

409265

PATENTE DE INVENCION

F.C 17-7-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : C07F
------------------------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION 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 Nº 31728 A/71,  
depositada en Italia en  
26 de Noviembre de 1971.

409265

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación 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  $-100^{\circ}C$ .

El uso de un catalizador sólido insoluble en disolventes hidrocarburos comunes y sólo 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 un tricloruro sólido de aluminio. También la subsiguiente determinación

409265

de la concentración del catalizador, que se logra por valoración del  $\text{AlCl}_3$ , resulta todavía muy compleja y da a menudo resultados por completo inesperados.

De todo lo dicho resulta evidente que en los últimos 5 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 10 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 15 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  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 20 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.

25 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  $\text{HCl}$  y otros ácidos de

409265

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  
5 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  
10 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 esencial-  
15 mente relacionadas con una considerable comodidad en el control de la reacción de polimerización.

Con respecto al sistema ya conocido, sin embargo, el procedimiento según la invención presenta asimismo la ventaja de obtener productos de peso molecular más elevado y  
20 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.

El sistema catalizador utilizado en el procedimiento  
25 de polimerización según la presente invención comprende un compuesto organometálico de aluminio de fórmula  $AlR_3$  ó  $AlR'R''X$ , en la que X es un átomo de halógeno; R, R' y R'', iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un residuo

409265

hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o un grupo OR''' ó SR''', donde R''' es un residuo hidrocarburo seleccionado de entre los mismos indicados para R' y R''.

5           La actividad catalítica del compuesto organometálico de aluminio se despliega en presencia de una fase sólida constituida por un compuesto de un elemento metálico insoluble en el medio de reacción y seleccionado de entre los que tienen la fórmula  $MeX'_n$  en la que Me es un elemento  
10 metálico del primero o del segundo grupo del sistema periódico, o uranio; X' es un átomo de halógeno o un residuo ácido seleccionado de entre perclorato, sulfato, carbonato, nitrato, clorato, fosfato y otros.

El compuesto sólido empleado suele utilizarse en forma  
15 finamente subdividida.

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 exper-  
20 crito 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 4 y 7 ( $C_4 \div C_7$ ), mientras que la multiolefina está general-  
25 mente constituida por diolefina conjugada con un número de 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

409265

2-metil-buteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2,  
4-metil-penteno-1.

Como ya se ha mencionado, sólo el gran interés industrial ha impulsado a la entidad solicitante a limitar sus  
5 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  
10 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,  
15 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  
20 adoptadas. 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  
25  $\ln \eta_r/c$  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 queda más claramente comprensible después

409265

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

Ejemplo 1

En un reactor tubular enteramente de vidrio, de una  
5 capacidad de 300 cm<sup>3</sup>, provisto de un agitador mecánico y  
de una envoltura térmica, calentado previamente a la llama  
en corriente seca de argón, se condensaron 80 cm<sup>3</sup> de  
CH<sub>3</sub>Cl y 40 cm<sup>3</sup> de isobutileno. Luego se introdujeron, tra-  
bajando siempre en atmósfera seca de argón, 0,84 g de  
10 isopreno y 0,490 g de Mg (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> anhidro. Se llevó la  
temperatura de la mezcla a -35°C y luego se añadieron  
lentamente 2 mmoles (0,254 cc) de AlEt<sub>2</sub>Cl disueltos en  
5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>Cl, bajo fuerte agitación. La temperatura de  
la mezcla de reacción subió a -29°C en un período de tiempo  
15 de 5 minutos, siendo luego mantenida a nivel constante  
en este valor durante otros 20 minutos. La reacción se  
interrumpió por adición de metanol a la suspensión del  
polímero que se produjo; luego volvió a disolverse el polí-  
mero en tolueno, se lavó con una solución ácida, se coaguló  
20 y se secó en vacío. Se obtuvieron 11,7 g de polímero, co-  
rrespondiendo a una conversión de un 41,2 % del monómero  
utilizado, y presentando el polímero un valor de  $[\eta]$  deter-  
minado en ciclohexano igual a 1,67 dl/g (el cual correspon-  
de a un peso molecular viscosimétrico medio igual a  
25 320.000), y a un contenido de insaturaciones determinado  
iodométricamente, correspondiente al 3,55 % en peso de  
isopreno.

El polímero obtenido se sometió a vulcanización en

409265

placas ranuradas mediante una mezcla de la composición siguiente, preparada en un mezclador de cilindros abierto:

	Polímero	100 partes
	EPC negro	50 "
5	Antioxidante 2246	1 "
	ZnO	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°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 comercial determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	15	18
	Módulo al 200 % "	23	33
20	Módulo al 300 % "	37	55
	Carga de rotura "	201	203
	Alargamiento de rotura (%)	760	710
	Deformación permanente (%)	41	40

Tabla 2

25	Tiempo de vulcanización (minutos) *	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm <sup>2</sup> )	15	16
	Módulo al 200 % "	27	33

# 409265

Módulo al 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	47	58
Carga de rotura "	209	210
Alargamiento de rotura (%)	715	650
Deformación permanente (%)	29	29

5        \* 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 es muy similar al caucho butílico comercial, el cual, como es bien sabido, se produce a una temperatura inferior a -100°C.

