

20 JUL. 1978

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	466.958
(23) FECHA DE PRESENTACION	14-2-78.

466.958 A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	P 27 06 118.3	14 de febrero de 1977	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA.
	C08F	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE BUTADIENO Y PROPILENO.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Josef Witte, Dr. Gerd Sylvester y Dr. Günter Marwede.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros de butadieno y propileno teniendo una estructura estrictamente alternante.

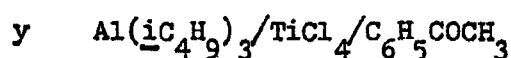
5 Según la obra de FURUKAWA (Angew. Makromol. Chemie 23, 189 (1972)) los copolímeros estrictamente alternante de butadieno y propileno se pueden obtener empleando ciertos catalizadores mixtos organometálicos conteniendo vanadio. Sin embargo, a pesar de intensa labor de investigación, hasta ahora no ha sido posible obtener polímeros que estén compuestos de unidades estrictamente alternantes de propileno y trans-1,4-
10 butadieno y que tengan pesos moleculares suficientemente altos para ser adecuados para su empleo como goma sintética.

Si bien es posible obtener copolímeros de propileno-butadieno con pesos moleculares relativamente altos con ciertos catalizadores mixtos organometálicos conteniendo
15 titanio, estos copolímeros muestran solo un grado de alternación relativamente bajo. Además, las unidades de butadieno ya no se presentan solo en la configuración trans-1,4, sino también en la configuración cis-1,4 y 1,2. Por lo tanto, éstos
20 productos tienen un margen de propiedades relativamente pobres. Además, con los catalizadores de titanio se presenta fácilmente una formación de gel.

Todos los sistemas de catalizadores hasta ahora descritos para la copolimerización alterna de butadieno y propileno presentan, además, dos desventajas esenciales. En primer lugar, las actividades son demasiado bajas para su uso
25 comercial; en otras palabras, el consumo de catalizador es muy alto. En segundo lugar todos los sistemas se han de producir a temperaturas muy bajas (-78°C). Si los catalizadores se re-
30 forman a temperaturas elevadas, por ejemplo, dentro del margen

desde -40°C hasta -30°C, entonces vuelven a perder actividad y producen polímeros con una proporción de trans-1,4-butadieno reducida y un grado de alternación bajo.

5 J. FURUKAWA (loc, cit), describe la obtención de copolímeros de butadieno-propileno con una serie de catalizadores mixtos conteniendo vanadio ó bien titanio. Los mejores sistemas catalizadores son



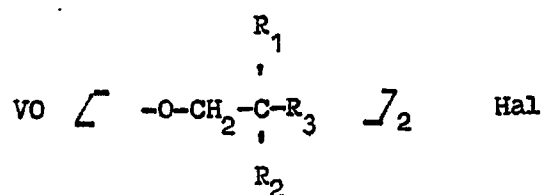
10 El sistema titanio suministra a -45°C en 17 horas una conversión de un 49 %. El catalizador se ha de fabricar y preformar a -78°C. Para la obtención de 100 g de polímero se necesitan como mínimo 6 mmoles de compuesto de metal de transición.

15 El cometido de la presente invención es señalar un procedimiento mejorado y un catalizador mejorado para la obtención de copolímeros con una estructura alternante de unidades de trans-1,4-butadieno y propileno.

20 Se ha descubierto que se obtienen catalizadores de vanadio con actividad considerablemente más alta para la copolimerización alternante de propileno y butadieno, si como compuestos de metal de transición se emplean haluros de dialcoxi de vanadilo $\text{VO}(\text{OR})_2 \text{Hal}$, cuyos restos alquilo R en la posición 2 están ramificados, por ejemplo, restos de isobutilo y con especial preferencia restos de 2,2-dimetilpropilo. Estos
25 compuestos de vanadio dan, en combinación con trialquilo de aluminio, preferentemente con triisobutilo de aluminio, catalizadores que son activos sin necesidad de ser preformados.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de copolímeros estrictamente alternantes de unidades de trans-1,4-butadieno y propileno por copolimerización en solución de butadieno y propileno con catalizadores mixtos organometálicos compuestos de vanadio, que se caracteriza porque como compuestos de vanadio se emplean haluros de dialcoxi de vanadio, cuyos grupos alcoxi están ramificados en la posición 2 al átomo de oxígeno.

Compuestos de vanadio adecuados corresponden a la fórmula general



en donde R_1 significa hidrógeno ó C_1 - C_4 -alquilo, R_2 significa C_1 - C_4 -alquilo, R_3 significa C_1 - C_8 -alquilo y Hal representa cloro o bromo.

Los compuestos de vanadio se obtienen por reacción de oxihaluros de vanadio con los correspondientes alcoholes ramificados (véase ejemplo 1). Para la polimerización se emplean generalmente por 100 g de mezcla de monómero 0,1 hasta 1 mmol, preferentemente 0,3 hasta 0,6 mmoles de compuesto de vanadio.

