



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 823**

51 Int. Cl.:  
**C08F 210/12** (2006.01)  
**C08F 4/16** (2006.01)  
**C08F 2/00** (2006.01)  
**C08F 210/12** (2006.01)  
**C08F 236/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01976080 .0**  
86 Fecha de presentación : **16.08.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1315765**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas.**

30 Prioridad: **28.08.2000 DE 100 42 118**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73 Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH**  
**51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Langstein, Gerhard y**  
**Bohnenpoll, Martin**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas.

Objeto de la presente invención es un nuevo procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas en presencia de halogenuros de circonio y/o halogenuros de hafnio y nitrocompuestos orgánicos, especialmente para la preparación de cauchos butílicos con alto contenido de isopreno.

El procedimiento de preparación practicado actualmente para caucho butílico se conoce, por ejemplo, de Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A23, 1993, páginas 288-295. La realización de la copolimerización catiónica de isobuteno con isopreno en el procedimiento en suspensión y con cloruro de metilo como disolvente de proceso se lleva a cabo con tricloruro de aluminio como iniciador con adición de pequeñas cantidades de agua o cloruro de hidrógeno a -90°C. Las bajas temperaturas de polimerización son necesarias para lograr pesos moleculares suficientemente altos para aplicaciones de cauchos.

El efecto reductor del peso molecular (= regulador) de los comonómeros diénicos puede compensarse en principio mediante temperaturas de reacción todavía más bajas. Sin embargo, en este sentido aparecen reforzadas las reacciones secundarias que conducen a la gelificación. Están descritas la gelificación a temperaturas de reacción de -120°C y posibilidades para su reducción (véase: W.A. Thaler, D.J. Buckley, Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio, 6-9 de mayo de 1975, publicado en Rubber Chemistry & Technology 49, 960-966 (1976)). Por una parte, los disolventes auxiliares necesarios para ello, como CS<sub>2</sub>, son difícilmente manipulables y además deben utilizarse en concentraciones relativamente altas.

Además, se conoce la copolimerización de isobuteno libre de gel con distintos comonómeros para dar productos de peso molecular suficientemente alto para aplicaciones de caucho a temperaturas de -40°C con uso de tetracloruro de vanadio preformado (documento EP-A1-818476).

El documento US-A-2.682.531 describe complejos de tetracloruro de circonio-éter y su uso como catalizadores para la polimerización de, entre otros, isoolefinas. En la columna 2, línea 20 y siguientes se resalta que el uso de tetracloruro de circonio solo conduce a resultados insuficientes. El éter preferiblemente empleado es el éter cancerígeno β,β'-dicloroetílico. El éter difenílico también enumerado como ejemplo sólo conduce a complejos difícilmente solubles que sólo muestran una actividad suficiente en dosificación extremadamente alta. El éter dietílico (en la patente mencionado concretamente como el éter posible) conduce a complejos completamente ineficaces.

Objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas pobres en gel de alto peso molecular, especialmente para la preparación de cauchos butílicos con más del 2% de isopreno en el polímero.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas de alto peso molecular en presencia de halogenuros de circonio y/o halogenuros de hafnio, caracterizado porque se polimeriza en presencia de nitrocompuestos orgánicos.

Preferiblemente se utiliza el procedimiento en el caso de isoolefinas con 4 a 16 átomos de carbono y dienos que pueden copolimerizarse con las isoolefinas, dado el caso en presencia de otros monómeros que pueden copolimerizarse con los monómeros. Con especial preferencia se utiliza isobuteno e isopreno, dado el caso en presencia de otros monómeros que pueden copolimerizarse con estos.

El procedimiento se realiza preferiblemente en un disolvente adecuado para la polimerización catiónica, como hidrocarburos halogenados y no halogenados o sus mezclas, especialmente cloroalcanos y mezclas de cloroalcano/alcano, de manera muy especial cloruro de metilo y cloruro de metileno o sus mezclas con alcanos.