Se hace constar que los sistemas catalizadores convencionales, operando con soluciones de AlCl<sub>3</sub> en CH<sub>3</sub>Cl en las mismas condiciones experimentales, dieron lugar a un copolímero pegajoso, con un peso molecular muy bajo ( $[\eta] = 0,51$  dl/g), siendo inapropiado para cualquier aplicación práctica.

El experimento arriba citado se repitió utilizando la misma cantidad de Mg (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pero sin utilizar AlEt<sub>2</sub>Cl. Se obtuvo la formación de sólo vestigios de polímero (conversión inferior al 1 %). Este experimento demuestra que para la obtención de un catalizador activo es necesaria la presencia de ambos componentes, es decir del AlEt<sub>2</sub>Cl y de una sal metálica.

### Ejemplo 2

Se operó según el mismo método y en las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1, con la diferencia de que

409265

se utilizó como compuesto insoluble 0,522 g de  $MgF_2$  anhidro. A la mezcla de reacción se añadieron lentamente, a una temperatura de  $T = -35^\circ C$ , 2 mmoles de  $AlEt_2Cl$  disueltos en 5 cc de  $CH_3Cl$ , lo cual dio lugar a un aumento de la temperatura hasta  $-30^\circ C$  en un período de tiempo de 6 minutos, manteniéndose luego constante la temperatura a este valor durante otros 20 minutos.

Se obtuvo la formación de 12,4 g de polímero seco (rendimiento = 43,7 %) el cual presentó un  $[\eta] = 1,38$  dl/g (correspondiente a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 240.000) y a un contenido de insaturaciones correspondiente a un 3,30 % en peso de isopreno. Las características del polímero de los productos vulcanizados obtenidos del mismo resultaron idénticas a las indicadas para el polímero del ejemplo 1.

Este experimento se repitió utilizando la misma cantidad de  $Mg F_2$  pero sin utilizar  $AlEt_2Cl$ .

No se obtuvo formación alguna de polímero, demostrándose así que la actividad catalítica se debe a ambos componentes del sistema catalítico.

### Ejemplo 3

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como compuesto insoluble 0,513 g de  $MgCl_2$  anhidro.

La reacción de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de  $-30^\circ C$  y después de la adición de 2 mmoles de  $AlEt_2Cl$  se advirtió un aumento de la temperatura del orden de  $2^\circ C$ .

409265

Al final de la reacción se obtuvieron 19,1 g de polímero seco (rendimiento = 67,2 %) el cual presentó un valor  $[\eta] = 1,48$  dl/g ( $PM_v = 280.000$ ) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,4 % en peso de isopreno. Las características del polímero resultaron similares a las indicadas para el polímero del ejemplo 1.

El experimento se repitió utilizando la misma cantidad de  $MgCl_2$  pero sin utilizar  $AlEt_2Cl$ . Operando en las mismas condiciones, no se obtuvo formación alguna de polímero; de este modo queda demostrado que la actividad catalítica se debía a ambos componentes del sistema catalítico.

#### Ejemplo 4

Se operó de la manera descrita en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como compuesto insoluble  $UCl_4$  anhídrido (0,071 g).

La reacción se inició a una temperatura de  $-35^\circ C$  y después de la adición de 2 mmoles de  $AlEt_2Cl$  se observó un aumento de la temperatura del orden de  $5^\circ C$ . Se obtuvieron 7,5 g de polímero seco (rendimiento = 26,4 %) el cual presentó un valor de  $[\eta]$  igual a 1,57 dl/g ( $PM_v = 290.000$ ) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,5 % en peso de isopreno. Después de la vulcanización, las características del polímero resultaron similares a las indicadas para la muestra del ejemplo 1.

El experimento se repitió utilizando la misma cantidad de  $UCl_4$  pero sin utilizar  $AlEt_2Cl$ . No se obtuvo formación alguna de polímero, de lo cual se puede deducir que la actividad del catalizador se debía a ambos componentes del

409265

sistema catalítico.

Ejemplo 5

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó como compuesto insoluble HgCl<sub>2</sub> anhídrido (0,350 g). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de -70°C mediante la adición de 2 mmoles de AlEt<sub>2</sub>Cl, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 8°C. Se obtuvieron 10,81 g de polímero seco (rendimiento = 38,0 %) el cual presentó un valor  $[\eta] = 2,10$  dl/g (PM<sub>v</sub> = 450.000) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,9 % en peso de isopreno. Las características del polímero después de la vulcanización resultaron similares a las indicadas para la muestra del ejemplo 1.