Al emplear, por ejemplo 0,3 mmoles de compuesto de vanadio por 100 g de una mezcla equimolar de butadieno y propileno se obtiene una transformación de más de un 90 % en peso. Los copolímeros tienen viscosidades Mooney ML-4' 100°C de 40-80.

El procedimiento se realiza por polimerización

5 en solución. Disolventes adecuados son hidrocarburos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos, por ejemplo, tolueno, ciclopentanos y hexanos, así como los hidrocarburos clorados, tales como diclorometano. El butadieno y el propileno se emplean generalmente en cantidades equimolares.

10 Un exceso de propileno de unos 10 moles-% no afecta la reacción de polimerización. La concentración de monómeros es generalmente desde un 10 hasta 30 % en peso y preferentemente desde un 20 a 25 % en peso. Disolventes preferentes son los hidrocarburos alifáticos, tales como butano, pentano y hexano.

15 La mezcla de disolvente-monómero se enfría a temperatura de reacción. La temperatura de reacción está generalmente dentro del margen desde -70°C hasta -20°C y preferentemente desde -40°C hasta -50°C. Se agrega entonces el componente catalizador. El orden en el que se agrega no es crítico. Los componentes catalizadores se emplean normalmente en solución de hidrocarburo 0,5 hasta 2 veces molar. La reacción de polimerización comienza inmediatamente, lo que se refleja en un aumento en la viscosidad de la solución. La transformación final se alcanza después de 2 a 5 horas. Por lo general asciende a más de un 90 % en peso. El catalizador mixto organometálico es entonces desactivado, en la forma usual, mediante adición de aminas, alcoholes o ácidos carboxílicos, tales como etileno, diamina, dipropilentriamina, etanol ó isopropanol. Después de la adición de un antioxidante, por ejemplo 2,6-di-terc.-butil-metilfenol, el copolímero se aísla en la solución precipitando con un no-disolvente, tal como etanol o isopropanol o hasta por destilación por vapor del disolvente. El copolímero similar a goma, se seca en un armario secador o en

20

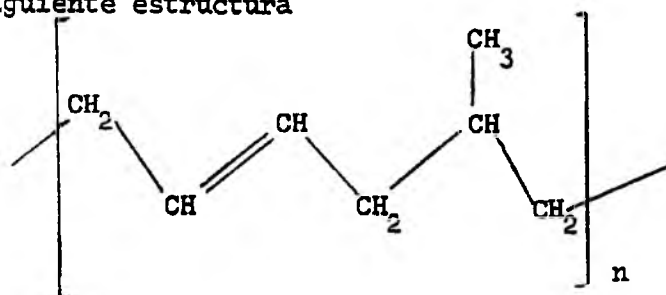
25

30

un tornillo sin fin. Todo el proceso, esto es, la polimerización y la elaboración, se puede realizar bien continuamente o por tandas.

El copolímero es estrictamente alternante y tiene la siguiente estructura

5



Esta estructura ha sido demostrada con seguridad por $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ y espectroscopia de IR.

10

Los copolímeros obtenidos según la invención son adecuados para su empleo como goma sintética. Se pueden procesar muy bien en las máquinas standard de la industria del caucho, tales como rodillos mezcladores, mezcladores internos y calandras. Los vulcanizados muestran excelentes propiedades de resistencia y se pueden utilizar para la fabricación de cubiertas para automóviles y artículos de goma industriales. La invención se explica mediante los ejemplos siguientes:

15

EJEMPLO 1

Obtención de compuestos de vanadio:

20

50 mmoles de oxiclорuro de vanadio y 50 cc de tolueno anhidro se introducen inicialmente en un matraz de tres cuellos de 250 cc de capacidad dotado de condensador de reflujo, agitador, embudo goteador y tubería para la entrada de nitrógeno. Se agregan entonces gota a gota, en el transcurso de 20 minutos y a temperatura ambiente, 10 mmoles de alcohol, disueltos en 40 cc de tolueno. La mezcla de reacción

25.

se agita entonces durante 5 horas a temperatura ambiente para terminar la reacción. Durante todo este periodo se pasa una moderada corriente de nitrógeno a través de la solución para retirar el cloruro de hidrógeno formado. La corriente de gas se conduce a través de 150 cc de NaOH, 1-n.

La cantidad de hidrógeno clorado retirada se determina por filtración. La solución del compuesto de vanadio se completa a un volumen de 100 cc con tolueno seco. Las soluciones obtenidas se pueden almacenar ilimitadamente.

