

414371

PATENTE DE INVENCION

414371

Int. Cl.: C08F

F.C. 22-5-75

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 Nº 23216 A/72,
depositada en Italia en
17 de Abril de 1972.

414371



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 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°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 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 menudo resultados por completo inesperados. 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. Estos haluros no son usualmente capaces de iniciar por sí solos la polimerización de isobutileno, o de mezclas de monómeros dienos de isobutileno, 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

414371



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.

5 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.

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

15 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 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 actúa como un diluyente.

20 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 productos de peso molecular más elevado y a temperaturas de reacción más altas.



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.

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

10 Por otra parte, se tiene también la ventaja de una mayor facilidad en la dosificación del cocatalizador, incluso eventualmente durante la polimerización, en comparación con los ácidos de Brönsted, y es más económico con respecto a los cocatalizadores compuestos de haluros
15 alquílicos, especialmente 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 industrial 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 9 ($C_4 \div C_9$), mientras que la multiolefina está generalmente constituida por una 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-dimetil-

414371

16



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, solo 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 entre el 10 y el 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. Las composiciones de hidrocarburos pueden también ser utilizadas siempre y cuando 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 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 $Al R^1 R^2 X$, en la que X es un átomo de halógeno y R^1 es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o bien hidrógeno; R^2 tiene el significado de R^1 , o es un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono; y



b) un óxido o un anhídrido de un elemento perteneciente a los grupos VI B ó VII B del sistema periódico de los elementos.

Como componente b), puede utilizarse preferentemente
5 anhídrido sulfuroso (SO_2), anhídrido sulfúrico (SO_3),
varios óxidos y anhídridos tales como Cl_2O , ClO_2 ,
 Cl_2O_7 , BrO_2 , I_2O_5 y similares.

Debido a la gran actividad del cocatalizador b), la
cantidad del mismo en el sistema catalizador puede mante-
10 nerse a valores muy reducidos, lo cual se traduce en ven-
tajas considerables desde un punto de vista tanto econó-
mico como tecnológico, ya que de este modo se reduce la
cantidad de cenizas en el polímero obtenido. Además, la
reducida cantidad requerida de cocatalizador elimina
15 prácticamente cualquier posibilidad de reacciones secun-
darias, tales como transferencia entre cadenas, que
dependen de la concentración del catalizador.

Desde un punto de vista práctico pueden utilizarse
relaciones molares entre el compuesto b) y el compuesto a)
20 muy pequeñas y que varían entre 0,5 y 10^{-5} .

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 .

25 Después de haber determinado la viscosidad intrínseca
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:

414371



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

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

5 Ejemplo 1

Se utilizó un reactor tubular de vidrio, 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
10 del experimento bajo una ligera sobrepresión de argón (30 mm Hg con respecto a la presión atmosférica).

En este aparato se condensaron 80 cm³ de CH₃Cl líquido y luego se introdujeron 28,4 g de isobutileno y 0,84 g de isopreno (relación molar isopreno/isobuti-
15 leno = 0,024).

La temperatura se llevó a -40°C y luego se añadieron lentamente 2 mmoles (0,254 cm³) de AlEt₂Cl (Et = etil) disueltos en 5 cm³ de CH₃Cl y no se observó formación alguna de polímero. A la mezcla de reacción se añadieron
20 subsiguientemente, mientras se agitaba fuertemente, 0,02 mmoles de SO₂ disueltos en 5 cm³ de CH₃Cl, regulando la adición durante un período de 7 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
25 adición y entonces se interrumpió la reacción por adición de metanol amónico a la suspensión del polímero que se produjo.

Después de lavado y secado se obtuvieron 14,45 g de



polímero (rendimiento = 51 %) que presentó un valor de $[\eta]$ igual a 1,14 dl/g determinado en ciclohexano, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 400.000, y a un contenido de insaturaciones, determinado iodométricamente, correspondiente al 2,88 % en peso de isopreno.

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

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

La mezcla se vulcanizó a 153°C durante 20, 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.

