

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 820**

51 Int. Cl.:
C08F 210/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07114191 .5**
96 Fecha de presentación: **10.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1892254**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Copolimerización de una isoolefina con un comonomero halogenado**

30 Prioridad:
23.08.2006 US 839454 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2012

73 Titular/es:
Lanxess Inc.
Sarnia, Ontario N7T 7M2 , CA

72 Inventor/es:
Puskas, Judit E.

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 820 T3

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

Copolimerización de una isoolefina con un comonomero halogenado.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la copolimerización directa de una isoolefina con un comonomero halogenado. Más particularmente, la invención se refiere a la formación de copolímeros bromados mediante copolimerización directa de monómeros isoolefínicos con monómeros de 4-bromo-3-metil-1-buteno.

Antecedentes

10 El poli(isobutileno-co-isopreno), o IIR, es un elastómero sintético conocido habitualmente como caucho de butilo que se ha preparado desde los años 40 del siglo XX mediante la copolimerización catiónica aleatoria de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (1-2% en moles). Como resultado de su estructura molecular, el IIR posee una superior impermeabilidad al aire, un alto módulo de pérdida, estabilidad oxidativa y una resistencia a la fatiga ampliada.

15 La primera aplicación importante del IIR fue en cámaras internas de neumáticos. A pesar de los bajos niveles de insaturación de la cadena principal (aprox. 0,8-1,8% en moles), el IIR posee una suficiente actividad de vulcanización para aplicación a la cámara interna. Con la evolución del recubrimiento interno de los neumáticos, se volvió necesario potenciar la reactividad de curado del IIR a los niveles encontrados típicamente para elastómeros basados en dieno convencionales tales como caucho de butadieno (BR) o caucho de estireno-butadieno (SBR). Con este fin, se desarrollaron clases halogenadas de caucho de butilo.

20 Los cauchos de halobutilo se preparan mediante posthalogenación de caucho de butilo disuelto en una solución orgánica. Por ejemplo, el tratamiento de soluciones de IIR disuelto en hexano con cloro o bromo elemental da como resultado la formación de caucho de clorobutilo (CIIR) y bromobutilo (BIIR). Estos cauchos de halobutilo están marcados por la presencia de haluros alílicos reactivos a lo largo de la cadena polimérica principal. La reactividad potenciada de estos restos (véase la insaturación elastomérica tradicional) eleva la reactividad de curado de CIIR y BIIR a niveles comparables con los poseídos por materiales tales como BR y SBR. Esto permite niveles aceptables de adhesión, por ejemplo, entre una formulación de revestimiento interno de neumático basada en BIIR y un compuesto estructural basado en BR. No es sorprendente que la polarizabilidad potenciada del Br en comparación con el Cl dé como resultado que el BIIR sea mucho más reactivo que el CIIR. Como tal, el BIIR es la clase de caucho de halobutilo más significativa comercialmente.

30 Este proceso convencional de producción de caucho de halobutilo tiene una serie de problemas. En primer lugar, debe producirse el caucho de butilo, típicamente a temperaturas de -70 a -100°C, separarse entonces del diluyente de polimerización (típicamente cloruro de metilo), secarse y redisolverse entonces en una solución de hexano para tratamiento con cloro o bromo elemental a temperaturas de 40 a 65°C. Hay costes de energía y disolvente significativos asociados a este proceso multietapa. Además, el proceso de halogenación implica una etapa de inactivación acuosa que genera un volumen significativo de ácido que requiere neutralización antes de desechar. El proceso convencional es costoso e implica múltiples etapas; para simplificar el proceso, sería deseable producir un caucho de butilo halogenado directamente durante la polimerización en un proceso de una etapa mediante la copolimerización de una isoolefina con un comonomero halogenado.

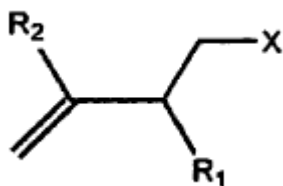
40 Ha habido intentos previos de copolimerizar isoolefinas con comonomeros halogenados. En particular, se ha intentado la copolimerización con comonomeros bromados usando p-bromoestireno (Z.A. Sadykhov, F.M. Aliev, *Azerb. Khim. Zh.* 1970, 3, 96) y 2-bromo-2-metil-1,3-butadieno (documento EP 0.609.737). Todos estos intentos han tenido un éxito comercial limitado. Sin embargo, no ha habido reseñas en la bibliografía sobre la copolimerización de isobutileno (IB) con 4-bromo-3-metil-1-buteno (BMB), y por lo tanto este comonomero particular continúa sin investigar.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de copolímeros de isoolefinas con comonomeros halogenados, particularmente comonomeros bromados, y de procesos simplificados para producir esos copolímeros.

Sumario de la invención

45 La invención comprende una isoolefina copolimerizada con un comonomero halogenado. Preferiblemente, la invención comprende monómeros halogenados que, cuando se copolimerizan con el monómero isoolefínico, proporcionan un bromo primario no vinílico y no alílico con un carbono terciario adyacente. Cuando se retira el halógeno, el carbocatión primario se transpone preferiblemente hasta un carbocatión terciario que posteriormente interviene en una sustitución nucleofílica o puede experimentar eliminación, formando así dobles enlaces. De esta manera, puede producirse un copolímero de la isoolefina con el comonomero halogenado con alta conversión y selectividad, proporcionando un copolímero halogenado útil en un proceso de una etapa.