Preferiblemente se mezcla el halogenuro de circonio y/o halogenuro de hafnio en ausencia de monómero con el compuesto nitroorgánico.

Los nitrocompuestos orgánicos que se utilizan son generalmente conocidos y en general están disponibles. Los nitrocompuestos preferiblemente usados según la invención se definen mediante la fórmula general (I)



en la que R se selecciona del grupo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o cicloarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.

Por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> se entiende todos los restos alquilo lineales o ramificados conocidos para el experto con 1 a 18 átomos de C, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neo-pentilo, hexilo y los otros homólogos que, por su parte, puede estar sustituidos de nuevo. En este sentido, como sustituyentes se consideran especialmente alquilo, así como cicloalquilo o arilo, como bencilo, trimetilfenilo, etilfenilo. Se prefieren restos alquilo lineales con 1-18 átomos de C, con especial preferencia metilo, etilo y bencilo.

Por arilo  $C_6-C_{24}$  se entiende todos los restos arilo mono o policíclicos conocidos para el experto con 6 a 24 átomos de C, como fenilo, naftilo, antracenilo, fenantrenilo y fluorenilo que, por su parte, pueden estar sustituidos de nuevo. En este sentido, como sustituyentes se consideran especialmente alquilo, así como cicloalquilo o arilo, como tolilo y metilfluorenilo. Se prefiere fenilo.

Por cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  se entiende todos los restos cicloalquilo mono o policíclicos conocidos para el experto con 3 a 18 átomos de C, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y los otros homólogos que, por su parte, puede estar sustituidos de nuevo. En este sentido, como sustituyentes se consideran especialmente alquilo, así como cicloalquilo o arilo, como bencilo, trimetilfenilo, etilfenilo. Se prefieren ciclohexilo y ciclopentilo.

En este sentido, la concentración del nitrocompuesto orgánico en el medio de reacción asciende preferiblemente a en el intervalo de 5 a 15000 ppm, con especial preferencia al intervalo de 50 a 7000 ppm. En este sentido, la relación molar de nitrocompuesto respecto a circonio y/o hafnio está preferiblemente en el intervalo de 100:1, con especial preferencia en el intervalo de 25:1 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 14:1 a 1:1.

La polimerización de los monómeros tiene lugar generalmente de manera catiónica a temperaturas en el intervalo de  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  y presiones en el intervalo de 10 a 400 kPa.

Halogenuros de circonio y/o halogenuros de hafnio adecuados son, por ejemplo, dicloruro de circonio, tricloruro de circonio, tetracloruro de circonio, oxidicloruro de circonio, tetrafluoruro de circonio, tetrabromuro de circonio y tetrayoduro de circonio, dicloruro de hafnio, tricloruro de hafnio, oxidicloruro de hafnio, tetrafluoruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio y tetrayoduro de hafnio y tetracloruro de hafnio. Generalmente no son adecuados halogenuros de circonio y/o de hafnio con sustituyentes estéricamente exigentes, como por ejemplo dicloruro de circonoceno o dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio. Preferiblemente se utiliza tetracloruro de circonio. Éste puede utilizarse ventajosamente en forma de una disolución en un alcano o cloroalcano libre de agua y oxígeno o una mezcla de ambos con una concentración de circonio inferior al 4% en peso. Puede ser ventajoso almacenar (envejecer) la disolución de Zr a temperatura ambiente o inferior durante algunos minutos hasta 1000 horas antes de utilizarla. Puede ser ventajoso realizar este envejecimiento con acción de la luz.

Además, puede ser ventajoso utilizar mezclas del sistema catalizador según la invención con catalizadores tradicionales, como  $\text{AlCl}_3$  y sistemas catalizadores que pueden prepararse a partir de  $\text{AlCl}_3$ , cloruro de dietilaluminio, cloruro de etilaluminio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tetracloruro de vanadio o metilalumoxano, especialmente  $\text{AlCl}_3$  y sistemas catalizadores que pueden prepararse a partir de  $\text{AlCl}_3$ . Esta combinación representa otro objeto de la invención.

