacción se añadieron subsiguientemente, mientras se agitaba fuertemente, 0,1 mmoles de Ti Cl_4 disueltos en 5 cc de CH_3Cl , regulando la adición durante un período de 10 minutos, con lo que se obtuvo un aumento de temperatura de 4°C en la mezcla de reacción. Se continuó
10 la agitación durante 10 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 19,5 g de polímero seco (rendimiento = 68,5 %) que proporcionó un valor de $[\eta] = 1,80 \text{ dl/g}$ determinado
15 en ciclohexano, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 360.000, y a un contenido de insaturaciones determinado iodométricamente, correspondiente al 3,05 % 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:

| | | |
|----|---|------------|
| | Polímero | 100 partes |
| | EPC negro | 50 " |
| | Antioxidante 2248 | 1 " |
| 25 | ZnO | 5 " |
| | Acido esteárico | 3 " |
| | Azufre | 2 " |
| | MB-TDS (mercapto-benzotiazol-disulfuro) | 0,5 " |



TMTD (tetrametil-tiuram-
disulfuro)

1 parte

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

5 las propiedades de un tipo comercial de caucho butílico
determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

| | | | |
|----|---------------------------------------|-----|-----|
| | Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| | Módulo al 100 % (kg/cm ²) | 15 | 17 |
| 10 | Módulo al 200 % " | 25 | 29 |
| | Módulo al 300 % " | 42 | 52 |
| | Carga de rotura " | 205 | 204 |
| | Alargamiento de rotura (%) | 725 | 680 |
| | Deformación permanente (%) | 41 | 40 |

15 Tabla 2

| | | | |
|----|---------------------------------------|-----|-----|
| | Tiempo de vulcanización (minutos) *) | 40 | 60 |
| | Módulo al 100 % (kg/cm ²) | 15 | 16 |
| | Módulo al 200 % " | 27 | 33 |
| | Módulo al 300 % " | 47 | 58 |
| 20 | Carga de rotura " | 209 | 210 |
| | Alargamiento de rotura (%) | 715 | 650 |
| | Deformación permanente (%) | 29 | 29 |

*) Caucho butílico Enjay B 218 con un peso molecular
viscosimétrico igual a aproximadamente 450.000 y un contenido
25 de insaturaciones correspondiente a un 2,15 % en peso de
isopreno.

Los resultados obtenidos muestran que el polímero obte-

409264

25



nido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -36 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 iguales cantidades de componentes de la reacción que las descritas en el ejemplo precedente, con la diferencia de que como cocatalizador se utilizó una solución en CH_2Cl de 0,26 mmoles de $\text{Ti}(\text{O n.C}_4\text{H}_9)_2\text{-Cl}_3$. El experimento se realizó a una temperatura de -40°C y la adición del cocatalizador se llevó a cabo durante un período de 11 minutos, lo que se tradujo en un aumento de temperatura del orden de 2°C . Se obtuvieron 13,65 g de polímero seco (rendimiento = 48 %) con un $[\eta] = 1,98$ dl/g correspondiente a un peso molecular viscosimétrico medio de 410.000 ó a un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,8 % en peso de isopreno.

El polímero se sometió a vulcanización de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1, y las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos se indican en la tabla 3.

Tabla 3

| | | |
|---|-----|-----|
| Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| Módulo al 100 % (kg/cm^2) | 15 | 16 |
| 25 Módulo al 200 % " | 28 | 29 |
| Módulo al 300 % " | 48 | 56 |
| Carga de rotura " | 218 | 210 |
| Alargamiento de rotura (%) | 730 | 710 |



Deformación permanente (%) 38 33

Ejemplo 3

Utilizando el mismo método descrito en el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor iguales cantidades de disolvente, monómeros y Al Et (O Et) Cl.

La reacción se inició a la temperatura de -40°C mediante introducción gradual de una solución de 0,1 mmoles de Sn Cl_4 en CH_3Cl durante un período de 4 minutos, lo que se tradujo en un aumento de la temperatura de 4°C . Se obtuvieron 20,4 g de polímero seco (rendimiento = 72 %) con un $[\eta] = 1,40$ dl/g ($\text{PM}_v = 250.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,25 % en peso de isopreno.