Según la presente invención, se proporciona un polímero que comprende: unidades repetidas derivadas de al menos un monómero isoolefínico y unidades repetidas derivadas de un comonomero halogenado de fórmula:



en la que

R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

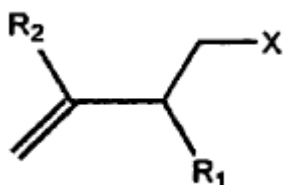
R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

5 X es bromo o cloro.

El comonómero halogenado puede comprender, por ejemplo, 4-bromo-3-metil-1-buteno.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo curado preparado a partir de un polímero como se describe anteriormente.

10 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de un polímero que comprende: proporcionar una mezcla de un monómero isolefínico y un comonómero halogenado de fórmula:



en la que

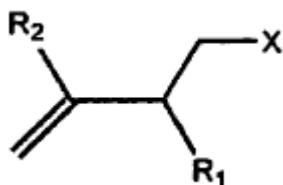
R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

15 X es bromo o cloro,

disuelta en un diluyente de polimerización; añadir un iniciador cationogénico de manera semicontinua a la mezcla y hacer reaccionar los monómeros formando el polímero.

20 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de un polímero que comprende: proporcionar una solución de un iniciador cationogénico a un disolvente de catalizador; añadir una mezcla de monómero isolefínico y comonómero halogenado de fórmula:



en la que,

R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

25 X es bromo o cloro,

disuelta en un diluyente de polimerización de manera semicontinua a la solución y hacer reaccionar los monómeros formando el polímero.

Se describirán rasgos adicionales de la invención en la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

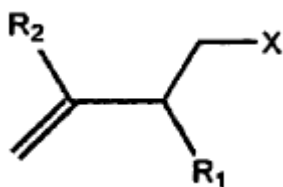
Habiendo resumido la invención, se describirán ahora las realizaciones preferidas de la misma con referencia a las figuras adjuntas, en que:

- la Fig. 1 muestra las señales de SEC de los copolímeros **(1)-(4)**;
- 5 la Fig. 2 muestra el espectro de RMN-¹H a 500 MHz del copolímero **(4)**;
- la Fig. 3 muestra una ampliación del área alifática del espectro de RMN-¹H a 500 MHz del copolímero **(4)** proporcionado en la Fig. 2;
- la Fig. 4 muestra una ampliación del área olefínica del espectro de RMN-¹H a 500 MHz del copolímero **(4)** proporcionado en la Fig. 2;
- 10 la Fig. 5 muestra el espectro de RMN-¹H a 500 MHz del copolímero **(14)**;
- la Fig. 6 muestra una ampliación del área olefínica del espectro de RMN-¹H a 500 MHz del copolímero **(14)** proporcionado en la Fig. 5.
- la Fig. 7 muestra las posibles reacciones de eliminación del copolímero bromado y la posterior vulcanización posible con un curado con azufre o con un curado con ZnO;
- 15 la Fig. 8 muestra las diferentes rutas de incorporación del monómero bromado;
- la Fig. 9 muestra las estructuras alílicas derivadas de la 1,2-incorporación de BMB, y
- la Fig. 10 muestra las estructuras de las señales olefínicas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 20 El copolímero no está limitado a una isoolefina específica. Sin embargo, se prefieren las isoolefinas en el intervalo de 4 a 16 átomos de carbono, en particular de 4-7 átomos de carbono tales como isobuteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y mezclas de los mismos. El más preferido es el isobuteno.

Son comonómeros halogenados adecuados aquellos que, cuando se copolimerizan con el monómero isoolefínico, proporcionan un bromo o cloro no vinílico y no alílico con un carbono terciario adyacente. Por lo tanto, el comonómero halogenado es de fórmula:



25

en la que

R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

X es bromo o cloro.

- 30 Aún más preferiblemente, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₄ y R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄. Más preferiblemente incluso, R₁ es metilo o etilo y R₂ es hidrógeno. Lo más preferiblemente, el comonómero halogenado es 4-bromo-3-metil-1-buteno.

- 35 La relación molar de monómero isoolefínico a comonómero halogenado puede ser de 10 a 100. El comonómero halogenado puede proporcionarse a una relación en peso porcentual con la isoolefina de 0,02 a 0,3, preferiblemente de 0,03 a 0,30, más preferiblemente de 0,05 a 0,20, todavía más preferiblemente de 0,10 a 0,20.

- 40 El copolímero puede comprender al menos un 0,15% en moles de unidades halogenadas derivadas del comonómero halogenado, por ejemplo unidades bromadas. Preferiblemente, el copolímero comprende al menos un 0,4% en moles, más preferiblemente al menos un 1,0% en moles, todavía más preferiblemente al menos un 1,5% en moles, aún más preferiblemente al menos un 2,0% en moles, más preferiblemente incluso al menos un 2,5% en moles, todavía aún más preferiblemente al menos un 3,0% en moles, todavía incluso más preferiblemente al menos un 4,0% en moles, lo más preferiblemente de 2 a 5% en moles de unidades halogenadas derivadas del comonómero halogenado.

El peso molecular M_n del copolímero es preferiblemente de 90 a 500 kg/mol, preferiblemente de 150 a 500 kg/mol, más preferiblemente de 200-400 kg/mol.

5 El copolímero se prepara disolviendo los comonómeros en un diluyente de polimerización adecuado. El diluyente de polimerización puede comprender cloruro de metilo, cloroformo o hexano, o cualquier otro disolvente o mezcla de disolventes conocido por los especialistas en la materia. Preferiblemente, el diluyente de polimerización comprende cloruro de metilo.