En la preparación de mezclas de este tipo, la relación molar ácido de Lewis:circonio y/o hafnio puede estar en el intervalo de 99:1 a 1:99, preferiblemente en el intervalo de 99:1 a 1:1, con especial preferencia en el intervalo de 20:1 a 5:1.

La relación molar de nitrocompuesto respecto a circonio y/o hafnio está en el caso de mezclas de este tipo preferiblemente en el intervalo de 1000:1, con especial preferencia en el intervalo de 250:1 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 100:1 a 1:1.

Puede ser ventajoso añadir al sistema catalizador pequeñas cantidades de agua, alcoholes, de un halogenuro de alquilo o halogenuro de hidrógeno.

La polimerización puede realizarse tanto en forma de proceder continua como discontinua. En la forma de proceder continua, el procedimiento se realiza preferiblemente con las tres siguientes corrientes de entrada:

Disolvente/diluyente + isoolefina (preferiblemente isobuteno)

Dieno (preferiblemente isopreno)

Halogenuro de circonio y/o halogenuro de hafnio (preferiblemente  $\text{ZrCl}_4$  en disolvente) + nitrocompuesto orgánico

En una forma de proceder discontinua, el procedimiento puede realizarse, por ejemplo, del siguiente modo:

El reactor previamente refrigerado a la temperatura de reacción se alimenta con el disolvente o diluyente y los monómeros. A continuación se bombea el iniciador junto con el nitrocompuesto en forma de una disolución diluida de manera que pueda evacuarse sin problemas el calor de polimerización. El transcurso de la reacción puede seguirse mediante la producción de calor.

Todas las operaciones se realizan con gas protector. Después del fin de la polimerización se interrumpe con un antioxidante fenólico, como por ejemplo 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), disuelto en etanol.

Mediante el procedimiento según la invención pueden prepararse copolímeros de isoolefinas de alto peso molecular. Los dobles enlaces se determinan mediante la cantidad de dieno incorporado. Los pesos moleculares ( $M_v$ )

alcanzan (dependiendo del contenido de isopreno y la temperatura de reacción) normalmente de 300 - 1200 kg/mol, los polímeros tienen un contenido de gel muy bajo.

Además, una gran ventaja del procedimiento según la invención es la clara reducción del denominado “ensuciamiento”. Por ensuciamiento entiende el experto la formación de deposiciones de polímeros en las paredes del reactor, así como dentro del intercambiador de calor. Mediante estas deposiciones se dificulta la evacuación del calor de reacción formado y finalmente se entorpece hasta tal punto que el reactor debe limpiarse después de pocos días para garantizar un debido funcionamiento.

Los polímeros que pueden obtenerse son excelentemente adecuados para la preparación de cuerpos moldeados de todo tipo, especialmente constituyentes de neumáticos, de una manera especial las denominadas cámaras interiores, así como los denominados artículos de goma industriales, como tapones, elementos amortiguadores, perfiles, láminas, recubrimientos. Para esto, los polímeros se utilizan puros o en mezcla con otros cauchos como BR, HNBR, NBR, SBR, EPDM o cauchos fluorados.

Para ilustrar la presente invención se citan los siguientes ejemplos:

### Ejemplos

#### Detalles experimentales

Los contenidos de gel se determinaron en tolueno después de un tiempo de disolución de 24 horas a 30°C con una concentración de muestra de 12,5 g/l. La separación de las proporciones insolubles se llevó a cabo mediante ultracentrifugación (1 hora a 20000 rpm y 25°C). Las muestras con alto contenido de gel se examinaron en o-diclorobenceno a 140°C.

La viscosidad de disolución  $\eta$  de las proporciones solubles se determinó en tolueno a 30°C mediante viscosimetría capilar de Ubbelohde.