25 Tabla 1

Tiempo de vulcanización (minutos)	20	40	60
Módulo al 100 % (kg/cm ²)	12	16	17
Módulo al 200 % "	21	28	36

414371



Módulo al 300 % (kg/cm ²)	35	49	62
Carga de rotura "	208	210	216
Alargamiento de rotura (%)	810	705	660
Deformación permanente (%)	37	32	31

5 Tabla 2

Tiempo de vulcanización (minutos) x)	20	40	60
Módulo al 100 % (kg/cm ²)	11	15	16
Módulo al 200 % "	18	27	33
Módulo al 300 % "	30	47	58
10 Carga de rotura "	215	221	210
Alargamiento de rotura (%)	815	715	650
Deformación permanente (%)	35	29	29

x) Muestra comercial 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 de las tablas precedentes muestran que el polímero obtenido según este nuevo procedimiento, realizado a una temperatura comprendida entre -37 y -40°C, presentó propiedades análogas a las de un polímero producido a una temperatura de -100°C.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1, empleando las mismas cantidades de disolvente y de isobutileno y 1,4 g de isopreno (relación molar isopreno/isobutileno = 0,041).

Como catalizador se utilizaron 2 mmoles de Al Et₂ Cl disueltos en 5 cm³ de CH₃ Cl y, como cocatalizador, una

414371 16



Módulo al 300 % (kg/cm ²)	40	63	74
Carga de rotura (kg/cm ²)	208	190	181
Alargamiento de rotura (%)	780	625	540
Deformación permanente (%)	42	35	33

5 x) Muestra comercial con un peso molecular viscosimétrico igual a 310.000 y un contenido de isopreno igual a 3,60 % en peso.

Comparando los datos de las Tablas 3 y 4 resulta que las propiedades del copolímero obtenido de acuerdo con este experimento son similares a las propiedades del copolímero comercial con elevado contenido de insaturaciones.

Ejemplo 3

Utilizando el mismo método descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de CH₃Cl, isobutileno e isopreno, y la temperatura se llevó a -30°C. Luego se añadieron a la mezcla de reacción agitada en 2 mmoles de Al Et₂ Cl y a continuación, lentamente, 0,002 mmoles de SO₂ disueltos en CH₃Cl (relación molar Al/SO₂ = 1000), durante un período de 2 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de temperatura de 3°C.

Se continuó la agitación durante 10 minutos, obteniéndose entonces 4,3 g de polímero (rendimiento = 15,1 %) con un PM_v = 325.000 y un contenido de insaturaciones equivalente al 2,70 % en peso de isopreno.

El comportamiento durante la vulcanización del polímero obtenido era similar al comportamiento de la muestra del ejemplo 1.



solución de 0,03 mmoles de SO_2 en 5 cm^3 de $\text{CH}_3 \text{ Cl}$.

El experimento se realizó a una temperatura de -45°C y la introducción del cocatalizador se reguló durante un período de 6 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de la masa de 4°C . Se obtuvieron 12 g de polímero seco (rendimiento = 42 %) con un $[\eta] = 1,86 \text{ dl/g}$ ($\text{PM}_v = 370.000$) y un contenido de isopreno igual a 3,50 % en peso determinado iodométricamente.

El polímero se sometió a una vulcanización de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1.

En la Tabla 3 se indican las propiedades del polímero obtenido y en la Tabla 4 se indican, a título de comparación, las propiedades de una muestra comercial preparada a -100°C con un contenido de insaturaciones aproximadamente igual.

Tabla 3

Tiempo de vulcanización (minutos)	20	40	60
Módulo al 100 % (kg/cm^2)	15	20	21
20 Módulo al 200 % (kg/cm^2)	29	44	46
Módulo al 300 % (kg/cm^2)	48	72	76
Carga de rotura (kg/cm^2)	205	192	182
Alargamiento de rotura (%)	765	600	530
Deformación permanente (%)	42	38	29

25 Tabla 4

Tiempo de vulcanización (minutos) x)	20	40	60
Módulo al 100 % (kg/cm^2)	14	18	19
1 Módulo al 200 % (kg/cm^2)	25	37	41



Ejemplo 4

Se repitió el experimento del ejemplo 1, empleando las mismas cantidades de reactivos y trabajando a la temperatura de -40°C . Luego se introdujeron en el reactor 2 mmoles de $\text{Al Et}_2 \text{Cl}$ y se inició la reacción por adición de 0,2 mmoles de SO_2 .

La reacción se produjo con carácter explosivo y la temperatura aumentó repentinamente a -23°C , por cuyo motivo el disolvente empezó a hervir. Se obtuvieron 20 g de polímero (rendimiento = 70,5 %) con un $\text{PM}_v = 155.000$ y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,2 % en peso de isopreno.