TABLA 1

VO(OR) ₂ Cl Nº de ensayo	R-OH R =	Color de la solución	mmoles de HCl formados
1	CH ₃ CH ₂ -	marrón claro	98
2	(CH ₃) ₂ CH-	"	92
3	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH-	"	97
4	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	"	98
5	(CH ₃) ₃ C-	amarillo precipitación	53
6	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	marrón claro	98

Polimerizaciones

EJEMPLO 2

En el ejemplo 2, ensayos 1 a 6, se comprueban los cloruros de dialcoxi de vanadilo arriba mencionados en su aptitud como componente catalizador. Los ensayos 4 y 6 describen el procedimiento de la presente invención. Los ensayos 1, 2, 3 y 5 sirven como comparación.

Receta de polimerización

	Tolueno	750 cc
	Butadieno	92 g = 1,7 moles
	Propileno	71 h = 1,7 moles
5	Temperatura	-45°C
	VO(OR) ₂ Cl	1 mmol
	Al(<u>i</u> C ₄ H ₉) ₃	6 mmoles
	Tiempo de polimerización	5 horas
	Temperatura de polimerización	-45°C

10 La mezcla del disolvente con el monómero se enfria a -45°C en un recipiente dotado de agitador, bajo exclusión de humedad y oxígeno. Después se agrega el componente catalizador. La polimerización se inicia inmediatamente. Median-

15 te enfriamiento se mantiene la temperatura en -45°C. Después de 5 horas se agrega una solución de 2 cc de isopropanol y 1 g de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol en 20 cc de tolueno y el polímero se precipita con 3 litros de metanol. El polímero se seca en vacío a 50°C.

20 Los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla 2.

TABLA 2

No. de ensayo	VO(OR) ₂ Cl R =	Conver- sión % en peso	/η/dl/g en tolueno a 25°C	Soluble en	
				éter	metiletil- cetona
25	1	CH ₃ CH ₂ -	2	-	-
	2	(CH ₃) ₂ CH-	4	0,81	80 % 20 %
	3	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH-	10	1,16	- -
	4	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -	31	1,28	100 % 0 %
	5	(CH ₃) ₃ C-	9	0,72	- -
30	6	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -	84	1,37	100 % 0 %

Por los datos en la tabla 2 se aprecia que una conversión de más de un 10 % solo se obtiene con los compuestos de vanadio empleados según la invención. El ensayo 6 muestra claramente las sorprendentes ventajas del compuesto de vanadio preferente $\text{VO}[\text{OCH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}$.

5

EJEMPLO 3

Preparación del catalizador

a) Catalizador de vanadio

(según Angew. Makromol, Chemie 23, págs 190-191 (1.972))

10 VOCl_3 (1 molar en tolueno) 4 cc = 4 mmoles
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (1 molar en tolueno) 6 cc = 6 mmoles
Tolueno 15 cc
Temperatura °C -78
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 25 cc = 25 mmoles
15 1 molar en tolueno

Agregado gota a gota en el transcurso de 15 minutos a -78°C.

b) Catalizador de titanio

(según Angew, Makromol. Chemie 23, págs 192-193 (1.972))

20 TiCl_4 (1 molar en tolueno) 10 cc = 10 mmoles
Acetofenona (1 molar en tolueno) 10 cc = 10 mmoles
Tolueno 50 cc
Temperatura °C -78
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 1 M en tolueno 30 cc = 30 mmoles

Agregado gota a gota durante un periodo de 20 minutos a -78°C.

25

c) Polimerización efectuada según el ejemplo 2

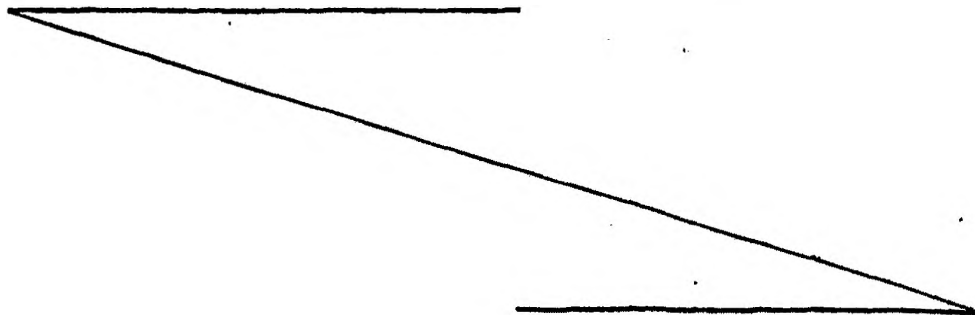


TABLA 3

Nº de ensayo	1	2	3	4
Tolueno	750 cc	750 cc	750 cc	750 cc
Butadieno	92 g	92 g	92 g	92 g
Propileno	71 g	71 g	71 g	71 g
Temperatura °C	-45	- 45	- 45	- 45
$\text{VO} \left[\text{OCH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \text{Cl}$	1 mmol	-	-	-
$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	6 mmoles	-	-	-
Catalizador preformado (a)	-	30cc ⁺	5cc ⁺⁺	
Catalizador preformado (b)	-	-	-	60 cc ⁺⁺⁺
Temperatura de polimerización	-45°	- 45°	-45°	-45°
Tiempo de polimerización h	3 h	3 h	16 h	16 h