El peso molecular  $M_v$  calculado de la viscosidad límite se determinó según la siguiente fórmula:  $\ln(M_v) = 12,48 + 1,565 * \ln \eta$ .

El valor de Mooney se determinó a 125°C después de una duración de la medición de 8 minutos.

Como gas protector se usó argón de calidad 4,8 (Linde).

La incorporación de monómeros y el “punto de ramificación”<sup>1</sup> se determinaron mediante resonancia protónica de campo intenso.

El isobuteno utilizado en las polimerizaciones (empresa Gerling+Holz, Alemania, calidad 2,8) se condujo a secado por una columna rellena con sodio sobre óxido de aluminio (contenido del 10%).

El isopreno usado (empresa Acros, 99%) se filtró con argón para eliminar el estabilizante por una columna con óxido de aluminio secado, se destiló en atmósfera de argón sobre hidruro de calcio y en esta forma se utilizó para la polimerización. El contenido de agua ascendió a 25 ppm.

El cloruro de metilo usado (empresa Linde, calidad 2,8) se condujo para purificación por una columna con carbón activo y otra columna con Sicapent y en esta forma se utilizó.

El cloruro de metileno (empresa Merck, calidad: para análisis ACS, ISO) se destiló para secado en atmósfera de argón sobre pentóxido de fósforo.

El nitrometano (empresa Aldrich, 96%) se agitó en primer lugar 2 horas con pentóxido de fósforo, conduciéndose una corriente de argón constante a través la mezcla. A continuación se destiló a vacío a aproximadamente 20 mbar.

El tetracloruro de circonio usado ( $\geq 98\%$ ) se obtuvo de la empresa Fluka.

El tricloruro de aluminio usado (98,5%) se obtuvo de la empresa Janssen Chimica.

Para interrumpir las polimerizaciones se usó una disolución enfriada de 2 g de Irganox 1010 (Ciba) en 250 ml de etanol.

<sup>1</sup> J.L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross: Macromolecules (1995) 28, 3290.

## ES 2 267 823 T3

### Ejemplo 1

#### Preparación del iniciador

5 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 14,56 g (62,5 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 500 ml de cloruro de metileno y 44,3 ml (49,9 g) de nitrometano (relación Zr/nitrometano 1:13).

Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 24 horas. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad, supuestamente dióxido de circonio) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz.

La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

15 En el transcurso de varios días se observa una coloración de la disolución hacia amarilla → naranja, evidentemente mediante descomposición del iniciador. Todavía puede tolerarse un ligero color amarillo, una disolución coloreada de naranja pierde una gran parte de su efecto.

### Ejemplo 2

20 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -80°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 52 g (0,93 mol) de isobuteno (concentración del 6,91% en peso).

Después de la adición de 1,6 g (0,02 mol, 2,35 ml) de isopreno (2,47% en mol) se dosificaron 3 ml de disolución de iniciador del ejemplo 1 en el plazo de 5 minutos. La violenta reacción se interrumpió después de 5 minutos. Se obtuvo una suspensión finamente dividida de aspecto lechoso sin formación de torta y sin ensuciamiento.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

30 Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

35	Rendimiento	22,5 g (42%)
	Índice de Staudinger	1,096 dl/g
	Peso molecular Mv	303,6 kg/mol
40	Mn	185,1 kg/mol
	Mw	436,5 kg/mol
45	Contenido de gel	0,7%
	Incorporación de isopreno	2,2%

50 La figura 1 muestra el resultado de la investigación por GPC del ejemplo 2.

### Ejemplo 3

55 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 25 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 1 en el plazo de 30 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso, no apareció ensuciamiento. La débil reacción se interrumpió después de 30 minutos.

60 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

65

## ES 2 267 823 T3

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 2.