10 Un iniciador cationogénico según la presente invención puede comprender un catalizador de Friedel-Crafts capaz de iniciar la polimerización catiónica en combinación con un activador, como es conocido en la materia. El iniciador cationogénico es preferiblemente soluble en el diluyente de polimerización y puede proporcionarse como tal o disuelto en un disolvente de catalizador. En este caso, el disolvente de catalizador y el diluyente de polimerización son preferiblemente miscibles entre sí. El disolvente de catalizador puede comprender cloruro de metilo, cloroformo o hexano. En una realización preferida, el disolvente de catalizador es el mismo que el diluyente de polimerización. Es un ejemplo preferido de un iniciador cationogénico adecuado disuelto en un disolvente de catalizador una solución de cloruro de aluminio ($AlCl_3$) en cloruro de metilo. El iniciador cationogénico puede activarse por una fuente de protones adecuada tal como agua o ácido clorhídrico (HCl).

20 En un proceso continuo, la solución de catalizador puede añadirse a los comonómeros de forma semicontinua a intervalos periódicos. Los ejemplos de procedimientos de adición semicontinua de catalizador incluyen la adición gota a gota. Se entenderá por los especialistas en la materia que el término "gota a gota" no tiene que referirse necesariamente a los volúmenes relativos empleados y que, tras el aumento de escala, una "gota" de solución de catalizador puede ser insuficiente para causar la reacción. Por lo tanto, el término pretende implicar una adición semicontinua, preferiblemente de un volumen constante de catalizador, a intervalos periódicos.

El proceso continuo puede emplear la "adición inversa", en la que se añade la solución de reactantes comonoméricos a una solución de catalizador proporcionada en el volumen del reactor en las condiciones de reacción deseadas. Los reactantes pueden añadirse a la solución de catalizador de forma semicontinua o gota a gota.

25 Preferiblemente, el rendimiento del copolímero es de al menos un 12%, más preferiblemente al menos un 20%, todavía más preferiblemente al menos un 40%, más preferiblemente incluso al menos un 50%, aún más preferiblemente al menos un 60%, todavía incluso más preferiblemente al menos un 70%, todavía aún más preferiblemente al menos un 80%.

30 Para aumentar el contenido de halógeno del copolímero, pueden efectuarse operaciones de halogenación convencionales posteriores. Los halógenos usados en estas operaciones de posthalogenación pueden incluir bromo o cloro. De esta manera, puede obtenerse el contenido de halógeno deseado en el copolímero.

En una realización de la invención, el polímero se prepara mediante la 1,2-inserción del comonómero halogenado en la isolefina.

35 Mediante la 1,2-inserción de BMB en una copolimerización con isobutileno (IB), se proporciona un bromo primario no vinílico y no alílico con un carbono terciario como vecino (véase la Fig. 7). Tras la retirada del grupo bromo, se forma un carbocatión primario que es conocido por transponerse hasta un carbocatión terciario. Este carbocatión puede participar en una reacción de sustitución nucleofílica o puede experimentar eliminación, formando dobles enlaces como se muestra en la Fig. 7.

40 En condiciones adecuadas, estas reacciones conducen a la reticulación o curado del copolímero. El curado puede ocurrir mediante el bromo primario (curado con ZnO) o mediante los dobles enlaces (curado con azufre). El copolímero puede comprender componentes de un sistema de curado de óxido de cinc (ZnO) o un sistema de curado de azufre. El copolímero curado puede usarse en la formación de artículos conformados para una variedad de aplicaciones, particularmente en aplicaciones en que se emplea normalmente el caucho de butilo halogenado, tal como en formulaciones de recubrimiento interno de neumáticos.

45 La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Parte experimental

Materiales

Síntesis de 4-bromo-3-metil-1-buteno

50 Se añadieron en atmósfera de nitrógeno 285 mg (1,50 mmol) de CuI a 285 ml de dietiléter y se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Se añadieron a esta solución 32 g (149,6 mmol) de 1,4-dibromo-2-buteno. Después de una agitación adicional de 30 min a temperatura ambiente, se enfrió la mezcla de reacción a $-10^\circ C$ y se añadieron 100 ml (300 mmol) de MeMgI (3,0 M en dietiléter) mediante un embudo de adición durante 2 horas. Se dejó calentar entonces la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante otras 20 horas. Al final de este periodo, se usó hielo para reaccionar con el MeMgI en exceso y se extrajo el producto varias veces con dietiléter. Se secaron los

extractos orgánicos combinados sobre MgSO_4 antes de destilar: 10,2 g (45%) de 4-bromo-3-metil-1-buteno, punto de ebullición: 110-114°C (p.e.: 110-112°C⁵ [5]). Los datos de RMN coinciden con los datos dados en la bibliografía (R.W. Hoffmann *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 11, 1137). Todos los productos químicos usados se adquirieron en Aldrich.

Otros materiales

- 5 El isopreno (IP; Aldrich) se destiló reciente antes del uso. El isobutileno (IB) y cloruro de metilo (MeCl) de Matheson se secaron pasando a través de una columna rellena de BaO y CaCl_2 y se condensaron a la temperatura de reacción. Se usó AlCl_3 de Aldrich según se recibió.

Procedimientos

Polimerización

- 10 Se llevaron a cabo todas las polimerizaciones en una caja con guantes MBraun Lab Master 130 equipada con un baño frío integral en nitrógeno seco a -80°C. Se enfrió el baño frío (hexano) con un refrigerador por inmersión FTS Flexi Cool. Se cargaron matraces de fondo redondo de 500 ml equipados con agitadores de hélice con MeCl, IB, IP o BMB. La polimerización se inició con la adición de la solución de catalizador AlCl_3 , que se preparó por adelantado (0,45 g de AlCl_3 en 50 g de MeCl premezclado a -30°C durante 30 min y enfriado entonces a la temperatura de reacción). Después
- 15 de 5-10 min, se terminaron las polimerizaciones mediante la adición de 30 ml de metanol preenfriado. Se purificaron los polímeros obtenidos redisolviendo en hexano, se precipitaron con metanol y se secaron en una estufa a vacío a +40°C. Se determinaron gravimétricamente las conversiones finales. Se llevó a cabo una polimerización de butilo de control antes de las copolimerizaciones con el monómero bromado. Se cambió la formulación original usada para la polimerización de butilo, reduciendo el contenido de IB de 60 g por 200 g totales a 20 g para evitar la formación de
- 20 distribuciones multimodales en el polímero resultante. La formulación usada fue la siguiente: IB = 20 g, IP = 0,53 g, MeCl = 179,5 g, solución de catalizador AlCl_3 = 2 ml.