El polímero se sometió a vulcanización de acuerdo con lo descrito en el ejemplo anterior, y las propiedades obtenidas de los productos vulcanizados resultaron similares a las indicadas en la tabla 3.

Ejemplo 4

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo precedente bajo las mismas condiciones, con la diferencia de que se utilizó como cocatalizador una solución de 0,2 mmoles de VO Cl_3 en 5 cc de CH_3Cl . La adición se realizó en un período de 9 minutos, lo que se tradujo en un aumento de temperatura en la mezcla de reacción de 5°C . Se obtuvieron 19,2 g de polímero seco (rendimiento = 67 %) con un $[\eta] = 1,36$ dl/g ($\text{PM}_v = 240.000$), un contenido de insaturaciones igual a 1,66 % en peso de isopreno y propiedades físicas similares a las indicadas en relación con la muestra del ejemplo 2.

409264



Ejemplo 5

Se operó con los mismos métodos y con las mismas cantidades de componentes de la reacción que se han indicado en el ejemplo precedente, con la diferencia de que se operó a una temperatura de -50°C y de que se utilizó como cocatalizador una solución de 0,1 mmoles de ter-butil-cloruro en 5 cc de disolvente.

La adición se llevó a cabo lentamente durante un período de 8 minutos, lo cual dio lugar a un aumento de la temperatura de 3°C . Se obtuvieron 21,4 g de polímero seco (rendimiento = 75,5 %) con un $[\eta] = 1,36$ dl/g ($\text{PM}_V = 230.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,1 % en peso de isopreno.

Ejemplo 6

Se repitió el ejemplo precedente, con la diferencia de que se operó a una temperatura de -40°C y se utilizó como cocatalizador una solución de 0,07 mmoles de HCl en 5 cc de CH_3Cl . La adición del cocatalizador se llevó a cabo en un período de 3 minutos, lo cual dio lugar a un aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción de 16°C .

Se obtuvieron 18,6 g de polímero seco (rendimiento = 65,5 %) con un $[\eta] = 1,37$ dl/g ($\text{PM}_V = 235.000$), un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,2 % en peso de isopreno y propiedades físicas que después de la vulcanización eran similares a las de la muestra indicada en el ejemplo 2.

Ejemplos 7 a 15

Operando como se ha descrito más arriba, se llevó a



cabo la copolimerización de isobutileno e isopreno utilizando diferentes sistemas catalizadores.

Las condiciones de la reacción fueron las mismas que las indicadas en los ejemplos precedentes, mientras que los catalizadores utilizados y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

| | Cat. | Cocat. | rendimiento | PM _v (copol. obt.) |
|----|--------------------------------------|---|-------------|-------------------------------|
| | 1) Al isobut(O isobut)Cl 2 mmoles | t-butilcloruro 0,2 mmoles | 52 % | 150.000 |
| 10 | 2) " | t-butilbromuro 0,2 mmoles | 40 % | 130.000 |
| | 3) " | Ti Cl ₄ 0,1 mmoles | 51 % | 320.000 |
| | 4) Al Et (O Et) Br 2 mmoles | t-butilcloruro 0,2 mmoles | 40 % | 120.000 |
| 15 | 5) " | Sn Cl ₄ 0,2 mmoles | 45 % | 220.000 |
| | 6) Al Et (O Et) I 2 mmoles | Ti Cl ₄ 0,2 mmoles | 25 % | 160.000 |
| 20 | 7) Al Et (S Et) Cl 2 mmoles | Sn Cl ₄ 0,5 mmoles | 22 % | 110.000 |
| | 8) Al Et (O Et) Br 2 mmoles | H Br 0,1 mmoles | 60 % | 180.000 |
| 25 | 9) " | TiCl ₃ (O n but) 0,3 mmoles | 45 % | 360.000 |

409264



Ejemplo 16

En un reactor tubular realizado enteramente en vidrio, de una capacidad de 300 cm³, 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 60 cm³ de CH₃Cl anhidro y 60 cm³ (42,6 g) de isobutileno, introduciéndose luego 1,8 cm³ de isopreno recién destilado y llevándose la temperatura a -40°C mediante un baño termostático.