TABLA 2

5	Rendimiento	42,1 g (33,7%)
	Índice de Staudinger	1,74 dl/g
10	Contenido de gel	0,6%
	Peso molecular Mv	625,8 kg/mol
	Mn	386,2 kg/mol
15	Mw	830,1 kg/mol
	Incorporación de isopreno	1,9%
20	Valor de Mooney	81,5

### Ejemplo 4

25 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 300 g (5,35 mol) de isobuteno (concentración del 30% en peso). Después de la adición de 27,4 g (0,4 mol, 40,23 ml) de isopreno (7% en mol) se dosificaron 7 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 1 en el plazo de 10 minutos. La violenta reacción se interrumpió después de 5 minutos.

30 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 3.

TABLA 3

35	Rendimiento	12,1 g (3,7%)
	Índice de Staudinger	2,337 dl/g
40	Peso molecular Mv	993 kg/mol
	Mn	448,8 kg/mol
45	Mw	1070 kg/mol
	Contenido de gel	1,5%
50	Incorporación de isopreno	3,5%

### Ejemplo 5

55 (Ejemplo comparativo según el documento US-A-2.682.531: Preparación del iniciador)

Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 14,56 g (62,5 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 1000 ml de cloruro de metileno y 10,5 ml (11,3 g) de éter difenílico (relación Zr/éter difenílico 1:1).

60 Esta mezcla se agitó 6 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 22 días. Los constituyentes todavía no disueltos se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución de color rojo vivo sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

65

## ES 2 267 823 T3

### Ejemplo 6

(Ejemplo comparativo según el documento US-A-2.682.531: Polimerización)

- 5 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 230 g (4,10 mol) de isobuteno (concentración del 26,4% en peso). Después de la adición de 21 g (0,31 mol, 30,84 ml) de isopreno (7% en mol) se dosificaron 150 ml de disolución de iniciador (ejemplo 5) en el plazo de 45 minutos. La reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.
- 10 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 4.

15 TABLA 4

	Rendimiento	125,8 g (50,12%)
20	Índice de Staudinger	0,919 dl/g
	Peso molecular Mv	230,4 kg/mol
	Mn	54,9 kg/mol
25	Mw	370,6 kg/mol
	Contenido de gel	29%
30	Valor de Mooney	44,3

- Los resultados de los análisis del producto sólo muestran, a pesar del buen valor de Mooney, un bajo peso molecular y una proporción de gel demasiado alta para la mayoría de las aplicaciones de cauchos. El ejemplo 4 según la invención, que se realizó en condiciones comparables, condujo a un producto claramente mejor.

*Preparación de otros sistemas iniciadores usando diferentes nitrocompuestos*

### Ejemplo 7

40 *Preparación de un iniciador usando 2-nitropropano*

- Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 11,4 g (48,9 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 390 ml de cloruro de metileno y 95 ml (94,24 g) de 2-nitropropano (relación Zr/nitrocompuesto 1:21,6).

- Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 5 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### Ejemplo 8

*Preparación de un iniciador usando 1-nitropropano*

- 55 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 0,7 g (3 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 24 ml de cloruro de metileno y 3,5 ml (3,47 g) de 1-nitropropano (relación Zr/nitrocompuesto 1:13).

- Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 2 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### Ejemplo 9

*Preparación de un iniciador usando nitroetano*

- 65 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 1,9 g (8,15 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 65 ml de cloruro de metileno y 7,8 ml (8,15 g) de nitroetano (relación Zr/nitrocompuesto 1:13,3).

## ES 2 267 823 T3

Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 4 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### 5 Ejemplo 10

#### *Preparación de un iniciador usando nitrobenzeno*

10 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 9,7 g (41,6 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 330 ml de cloruro de metileno y 60 ml (71,76 g) de nitrobenzeno (relación Zr/nitrocompuesto 1:14).

15 Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 1 día. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

#### *Uso de los sistemas iniciadores del ejemplo 7-10*

### 20 Ejemplo 11

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 25 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 7 en el plazo de 30 minutos. La débil reacción se interrumpió después de 30 minutos.