Análisis de polímero y comonómero

- 25 Se determinaron los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular del polímero mediante SEC con un sistema Waters equipado con seis columnas Styragel HR (tamaños de poro= 100, 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6 Å) y termostatizado a 35°C, un detector de dispersión de luz láser de 18 ángulos DAWN DSP (Wyatt Technology), un detector Waters 410 DRI termostatizado a 40°C y un detector PDA con fila de fotodiodos Waters 996 ajustado a 254 nm. Se empleó THF recién destilado de CaH_2 como fase móvil y se suministró a 1 ml/min. Se usó el paquete de software ASTRA (Wyatt Technology) para obtener los datos de peso molecular absoluto, con $dn/dc = 0,093$. Se usó el mismo valor para los copolímeros, puesto que se incorpora menos de un 2% en moles del segundo monómero (IP o BMB). Se tomaron los
- 30 espectros de RMN-¹H con RMN Varian a 300 MHz (BMB) y Bruker a 500 MHz (polímeros) usando CDCl_3 como disolvente.

Resultados y discusión

- 35 Se realizaron las copolimerizaciones de isobutileno (IB) y 4-bromo-3-metil-1-buteno (BMB) con diferentes concentraciones de BMB y una concentración tres veces mayor de solución de catalizador AlCl_3 (6 ml) en comparación con el experimento de butilo de control (véase la Tabla 1). Al contrario que el polímero de butilo de control (1), pudieron observarse hebras tras la introducción de la solución de catalizador en la mezcla de reacción.

Tabla 1: Copolimerizaciones^{a)} de IB con BMB

Copolímero	BMB (mol/l)	Nº de B ^{b)}	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	Conversión (%)
1 ^{c)}	/	2,6	430	195	72,0
2	0,036	5,8	600	150	12,6
3	0,018	2,9	880	500	20,5
4	0,072	11,6	600	330	12,2

^{a)} [IB] = 1,8 mol/l; solución de catalizador AlCl_3 : 6 ml; disolvente: MeCl; peso de reacción total: 200 g; T= -80°C.

^{b)} nº de B se define como para IP: [(% en peso de BMB) / (% en peso de IB)] x 100.

^{c)} Polimerización de butilo de control: [IP] = 0,036 mol/l, solución de catalizador AlCl_3 : 2 ml.

- 40 El peso molecular del polímero de butilo de control (1) estaba en el intervalo esperado ($M_w = 430$ kg/mol, $M_n = 195$ kg/mol). Si se usaba la misma cantidad de BMB (basada en moles) en lugar de IP, el copolímero (2) tenía un M_w significativamente mayor (600 kg/mol) pero el M_n (150 kg/mol) era menor en comparación con el polímero (1). Se obtuvo el peso molecular mayor (copolímero (3): $M_w = 880$ kg/mol, $M_n = 500$ kg/mol) usando la mitad de cantidad de BMB. La copolimerización con la cantidad doble de BMB dio el copolímero (4) con el mismo $M_w = 600$ kg/mol que el copolímero

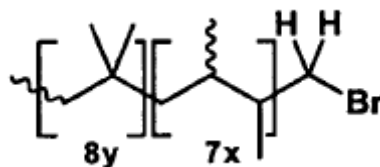
(2), pero el $M_n = 330$ kg/mol era dos veces mayor que el del copolímero (2). Todos los copolímeros de IB-BMB contenían algunas fracciones de bajo peso molecular (véase la Figura 1). Las conversiones estaban en el intervalo entre 12,2-20,0%, aunque se usó tres veces más catalizador en comparación con la polimerización de butilo de control (1) (véase la Tabla 1). De forma interesante, el aumento en la cantidad de BMB no tuvo un gran impacto sobre la conversión (véanse las copolimerizaciones (2) y (4)). Habitualmente, una cantidad de IP creciente causa una caída drástica de la conversión de copolímero. Esto indica que los efectos físicos tales como mezclado y transferencia de masa desempeñan un papel en las condiciones de polimerización.

La incorporación del monómero bromado se probó mediante espectroscopia de RMN. La Figura 2 muestra el espectro de RMN- ^1H del copolímero (4). No pudieron encontrarse en el espectro las señales características del monómero libre (multiplete a 5,75 ppm), demostrando que se formaba un verdadero copolímero. La señal ancha aproximadamente a 3,3 ppm puede asignarse a los protones de las unidades de bromometileno (-CH₂Br) derivadas de la 1,2- o 1,3-incorporación del monómero bromado mostrado en la Fig. 8.

Teóricamente, pueden derivarse estructuras alílicas similares a las encontradas en el bromobutilo (mostrado en la Fig. 9) a partir de la 1,2-incorporación.

Los espectros simulados (usando el software de simulación de RMN de protón de ACDLabs) de estas estructuras alílicas apoyaban la conclusión de que las absorciones a 5,39 ppm y 3,8-3,9 ppm (véanse las Figuras 2-4) derivaban de estructuras alílicas. Los espectros simulados apoyaban también la hipótesis de que las señales a 4,65 ppm, 4,85 ppm y 5,15-5,2 ppm (véanse las Figuras 2 y 4) pueden asignarse a protones olefínicos derivados de las estructuras de la Fig. 10.