15	Conversión % en peso	92	31	2	42
	$\left[\eta \right] \text{dl/g tolueno, } 25^\circ$	1,56	0,68	-	1,42
	Valor Mooney $\left[\text{ML}-4' 100^\circ\text{C} \right]$	42	10	-	24

+) = 6 mmoles de compuesto de vanadio
 ++) = 1 mmol de compuesto de vanadio
 +++)) = 6 mmoles de compuesto de titanio

20 Los ensayos 2, 3 y 4 (ensayos comparativos) dan unas conversiones mucho más bajas que en el ensayo 1 conforme a la invención. Las microestructuras de los productos de los ensayos 1, 2 y 4 se muestran en la tabla 4

TABLA 4

Ejemplo 3 No. de ensayo	Moles-% de butadieno	Moles-% de propileno	Butadieno, trans	% de estructuras	
				cis	1,2
1	50	50	100	-	-
2	50	50	99	-	1
4	54	46	82	14	4

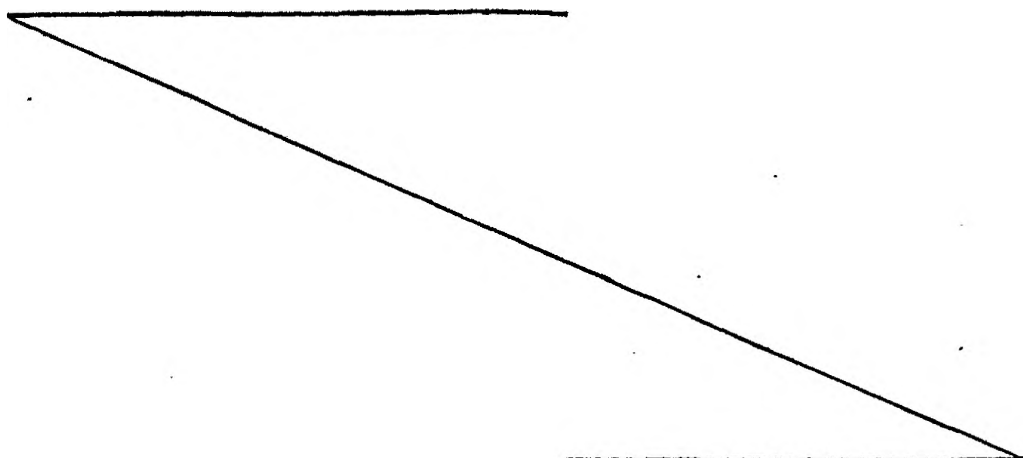
EJEMPLO 4

Polimerización de n-hexano como disolvente:

El siguiente ensayo se efectúa, en un auto-clave de 6 litros de capacidad, dotado de agitador, en igual forma como descrito en el ejemplo 2:

5	Hexano	3000 cc
	Butadieno	380 g
	Propileno	330 g
	Temperatura	-45°C
10	$\text{VO} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OCH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{Cl}$	6 cc = 3 mmoles
	0,5 M en tolueno	
	$\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	20 cc = 20 mmoles
	1,0 M en tolueno	
	Temperatura de polimerización	-40°C
15	Tiempo de polimerización	5 h
	Conversión	84 % en peso
	Valor Mooney ML-4' 100°C	45

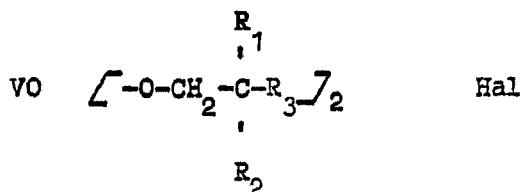
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de butadieno y propileno, especialmente copolímeros alternantes de trans-1,4-butadieno y propileno, caracterizado porque el butadieno y propileno se copolimerizan en solución con un catalizador mixto compuesto de haluro de dialcoxi de vanadilo y en el cual los grupos alcoxi están ramificados en la posición 2 al átomo de oxígeno.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro de dialcoxi de vanadilo tiene la fórmula:



15 donde los dos grupos alcoxi son iguales o diferentes y R₁ significa hidrógeno ó C₁-C₄-alquilo, R₂ significa C₁-C₄-alquilo, R₃ significa C₁-C₈-alquilo y Hal representa cloro ó bromo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto de vanadio se emplea cloruro de di-(2,2-dimetilpropoxi)-vanadilo.

20 4.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de butadieno y propileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

29 MAR. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. R. GONZÁLEZ
C/Alfonso, 1. Madrid 1958