25 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 5.

30

TABLA 5

35	Rendimiento	1,1 g (0,9%)
	Índice de Staudinger	0,682 dl/g
	Contenido de gel	1,1%
40	Peso molecular Mv	144,5 kg/mol
	Mn	82,6 kg/mol
45	Mw	198,3 kg/mol

Los resultados de los análisis muestran que el 2-nitropropano como compuesto ramificado posee propiedades claramente peores que los nitroalquilos lineales.

### 50 Ejemplo 12

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 5 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 8 en el plazo de 5 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

60 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

65



## ES 2 267 823 T3

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 6.

TABLA 6

5	Rendimiento	4,1 g (3,3%)
	Índice de Staudinger	2,2 dl/g
10	Contenido de gel	0,9%
	Peso molecular Mv	903,4 kg/mol
	Mn	610,2 kg/mol
15	Mw	1294 kg/mol

### Ejemplo 13

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 6 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 9 en el plazo de 10 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 7.

TABLA 7

35	Rendimiento	6,4 g (5,1%)
	Índice de Staudinger	1,451 dl/g
40	Contenido de gel	0,8%
	Peso molecular Mv	471 kg/mol
45	Mn	304,1 kg/mol
	Mw	627,9 kg/mol

### Ejemplo 14

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 25 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 10 en el plazo de 30 minutos. La débil reacción se interrumpió después de 30 minutos.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

## ES 2 267 823 T3

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 8.

TABLA 8

Rendimiento	2,3 g (0,9%)
Índice de Staudinger	1,721 dl/g
Contenido de gel	1,2%
Peso molecular Mv	615,2 kg/mol
Mn	363,9 kg/mol
Mw	877,7 kg/mol

### Ejemplo 15

#### *Dependencia de la temperatura de los pesos moleculares*

##### *Prescripción general*

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -70°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 52 g (0,93 mol) de isobuteno (concentración del 6,9% en peso). Después de la adición de 1,6 g (0,02 mol, 2,4 ml) de isopreno (2,47% en mol), la mezcla básica se llevó hasta la temperatura de reacción deseada mediante calentamiento o enfriamiento y se dosificó la disolución de iniciador según el ejemplo 1. La reacción en general muy violenta se interrumpió tan pronto como dejó de ser posible el control de la temperatura.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los detalles de los experimentos individuales se representan en la siguiente tabla 9.

TABLA 9

Nº de serie	Temperatura de reacción (°C)	Índice de Staudinger (dl/g)	T (K)	1/T* 1000	Mv (g/mol)	ml de disolución de iniciador	Duración de la reacción (min)	Rendimiento (g)
a	-95	1,925	178,16	5,6129322	733042,632	5	1	6,8
b	-85	1,924	188,16	5,31462585	732446,765	5	1	12,3
c	-80	1,096	193,16	5,17705529	303597,822	3	5	22,5
d	-70	0,693	203,16	4,92222879	148163,984	9	15	25,2
e	-60	0,348	213,16	4,69131169	50415,7986	4	10	23
f	-50	0,308	223,16	4,4810898	41646,3558	4	10	26,4
g	-40	0,219	233,16	4,28890033	24422,5031	7	10	36,4

En la figura 2 se representa la dependencia del peso molecular de la temperatura.