Repitiendo el experimento con la misma cantidad de HgCl<sub>2</sub> pero sin utilizar AlEt<sub>2</sub>Cl, no se obtuvo formación alguna de polímero, de lo cual se deduce que la actividad del catalizador se debía a ambos componentes del sistema catalítico.

Ejemplo 6

Se operó como se ha descrito en el ejemplo 5, con la diferencia de que la polimerización se realizó a la temperatura de -35°C utilizando 0,042 g de HgCl<sub>2</sub> añadidos a la mezcla después de la adición de la solución de AlEt<sub>2</sub>Cl. Se observó un aumento de la temperatura del orden de 6°C, y al final de la reacción se obtuvieron 11,2 g de polímero seco con un  $[\eta] = 1,52$  dl/g (PM<sub>v</sub> = 280.000) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,1 % en peso de isopreno.

# 409265

## Ejemplo 7

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizó como compuesto insoluble  $\text{ZnCl}_2$  anhidro (0,505 g). La reacción se realizó a la temperatura de  $-35^\circ\text{C}$  mediante la adición de 2 mmoles de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , lo cual dio lugar a un aumento de la temperatura de  $5^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron 5,2 g de polímero seco (rendimiento = 18,3 %) el cual presentó un valor  $[\eta] = 1,92$  dl/g ( $\text{PM}_v = 400.000$ ) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 3,15 % en peso de isopreno. Las características del polímero después de la vulcanización resultaron similares a las indicadas para la muestra del ejemplo 1.

Repitiendo el experimento con la misma cantidad de  $\text{ZnCl}_2$  pero sin utilizar  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  no se obtuvo formación de polímero alguna, de lo cual se deduce que la actividad del catalizador se debía a ambos componentes del sistema catalítico.

## Ejemplo 8

Se operó de la forma descrita previamente utilizando como catalizador 2 mmoles de  $\text{AlEt}(\text{OEt})\text{Cl}$ ; se llevó la mezcla de reacción a la temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  y luego se añadieron 0,2 mmoles de  $\text{UCl}_4$  en polvo. Se observó un aumento de la temperatura del orden de  $2^\circ\text{C}$  y la formación, en un período de tiempo de 10 minutos, de 5,2 g de polímero seco (rendimiento = 18,2 %) con un  $[\eta] = 1,94$  dl/g ( $\text{PM}_v = 400.000$ ) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,4 % en peso de isopreno.

409265

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  
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 31728 A/71, depositada en Italia en 26 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Inter-  
10 nacionales 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<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de polímeros y copolímeros de isobutileno, caracterizado porque la reac-  
15 ción de polimerización se realiza en una fase heterogénea en presencia de un sistema catalítico que incluye:

a) un compuesto organometálico de aluminio seleccionado de entre los compuestos que tienen por fórmula  $AlR_3$  y  $AlR'R''X$ , donde X es un átomo de halógeno; R, R' y R'',  
20 iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, o un residuo hidrocarburo con un número de átomos de carbono que varía de 1 a 10, o un grupo  $OR'''$  ó  $SR'''$  en el que R''' se selecciona de entre los residuos hidrocarburos enumerados para R' y R'';

25 b) un compuesto de un elemento metálico insoluble en el medio de reacción, seleccionado de entre los compuestos que tienen por fórmula  $MeX'_n$ , en la que Me es un elemento metálico perteneciente a los grupos 1 y 2 del sistema

409265

periódico, o uranio, y X' es un átomo de halógeno o un residuo ácido seleccionado de entre perclorato, sulfato, carbonato, nitrato, clorato y fosfato.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto organometálico de aluminio se elige preferiblemente de entre  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  y  $\text{AlEt}(\text{OEt})\text{Cl}$ .

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto del elemento metálico se elige preferiblemente de entre  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ .

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un medio de reacción seleccionado de entre hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, y mono o polihalógenos.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque como medio de reacción se utiliza preferiblemente cloruro de metilo.

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

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isobutileno se copolimeriza con el isopreno.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isobutileno y el isopreno se alimentan a la zona de reacción en cantidades variables desde el 90 al 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al

409265

0,5 % en peso de isopreno.

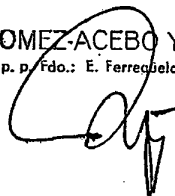
9<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera de modo que se obtienen copolímeros constituidos por isobutileno e isopreno en 5 cantidades variables entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.

10<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE ISOBUTILENO, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente 10 memoria que consta de dieciseis hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 25 de Noviembre de 1972.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET  
p. p. / Fdo.: E. Ferreglela Colón



pey