Para el cálculo del % en moles incorporado de unidades de bromometileno a los copolímeros, se usaron las siguientes ecuaciones:



(i) $7x + 8y =$ área de integración de protones alifáticos (100 en la Figura 2)

(ii) $2x =$ área de integración de protones olefínicos con el ligando de Br

→ $x =$ (área de integración de protones olefínicos con el ligando de Br)/2

→ se sustituye x en (i) y se resuelve la ecuación para y .

$$\% \text{ en moles (comonomero incorporado)} = [x/(x+y)] \cdot 100\%$$

Según el cálculo anterior, el copolímero (4) tenía una incorporación de 0,41% en moles de unidades bromadas. Este copolímero tenía también un contenido de 0,13% en moles de las estructuras olefínicas mostradas en la Fig. 10 (cálculo: $6x + 8y = 100$). La Tabla 2 muestra el % en moles de BMB calculado que se incorpora a los copolímeros (2)-(4). La incorporación de BMB estaba en el intervalo de 0,15-0,41% en moles.

Tabla 2: Contenido total de BMB (% en moles) en los copolímeros (2)-(4).

Copolímero	Área de bromometileno (% en moles)	Área olefínica (% en moles)	Contenido total de BMB (% en moles)	Relación de reactividad r_{IB}
2	0,31	0,16	0,47	4,6
3	0,15	0,07	0,22	5,2
4	0,41	0,13	0,54	8,7

Se calculó también la relación de reactividad para el sistema IB-BMB según la siguiente ecuación:

$$r_{IB} = \ln(1 - C_{IB}) / \ln(1 - C_{ScBr})$$

con $C =$ conversión en fracción.

Los valores de r_{IB} muestran que el BMB es menos reactivo frente a IB que IP.

Todos los copolímeros descritos hasta ahora contenían algunas fracciones de bajo peso molecular (véase la Figura 1) y las conversiones eran bajas (12,2-20,0%). Además, el % en moles de BMB incorporado a los copolímeros no era demasiado alto (véase la Tabla 2).

5 Para mejorar tanto el rendimiento como la incorporación de BMB, se varió el procedimiento de adición de la solución de catalizador AlCl_3 a la mezcla de reacción. Se usaron tres procedimientos diferentes de adición de catalizador: añadir el catalizador de forma semicontinua (gota a gota) durante un periodo de 5,5 min; pulverizarlo en el recipiente de reacción continuamente usando una aguja de punta doblada e inyectar el catalizador en el recipiente de reacción de una sola vez. Se varió también la concentración de BMB. Para estas copolimerizaciones, se usaron 40 g de IB (peso total de reacción de 400 g) para obtener suficiente material para los experimentos de curado. Como puede observarse a partir de los datos de conversión de las copolimerizaciones (5)-(7), el procedimiento de adición de catalizador tenía un fuerte efecto sobre el rendimiento final.

Tabla 3: Copolimerizaciones^{a)} de IB y BMB usando diferentes modos de adición de catalizador

Copolímero	BMB (mol/l)	Nº de B ^{b)}	M _w (kg/mol)	M _n (kg/mol)	Conversión (%)
5(d)	0,018	2,9	1355	400	57
6(d)	0,036	5,8	1320	350	51
7(d)	0,072	11,6	1150	210	54
8(s)	0,036	5,8	900	90	24
9(s)	0,072	11,6	590	260	21
10(i)	0,036	5,8	1190	200	20

^{a)} [IB] = 1,8 mol/l; solución de catalizador AlCl_3 : 12 ml; disolvente: MeCl; peso total de reacción: 400 g; T= -80°C.

^{b)} n° de B se define como sigue: [(% en peso de BMB)/ (% en peso de IB)] x 100.

(s) se pulverizó el catalizador; (d) se añadió gota a gota el catalizador; (i) se inyectó el catalizador directamente en la mezcla de reacción.

15 Se obtuvo el mayor rendimiento (51%, copolímero (6)) cuando se añadió la solución de catalizador gota a gota. Esta polimerización se iniciaba con una dispersión fina al inicio y terminaba en forma de una bola grande de caucho al final de la introducción de catalizador. Usar el procedimiento de pulverización continua proporcionó un rendimiento del 24% (copolímero (8)). Pudo observarse la formación de hebras poliméricas tras la introducción de la solución de catalizador. Se obtuvo casi la misma conversión (20%, copolímero (10)), cuando se inyectó la solución de catalizador de una sola vez. Al variar la concentración de BMB (copolímeros (5)-(7) y (9)) no pudo observarse un efecto significativo sobre los datos de conversión.

20 Usar diferentes procedimientos de adición de catalizador con la misma concentración de BMB (copolímeros (6), (8) y (10)) afectaba a los pesos moleculares M_w y M_n. Con el procedimiento de "pulverización" (copolímero (8)), se obtuvieron los menores M_w (900 kg/mol) y M_n (90 kg/mol), mientras que el procedimiento de "adición gota a gota" dio un copolímero (6) con el mayor M_w (1320 kg/mol) y M_n (350 kg/mol). Con respecto a los datos de peso molecular de la Tabla 3, puede observarse que aumentar la concentración de BMB da como resultado la reducción del M_n. La concentración de BMB no tenía un efecto significativo sobre el M_w.

25 Todos los espectros de RMN de los copolímeros (5)-(10) mostraron señales de protones olefínicos a 4,65 ppm, 4,85 ppm, 5,2 ppm y 5,4 ppm. Las señales pueden asignarse a estructuras mostradas en la Fig. 10. Las señales que demostraban la incorporación de estructuras bromadas (~3,3 ppm para unidades de bromometilo, entre 3,8 ppm y 4,5 ppm para las estructuras alílicas mostradas en la Fig. 9) eran débiles o estaban totalmente ausentes. Cuando se procesaban diferentemente (redisolviendo en hexano y sin precipitación con MeOH), los copolímeros exhibían estas señales características, indicando que las estructuras bromadas están presentes lo más probablemente en las fracciones de bajo peso molecular del copolímero.