A la mezcla de reacción se añadieron luego, mientras se agitaba fuertemente, 5 cm³ de una solución de 0,5 mmoles de AlCl₂OCH₃ y 0,04 mmoles de TiCl₄ en CH₃Cl, mezclados a -80°C: la adición se llevó a cabo gradualmente en un período de 10 minutos, lo cual dio lugar a un aumento de la temperatura de 9°C. Se continuó la agitación durante 10 minutos, después de finalizar la adición, y luego se interrumpió la reacción mediante adición de metilalcohol a la suspensión del polímero producida. Se obtuvieron 22,5 g de polímero seco (rendimiento = 52,7 %) con un valor de $[\eta] = 2,01$ dl/g, determinado en ciclohexano, correspondiente a un peso molecular viscosimétrico medio equivalente a 420.000, y un contenido de insaturaciones, determinado iodométricamente, correspondiente a 1,96 % en peso de isopreno.

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

409264



| | | |
|---|---|------------|
| | Polímero | 100 partes |
| | EPC negro | 50 " |
| | Antioxidante 2246 | 1 " |
| | ZnO | 5 " |
| 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.

- 10 Las propiedades de los productos vulcanizados se indican en la tabla 5; en la tabla 6 se indican, a título comparativo, las propiedades de un tipo comercial de caucho butílico determinadas en las mismas condiciones:

Tabla 5

| | | |
|---------------------------------------|-----|-----|
| Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| Módulo al 100 % (kg/cm ²) | 14 | 16 |
| Módulo al 200 % " | 26 | 33 |
| Módulo al 300 % " | 46 | 58 |
| Carga de rotura " | 209 | 212 |
| Alargamiento de rotura (%) | 725 | 660 |
| Deformación permanente (%) | 38 | 33 |

Tabla 6

| | | |
|---------------------------------------|-----|-----|
| Tiempo de vulcanización (minutos) *) | 40 | 60 |
| Módulo al 100 % (kg/cm ²) | 15 | 16 |
| Módulo al 200 % " | 27 | 33 |
| Módulo al 300 % " | 47 | 58 |
| Carga de rotura " | 221 | 210 |

409264



| | | |
|----------------------------|-----|-----|
| Alargamiento de rotura (%) | 715 | 650 |
| Deformación permanente (%) | 29 | 29 |

*) Caucho butílico Enjay B 218 con un peso molecular viscosimétrico igual a aproximadamente 450.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,15 % en peso de isopreno.

Los resultados arriba indicados muestran que el polímero obtenido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -31° y -40°C , presenta, después de 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 17

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 16, con la diferencia de que se empleó un catalizador constituido por una solución de 0,5 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$ como tal en CH_3Cl . La adición de la solución se realizó en las mismas condiciones ya expuestas, y se obtuvo una pequeña cantidad de polímero (4,1 g con un rendimiento = 9,8 %) con un peso molecular viscosimétrico de 390.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,2 % en peso de isopreno.

Por otra parte, realizando el mismo experimento empleando como catalizador una solución de 0,04 mmoles de TiCl_4 en CH_3Cl , no se observó formación de polímero alguna.

Este experimento demuestra que únicamente la mezcla de los dos componentes del sistema catalizador permiten la obtención de un elevado rendimiento de polímero.



Ejemplo 18

Se operó en las mismas condiciones y con iguales cantidades de disolvente y monómeros que las descritas en el ejemplo 16.

5 La reacción se inició a la temperatura de -35°C mediante introducción paulatina de una solución de 0,35 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$ y 0,05 mmoles de TiCl_4 , mezclados a -80°C ; la adición se realizó gradualmente en un período de 5 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 3°C . Se
 10 obtuvieron 26,16 g de polímero seco (rendimiento = 61,3 %) con un $[\eta] = 1,65 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 315.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,4 % en peso de isopreno.