Ejemplo 5

Trabajando de acuerdo con el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente, monómeros y $\text{Al Et}_2 \text{Cl}$. La temperatura se llevó a -40°C y la polimerización se inició por la introducción gradual de una solución de 0,06 mmoles de SO_3 en CH_3Cl , durante un período de 2 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de temperatura de 2°C .

La agitación se continuó durante 10 minutos más y luego se obtuvieron 5,4 g de polímero (rendimiento = 19 %) con un $[\eta]$ en ciclohexano equivalente a 2,16 dl/g ($\text{PM}_v = 470.000$) y un contenido de insaturaciones igual a 2,45 % en peso de isopreno.

Ejemplo 6

Se procedió de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1, pero empleando como catalizador 2 mmoles de $\text{Al Et}_2 \text{Br}$, y

414371 16



como cocatalizador 0,04 mmoles de SO_2 disueltos en 5 cm^3 de CH_2Cl , que se añadieron lentamente a la temperatura de -40°C durante un período de 5 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 4°C .

5 Se obtuvo la formación de 12,5 g de polímero (rendimiento = 44 %) con un $[\eta]$ igual a 1,55 dl/g ($\text{PM}_v = 280.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,30 % en peso de isopreno.

Ejemplo 7

10 Se operó de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1, empleando las mismas cantidades de disolvente, isobutileno e isopreno, y como catalizador 2 mmoles de $\text{Al Et}_2 \text{Cl}$. A la mezcla de reacción, mantenida bajo agitación a la temperatura de -40°C , se añadió lentamente, durante un
15 período de 5 minutos, una solución de 0,1 mmoles de Cl_2O en 5 cm^3 de CH_3Cl . Se observó un aumento de la temperatura de 4°C y se obtuvieron, al final de la reacción, 13,2 g de polímero (rendimiento = 46,5 %) con un $\text{PM}_v = 340.000$ y un contenido de insaturaciones
20 correspondiente al 3,75 % en peso de isopreno.

Ejemplo 8

De acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente, isobutileno e isopreno, y luego se intro-
25 dujeron 2 mmoles de $\text{Al Et} . \text{OEt} . \text{Cl}$ y se llevó la temperatura a -40°C .

No se observó formación alguna de polímero en la mezcla de reacción. La reacción de polimerización se



inició mediante adición gradual de una solución de 0,05 mmoles de SO_2 en 5 cm^3 de CH_3Cl durante un período de 5 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 3°C . Se obtuvieron 6,5 g de polímero seco (rendimiento = 23 %) con un peso molecular medio igual a 285.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,4 % 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 la descrita en la Solicitud de Patente No 23216 A/72, depositada en Italia en 17 de Abril de 1972, 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 lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende:

a) un compuesto organometálico de aluminio que tiene por fórmula $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{X}$, en la que X es un átomo de halógeno; R^1 es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o bien hidrógeno;

414371

16



R^2 tiene el significado de R^1 , o es un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono; y

b) un óxido o un anhídrido de un elemento perteneciente a los grupos VI B ó VII B del sistema periódico de los elementos.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto b) se selecciona entre anhídrido sulfuroso y anhídrido sulfúrico.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación molar entre las cantidades globales del compuesto b) y del compuesto a) es inferior a 1, y está comprendida preferiblemente entre 0,5 y 10^{-5} .

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se efectúa en un medio de reacción seleccionado entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, mono y polihalogenados, o mezclas de los mismos.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el medio de reacción preferiblemente utilizado es cloruro de metilo.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre -70°C y $+30^{\circ}\text{C}$, y preferiblemente entre -40°C y $+15^{\circ}\text{C}$.

Re

414371

16



7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isobutileno se copolimeriza con isopreno.

5 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el isobutileno y el isopreno son alimentados a la zona de reacción en cantidades que oscilan entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y entre el 10 y el 0,5 % en peso de isopreno.

10 9^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 diecisiete hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 16 de Abril de 1973.

15

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEY

p. p. firmado: W. Stäheli Stamer

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'W. Stäheli Stamer', written over a horizontal line.

A large, stylized handwritten mark or signature in black ink, located in the lower-left quadrant of the page.