30 Puesto que los procedimientos de polimerización usados hasta ahora no podrían elevar el contenido de BMB del copolímero, se varió el orden de los reactantes en un esfuerzo por mejorar la incorporación. Se incorporó en primer lugar la solución de catalizador AlCl_3 al recipiente de reacción antes de la adición gota a gota de la mezcla monomérica (IB/BMB (IP)) (adición inversa). Aquí pudieron observarse también hebras poliméricas tras la introducción de la mezcla de IB/BMB a la solución de catalizador AlCl_3 . Usando este nuevo procedimiento, se varió la concentración de BMB y AlCl_3 (véase la Tabla 4). Para algunas de las copolimerizaciones, se aumentó la escala de la cantidad de IB hasta 40 g para conseguir suficiente material para los experimentos de curado.

40

Tabla 4: Copolimerización de IB con BMB usando una adición inversa de solución de catalizador y monómero

Copolímero	BMB (mol/l)	Nº de B ^{a)}	Solución de AlCl ₃ (ml)	M _w (kg/mol)	M _n (kg/mol)	Conversión (%)
11^{b,c)}	/	2,6	2	600	355	68,0
12^{d)}	/	2,6	2	400	233	41,0
13^{a)}	0,036	2,9	6	610	265	58,0
14^{e)}	0,036	5,8	12	810	285	82,0
15^{e)}	0,108	17,4	18	570	170	17,0
16^{e)}	0,180	29,0	12	635	115	51,0

^{a)} nº de B se define como para IP: [(% en peso de BMB) / (% en peso de IB)] x 100.

b) Polimerización de butilo de control: [IB] = 1,8 mol/l; [IP] = 0,036 mol/l; peso total de reacción: 200 g; T= -80°C.

c) Modo normal de adición de solución de catalizador y mezcla monomérica.

d) [IB] = 1,8 mol/l; peso total de reacción: 200 g; T= -80°C.

e) [IB] = 1,8 mol/l; peso total de reacción: 400 g; T= -80°C.

Los resultados obtenidos para las polimerizaciones de butilo de control (**11**) y (**12**) mostraron que el orden de adición de la solución de catalizador y mezclas monoméricas influía en el peso molecular así como en la conversión. Al usar el procedimiento de adición inversa (copolímero (**12**)), cayeron M_w, M_n y el rendimiento en comparación con el copolímero (**11**). Ejecutando el procedimiento de polimerización con adición inversa con BMB, se obtuvo un copolímero (**13**) con M_w = 610 kg/mol y M_n = 265 kg/mol. En comparación con la polimerización de butilo de control (**12**), el peso molecular del copolímero (**13**) es mucho más alto, indicando de nuevo que el BMB es un agente de transferencia de cadena más débil que IP. El rendimiento del copolímero (**13**) era de un 58%. La conversión del polímero de butilo de control comparable (**12**) era de un 41%. Estos datos de conversión son contrarios a los datos obtenidos para el procedimiento de polimerización normal (véanse, los copolímeros (**1**) y (**2**) en la Tabla 1).

Usando una formulación de copolimerización a escala aumentada (**13**), el peso molecular y el rendimiento del copolímero resultante (**14**) fueron mayores. En comparación con la copolimerización (**15**), aumentar la cantidad de BMB 5 veces causaba una reducción significativa del peso molecular y el rendimiento (véase la copolimerización (**16**)). El aumento de la cantidad de BMB causaba también una drástica caída de la conversión de copolímero. Esto está en contraposición con los resultados obtenidos usando el procedimiento de polimerización normal (véanse las copolimerizaciones (**2**) y (**4**) en la Tabla 1). En comparación con el procedimiento de polimerización normal (véase la Figura 1), las señales de SEC de los copolímeros (**13**)-(b) no mostraron fracciones de bajo peso molecular.

Además del rendimiento y la distribución de peso molecular, el nuevo procedimiento de polimerización influía también en la estructura de los copolímeros obtenidos. Con respecto a la Figura 5, el espectro de RMN-¹H del copolímero (**14**) mostraba que se formaba un verdadero copolímero debido que faltaba la señal característica de BMB libre (multiplete a 5,75 ppm). Sin embargo, según el espectro, no hay funcionalidades de bromo en el copolímero (ninguna señal de protones de unidades de bromometileno (-CH₂Br) aproximadamente a 3,3 ppm). Las señales a 5,4 ppm, 5,2 ppm, 4,85 ppm y 4,65 ppm, mostradas en la Fig. 6, pueden asignarse a protones olefínicos derivados de estructuras mostradas en el esquema 4. El contenido de estas estructuras olefínicas incorporadas a los copolímeros (**13**)-(b) está en el intervalo de 0,05-0,07% en moles.

En suma, usar la adición inversa de solución de catalizador y mezcla monomérica daba mayores rendimientos y podía suprimir la formación de fracciones de bajo peso molecular en comparación con el procedimiento de polimerización normal. Los copolímeros obtenidos con el procedimiento de adición inversa no exhibían ninguna funcionalidad de bromo.

30 Curado

Se efectuaron los experimentos de curado con algunos de los copolímeros usando una formulación de ZnO y/o azufre. Aparecía curado con todos los copolímeros ensayados, proporcionando láminas de tipo caucho (aunque débiles). Usando el procedimiento de curado con azufre (relacionado con los dobles enlaces C=C), se observó una pequeña diferencia en el intervalo de torsión (0,5-0,8 dNm). El curado con ZnO mostró también solo un curado muy pequeño debido al bajo contenido de grupos terminales de bromo en los copolímeros ensayados.