El polímero se sometió a vulcanización de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 16, y las propiedades obtenidas
 15 de los productos vulcanizados resultaron similares a las de la muestra del ejemplo 16 (véase Tabla 7):

Tabla 7

| | | |
|--------------------------------------|-----|-----|
| Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| Módulo al 100 % (kg/cm^2) | 14 | 20 |
| 20 Módulo al 200 % " | 28 | 44 |
| Módulo al 300 % " | 47 | 62 |
| Carga de rotura " | 203 | 196 |
| Alargamiento de rotura (%) | 720 | 590 |
| Deformación permanente (%) | 41 | 53 |

25 Ejemplo 19

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 16, pero se operó a la temperatura de -40°C empleando como catalizador una solución de 0,5 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$ y 0,05 mmoles

409264



de SnCl_4 en 5 cc de CH_3Cl , mezclados a -80°C . La adición se realizó gradualmente en un período de 5 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 3°C . La reacción se interrumpió después de otros 3 minutos más y se obtuvieron 5 21,3 g de polímero seco (rendimiento = 50 %) con un $[\eta] = 1,73$ dl/g (peso molecular viscosimétrico = 340.000) y un contenido de insaturaciones, determinado iodométricamente, correspondiente al 2,08 % en peso de isopreno.

Las propiedades de los productos obtenidos de este ejemplo y vulcanizados de acuerdo con el ejemplo 16, se indican 10 en la tabla 8.

Tabla 8

| | | | |
|----|---|-----|-----|
| | Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| | Módulo al 100 % (kg/cm^2) | 15 | 17 |
| 15 | Módulo al 200 % " | 31 | 37 |
| | Módulo al 300 % " | 51 | 64 |
| | Carga de rotura " | 198 | 198 |
| | Alargamiento de rotura (%) | 670 | 590 |
| | Deformación permanente (%) | 38 | 34 |

20 Repitiendo el experimento arriba citado, pero utilizando un catalizador constituido por 0,05 mmoles de SnCl_4 como tal, no se formó polímero alguno.

Ejemplo 20

Operando como se ha descrito en el ejemplo 16, se introdujeron en el reactor iguales cantidades de disolvente y de 25 isobutileno y $2,7 \text{ cm}^3$ de isopreno. La reacción se inició por la adición subsiguiente a -35°C de 0,27 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$ y 0,05 mmoles de SnCl_4 . Inmediatamente después de la adición

del SnCl_4 a la solución se apreció un aumento de la temperatura de 2°C y, después de continuar la reacción durante un período de 10 minutos más, se obtuvieron 8,4 g de polímero seco (rendimiento = 19,7 %) con un $[\eta] = 1,64$ dl/g

5 ($\text{PM}_v = 315.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,2 % en peso de isopreno. Las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos de esta muestra eran muy similares a las del caucho butílico comercial con elevado contenido de insaturaciones.

10 Ejemplo 21

Se operó como se ha descrito en el ejemplo 16, con las mismas cantidades de disolvente, isobutileno e isopreno.

La reacción se inició a -40°C mediante la adición de una solución de 0,5 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ y 0,03 mmoles de AlCl_3
15 en CH_3Cl , durante un período de 8 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 2°C .

La agitación se continuó durante otros 10 minutos más, después de lo cual se obtuvieron 23,7 g de polímero seco, al final de la reacción (rendimiento = 55,5 %), con un
20 $[\eta] = 2,1$ dl/g ($\text{PM}_v = 450.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 1,75 % en peso de isopreno.

Las propiedades de los productos vulcanizados obtenidos de esta muestra, según lo descrito en el ejemplo 16, se indican en la tabla 9.

25 Tabla 9

| | | |
|---|----|----|
| Tiempo de vulcanización (minutos) | 40 | 60 |
| Módulo al 100 % (kg/cm^2) | 14 | 16 |
| Módulo al 200 % " | 28 | 32 |

409264

25



| | | |
|---------------------------------------|-----|-----|
| Módulo al 300 % (kg/cm ²) | 48 | 54 |
| Carga de rotura " | 213 | 214 |
| Alargamiento de rotura (%) | 690 | 650 |
| Deformación permanente (%) | 38 | 35 |

5 Repitiendo este experimento, pero utilizando un catalizador constituido únicamente por la solución conteniendo 0,5 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, se obtuvo únicamente una pequeña cantidad de polímero (rendimiento 8,5 %) con un peso molecular viscosimétrico igual a 370.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 1,9 % en peso de isopreno.

10 Por otra parte, utilizando una solución conteniendo 0,03 mmoles de AlCl_3 como tal, se obtuvo únicamente una pequeña cantidad de polímero (rendimiento = 9,5%) con propiedades altamente insatisfactorias desde el punto de vista práctico (peso molecular viscosimétrico = 165.000).