## Ejemplo 16

*Variación de la cantidad de isopreno*5 *Prescripción general*

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -80°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 52 g (0,93 mol) de isobuteno (concentración del 6,9% en peso). Después de la adición de cantidades variables de isopreno se dosificó la disolución de iniciador según el ejemplo 1. La reacción en general muy violenta se interrumpió tan pronto como dejó de ser posible el control de la temperatura.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

15 Los detalles de los experimentos individuales se representan en la siguiente tabla 10.

TABLA 10

Nº de serie	Isopreno (g)	Isopreno (%) en mol	Disolución de iniciador (ml)	Rendimiento (g)	Índice de Staudinger (dl/g)	Proporción de gel (% en peso)	Mv (g/mol)	Incorporación total de isopreno, % en mol	Incorporación de 1,4-isopreno, % en mol
a	0	0,000	3	7,6	3,348	1	1.742.948	0	
b	1	1,559	4	10,2	1,488	0,9	489.913	0,8	0,7
c	1,16	1,804	6	18,1	1,553	0,8	523.816	0,9	0,83
d	1,3	2,018	5	11,2	1,519	0,8	505.980	1	0,91
e	4	5,959	7	20,3	0,98	0,4	254.838	2,9	2,42
f	7	9,981	14	25,6	0,914	0,7	228.495	6	5,01
g	15,8	20,018	11	12,0	0,968	1,2	249.971	11,2	9,31

Como se deduce de esta tabla, con el sistema iniciador según la invención pueden prepararse a -80°C copolímeros de isobuteno e isopreno casi libres de gel con un contenido de isopreno de más del 10%.

*Combinaciones de tetracloruro de circonio con ácidos de Lewis*

## Ejemplo 17

50 *AlCl<sub>3</sub>/ZrCl<sub>4</sub> 9:1*

Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 1,2 g (5,1 mmol) de tetracloruro de circonio y 6,2 g (46,5 mmol) de tricloruro de aluminio en atmósfera de argón. Se añadieron 410 ml de cloruro de metileno y 23 ml (25,9 g) de nitrometano (relación Zr/nitrocompuesto 1:82,5).

Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 5 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

## 60 Ejemplo 18

*AlCl<sub>3</sub>/ZrCl<sub>4</sub> 19:1*

Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 0,7 g (3,0 mmol) de tetracloruro de circonio y 7,6 g (57,0 mmol) de tricloruro de aluminio en atmósfera de argón. Se añadieron 480 ml de cloruro de metileno y 3 ml (3,38 g) de nitrometano (relación Zr/nitrocompuesto 1:18,4).

## ES 2 267 823 T3

Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 2 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### 5 Ejemplo 19

*TiCl<sub>4</sub>/ZrCl<sub>4</sub> 9:1*

10 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 1,4 g (6,0 mmol) de tetracloruro de circonio y 10,207 g (53,8 mmol) de tetracloruro de titanio en atmósfera de argón. Se añadieron 480 ml de cloruro de metileno y 7 ml (7,89 g) de nitrometano (relación Zr/nitrocompuesto 1:21,5).

15 Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 4 días. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### Ejemplo 20

20 *AlCl<sub>3</sub>/ZrCl<sub>4</sub> 9:1 con activación mediante HCl*

Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 12,2 g (52,4 mmol) de tetracloruro de circonio en atmósfera de argón. Se añadieron 420 ml de cloruro de metileno y 35 ml (39,4 g) de nitrometano (relación Zr/nitrocompuesto 1:12,3).

25 Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 1 día. A continuación se condujo durante 10 minutos por la disolución una corriente de HCl diluido. Con ello, la disolución se tiñó de amarillo. Después de la deposición de los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad), la disolución sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

30 *Uso de sistemas iniciadores del ejemplo 17 a 20*

### Ejemplo 21

35 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 25 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 17 en el plazo de 30 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La débil reacción se interrumpió después de 30 minutos.

40 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 11.

45 TABLA 11

	Rendimiento	7,5 g (6%)
50	Índice de Staudinger	1,334 dl/g
	Contenido de gel	1,8%
	Peso molecular Mv	412,9 kg/mol
55	Mn	279,3 kg/mol
	Mw	563,4 kg/mol

### 60 Ejemplo 22

65 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 15 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 18 en el plazo de 20 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

## ES 2 267 823 T3

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 12.