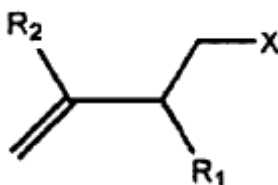
Lo anterior describe las realizaciones preferidas de la invención, y resultarán evidentes otros rasgos y realizaciones de la invención para los especialistas en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende:

a) unidades repetidas derivadas de al menos un monómero isoolefínico y

5 b) unidades repetidas derivadas de un comonómero halogenado de fórmula:



en la que

R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

10 R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

X es bromo o cloro.

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que R₁ es alquilo C₁-C₄ y en el que R₂ es hidrógeno.

3. El polímero de la reivindicación 1, en el que el comonómero halogenado es 4-bromo-3-metil-1-buteno.

15 4. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X es bromo y en el que el polímero comprende al menos un 0,15% en moles de unidades bromadas.

5. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X es bromo y en el que el polímero comprende de 2 a 5% en moles de unidades bromadas.

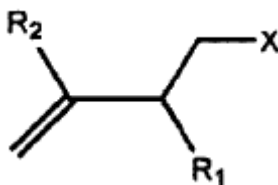
6. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un peso molecular (M_n) de 150 a 500 kg/mol.

20 7. Un artículo curado fabricado a partir de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El artículo curado de la reivindicación 7, en el que el artículo está fabricado a partir del polímero usando un sistema de curado con óxido de cinc.

9. Un procedimiento de preparación de un polímero que comprende:

a) proporcionar una mezcla de un monómero isoolefínico y un comonómero halogenado de fórmula:



25

en la que

R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,

30

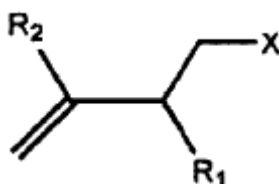
X es bromo o cloro,

disuelta en un diluyente de polimerización;

b) añadir un iniciador cationogénico de manera semicontinua a la mezcla, y

c) hacer reaccionar los monómeros para formar el polímero.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el disolvente de catalizador y/o el diluyente de polimerización son cloruro de metilo, cloroformo o hexano.
11. El procedimiento de las reivindicaciones 9 o 10, en el que la adición semicontinua del iniciador cationogénico es gota a gota.
- 5 12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la relación molar de monómero isoolefínico a comonómero halogenado es de 10 a 100.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el polímero se prepara mediante 1,2-inserción del comonómero halogenado en la isoolefina.
- 10 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la conversión es de al menos un 20%.
15. Un procedimiento de preparación de un polímero que comprende:
- a) proporcionar una solución de un iniciador cationogénico a un disolvente de catalizador;
- b) añadir una mezcla de monómero isoolefínico y comonómero halogenado de fórmula:



- 15 en la que
- R₁ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo olefínico lineal o ramificado C₂-C₂₀ o un hidrocarburo aromático sustituido,
- R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀,
- X es bromo o cloro,
- 20 disuelta en un diluyente de polimerización de manera semicontinua a la solución, y
- c) hacer reaccionar los monómeros para formar el polímero.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el disolvente de catalizador y/o el diluyente de polimerización son cloruro de metilo, cloroformo o hexano.
- 25 17. El procedimiento de las reivindicaciones 15 o 16, en el que la adición semicontinua de la mezcla monomérica al iniciador cationogénico es gota a gota.
18. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la relación molar de monómero isoolefínico a comonómero halogenado es de 10 a 100.
19. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el polímero se fabrica mediante 1,2-inserción del comonómero halogenado en la isoolefina.
- 30 20. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que la conversión es de al menos un 50%.