Ejemplo 22

Se repitió el experimento del ejemplo 16, con la diferencia de que se operó a -35°C y se utilizaron $60 + 60 + 2,7 \text{ cm}^3$ de CH_3Cl , isobutileno e isopreno, respectivamente.

20 La reacción se inició mediante la adición, en un período de 5 minutos, de una solución de 0,35 mmoles de $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$ y 0,01 mmoles de AlEtCl_2 , mezclados a -80°C , en 5 cm^3 de CH_3Cl . Durante la adición se observó un aumento de la temperatura de 3°C y, al final de la reacción, se obtuvieron 15,1 g de polímero, rendimiento = 35,5 %, con un $[\eta] = 1,51 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 280.000$), y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,5 % en peso de isopreno.

Las propiedades del copolímero después de la vulcaniza-

409264



ción eran muy similares a las del caucho butílico comercial con elevado contenido de insaturaciones.

Repitiendo este experimento mediante empleo de un catalizador constituido por 0,01 mmoles de $AlEtCl_2$ como tal, se obtuvo únicamente una pequeña cantidad de polímero (rendimiento = 4,2 %) con un peso molecular viscosimétrico muy insatisfactorio ($PM_V = 140.000$).

Ejemplo 23

Se operó de acuerdo con el ejemplo 22, con las mismas cantidades de disolvente o monómeros, pero a la temperatura de $-40^\circ C$.

La reacción se inició mediante la adición gradual, en un período de 5 minutos, de una solución de 0,5 mmoles de $AlCl_2OCH_3$ y 0,02 mmoles de t-butil cloruro, mezclados a $-80^\circ C$, en 5 cm^3 de CH_2Cl_2 .

Durante la adición se observó un aumento de la temperatura de $2^\circ C$ y, al final de la reacción, se obtuvieron 13,8 g de polímero (rendimiento = 32,5 %) con un $[\eta] = 1,57\text{ dl/g}$ ($PM_V = 290.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,2 % en peso de isopreno.

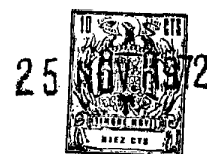
Las propiedades del copolímero obtenido eran similares a las del caucho butílico comercial con elevado contenido de insaturaciones.

Ejemplo 24

Operando de acuerdo con el ejemplo 16, se utilizaron las mismas cantidades de disolvente y monómeros, a la temperatura de $-40^\circ C$.

La reacción se inició mediante una adición gradual de

409264



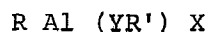
una solución de 0,5 mmoles de $\text{AlBr}_2\text{OCH}_3$ y 0,04 mmoles de TiCl_4 , mezclados a -80°C , en 5 cm^3 de CH_3Cl . Se observó un aumento de la temperatura de 4°C y la formación, al final de la reacción, de 18,5 g de polímero (rendimiento = 43,4 %) con un $[\eta] = 1,74\text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 340.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,1 % en peso de isopreno.

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 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a las descritas en las Solicitudes de Patentes Nº 31727 A/71 y Nº 27491 A/72, depositadas en Italia en 26 de Noviembre de 1971 y 27 de Julio de 1972, respectivamente, 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:

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

I) un compuesto organometálico de aluminio que tiene por fórmula



en la que R es hidrógeno o un residuo alquílico, cicloalquílico, arílico, simple o sustituido; R' es un radical

Py

409264



hidrocarburo seleccionado de entre los indicados para R; Y es un átomo de oxígeno o de azufre, o también puede ser hidrógeno, en cuyo caso estará unido a los radicales hidrocarburos; X es un átomo de halógeno; y

5 II) un cocatalizador seleccionado de entre los siguientes:

a) ácidos de Brönsted

b) haluros alquílicos, haluros de ácidos orgánicos o inorgánicos, o compuestos que contengan átomos de halógeno

10 activado,

c) ácidos de Lewis,

d) compuestos de la 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 los grupos alcoxilos, ésteres, amidas, alquilos, simples o sustituidos, cicloalquilos, aromáticos, arenas, fosfinas, acetilacetonas, y oximas; Me es un metal seleccionado de entre Ti, Sn, Zn, Si, B, Al, Hg, Pb, W, Sb, Ge, V, Zr, As, Bi y Mo.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre el cocatalizador y el compuesto de aluminio es inferior a 1 y está preferiblemente incluida entre 0,5 y 10^{-4} .