TABLA 12

Rendimiento	20,7 g (16,5%)
Índice de Staudinger	1,489 dl/g
Contenido de gel	0,5%
Peso molecular Mv	607,7 kg/mol
Mn	336,4 kg/mol
Mw	685,1 kg/mol

### Ejemplo 23

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 66 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 19 en el plazo de 70 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 13.

TABLA 13

Rendimiento	49,1 g (39,3%)
Índice de Staudinger	1,46 dl/g
Contenido de gel	0,4%
Peso molecular Mv	475,6 kg/mol
Valor de Mooney	76

### Ejemplo 24

En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 6 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 20 en el plazo de 5 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

## ES 2 267 823 T3

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 14.

TABLA 14

5	Rendimiento	12,2 g (9,8%)
	Índice de Staudinger	2,079 dl/g
10	Contenido de gel	0,2%
	Peso molecular Mv	826,9 kg/mol

### 15 Ejemplo 25

#### *Tetracloruro de hafnio/nitrometano*

20 Se dispusieron en un matraz redondo de 2 bocas 17,9 g (55,9 mmol) de tetracloruro de hafnio en atmósfera de argón. Se añadieron 450 ml de cloruro de metileno y 32 ml (36,1 g) de nitrometano (relación Hf/nitrocompuesto 1:10,6).

25 Esta mezcla se agitó 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se dejó reposar 1 día. Los constituyentes todavía no disueltos (pequeña cantidad) se depositaron durante este tiempo en el fondo del matraz. La disolución incolora sobrenadante se usó para iniciar la polimerización.

### Ejemplo 26

30 En un matraz de 4 bocas de 2 l se condensaron en atmósfera de argón a una temperatura de -95°C 700 g (679,2 ml) de cloruro de metilo y 120 g (2,14 mol) de isobuteno (concentración del 15% en peso). Después de la adición de 4,98 g (0,07 mol, 7,3 ml) de isopreno (3,3% en mol) se dosificaron 11 ml de disolución de iniciador según el ejemplo 25 en el plazo de 15 minutos. Se obtuvo una suspensión de aspecto lechoso con flóculos aislados, no apareció ensuciamiento. La violenta reacción se interrumpió inmediatamente después de finalizar la adición.

35 El polímero formado se precipitó mediante adición de 2500 ml de acetona, se secó previamente mediante prensado en el rodillo de laboratorio y a continuación se secó durante toda la noche a vacío a 50°C.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 15.

TABLA 15

45	Rendimiento	21 g (16,8%)
	Índice de Staudinger	2,427 dl/g
	Contenido de gel	0,4%
50	Peso molecular Mv	1053 kg/mol

La figura 1 representa la distribución de pesos moleculares del ejemplo 2.

55 La figura 2 representa Mv como función de la temperatura, los parámetros de la curva son  $y = 2E-05 \times 14,133$ ,  $R^2=0,9559$ .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de isoolefinas en presencia de halogenuros de circonio y/o halogenuros de hafnio, **caracterizado** porque se polimeriza en presencia de nitrocompuestos orgánicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el nitrocompuesto orgánico corresponde a la fórmula general (I)



en la que R se selecciona del grupo de alquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  o cicloarilo  $C_6-C_{24}$ .

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizado** porque la concentración del nitrocompuesto orgánico en el medio de reacción está en el intervalo de 5 a 15000 ppm.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque como halogenuro de circonio se utiliza  $ZrCl_4$  y como halogenuro de hafnio  $HfCl_4$ .

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque se copolimeriza isobuteno con isopreno y, dado el caso, otros monómeros.

6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque adicionalmente se utiliza  $AlCl_3$  o un sistema catalizador que puede prepararse a partir de  $AlCl_3$ .

7. Mezcla de halogenuro de circonio y/o halogenuro de hafnio y nitrocompuesto orgánico de fórmula general (I)



en la que R se selecciona del grupo de alquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  o cicloarilo  $C_6-C_{24}$ .

8. Uso de la mezcla según la reivindicación 7 como catalizador.