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como compuesto organometálico de aluminio se utiliza preferiblemente un compuesto seleccionado de entre Al Et (O Et) Cl, Al isobut (O-isobut) Cl, Al Et (O Et) Br, Al Et (O Et) I, Al Et (S Et) Cl.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes

ky

409264



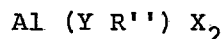
tes, caracterizado porque el cocatalizador se selecciona preferentemente de entre $TiCl_4$, $Ti(O n. C_4H_9)Cl_3$, $SnCl_4$, $VOCl_3$, ter-butyl-cloruro, HCl , HBr y t-butyl-bromuro.

- 5 5^a.- Procedimiento según una o varias de 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, y mono o polihalógenos.
- 10 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como medio de reacción se utiliza preferiblemente el cloruro de metilo.
- 7^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se
15 lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100 y $+30^\circ C$.
- 8^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isobutileno se copolimeriza con el isopreno.
- 20 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a la zona de reacción se alimentan isobutileno e isopreno en cantidades variables desde el 90 al 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.
- 25 10^a.- Procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un sistema catalizador que incluye:

pey



I) un compuesto organometálico de aluminio exento de enlaces Al-C que tiene por fórmula



en la que R'' es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo, simple o sustituido, o un radical acilo; Y es un átomo de oxígeno o azufre, o bien de nitrógeno, en cuyo caso estará unido a dos radicales hidrocarburos; X es un átomo de halógeno; y

II) un cocatalizador seleccionado de entre los siguientes:

a) ácidos de Brönsted

b) haluros alquílicos, haluros de ácidos orgánicos o inorgánicos, o compuestos que contengan átomos de halógenos activados,

c) ácidos de Lewis

d) compuestos de fórmula $\text{X}'_n \text{Me Y}'_m$, en la que X' es un átomo de halógeno; Y' es oxígeno, azufre o un grupo funcional seleccionado de entre los grupos alcoxilos, ésteres, amidas, alquilos, simples o sustituidos, cicloalquilos, aromáticos, arenas, fosfinas, acetilacetonas y oximas; Me es un metal seleccionado de entre Ti, Sn, Zn, Si, Al, Hg, Pb, W, Sb, Ge, V, Zr, As, Bi y Mo; n y m son números enteros cuya suma es equivalente a la valencia de Me, excepto en el caso en que Y' sea oxígeno o azufre, siendo entonces la valencia equivalente a la suma $2m + n$, pudiendo ser m también igual a cero.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado porque la relación molar entre el cocatalizador y

Pg



el compuesto de aluminio es inferior a 1 y está preferiblemente incluida entre 0,5 y 10^{-4} .

12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 10^a y 11^a, caracterizado porque como compuesto de aluminio se
5 utiliza preferiblemente un compuesto seleccionado de entre $\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$, $\text{AlCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ y $\text{AlBr}_2\text{OCH}_3$.

13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 10^a a 12^a, caracterizado porque el cocatalizador se selecciona preferiblemente de entre TiCl_4 , AlEtCl_2 , SnCl_4 ,
10 AlCl_3 , ter-butil-cloruro.

14^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10^a a 13^a, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de medios de reacción seleccionados de entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, y mono o polihalógenos.
15

15^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 10^a a 14^a, caracterizado porque como medio de reacción se utiliza preferiblemente el cloruro de metilo.

20 16^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10^a a 15^a, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100° y $+30^\circ\text{C}$.

17^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10^a a 16^a, caracterizado porque el isobutileno se copolimeriza con el isopreno.
25

18^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10^a a 17^a, caracterizado porque a la zona de reac-

Ry

409264

25



ción se alimenta el isobutileno y el isopreno en cantidades variables desde el 90 al 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.

19^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a
5 ó las reivindicaciones 10^a a 18^a, 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 el 10 y el 0,5 % en peso de isopreno.

10 20^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE ISOBUTILENO,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veintiocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 25 de Noviembre de 1972.

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

↓ GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Fdo.: E. Ferragüelo Colón