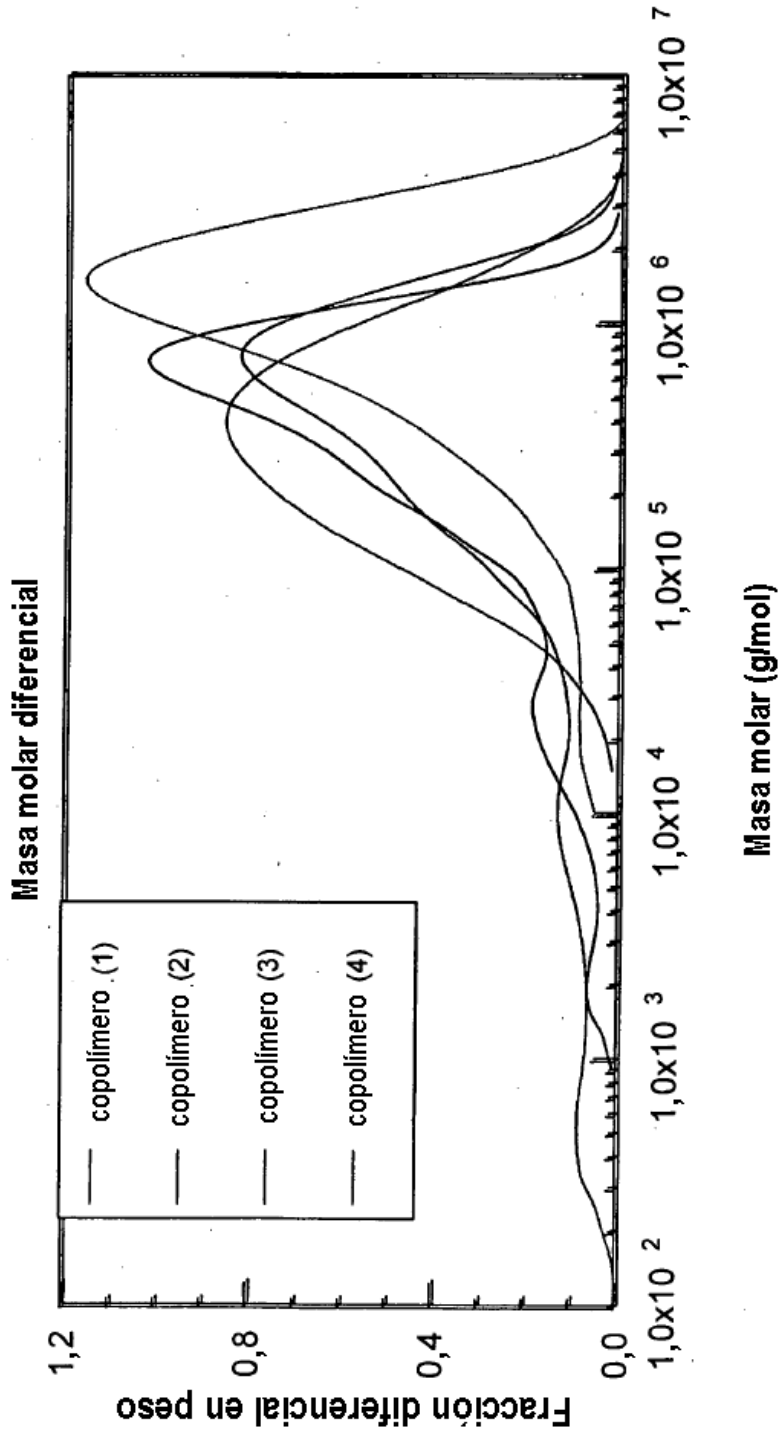


Fig. 1

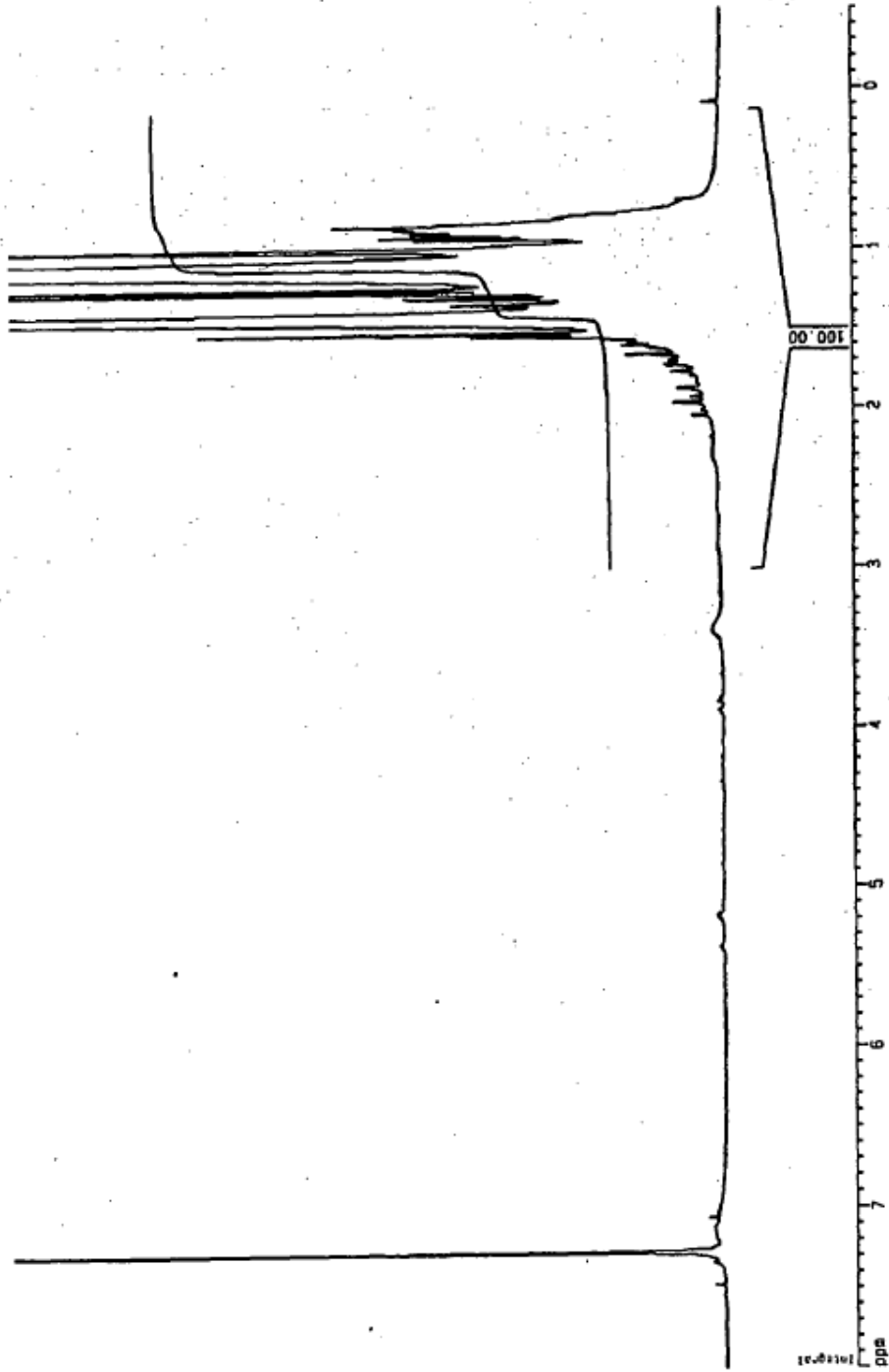


Fig. 2

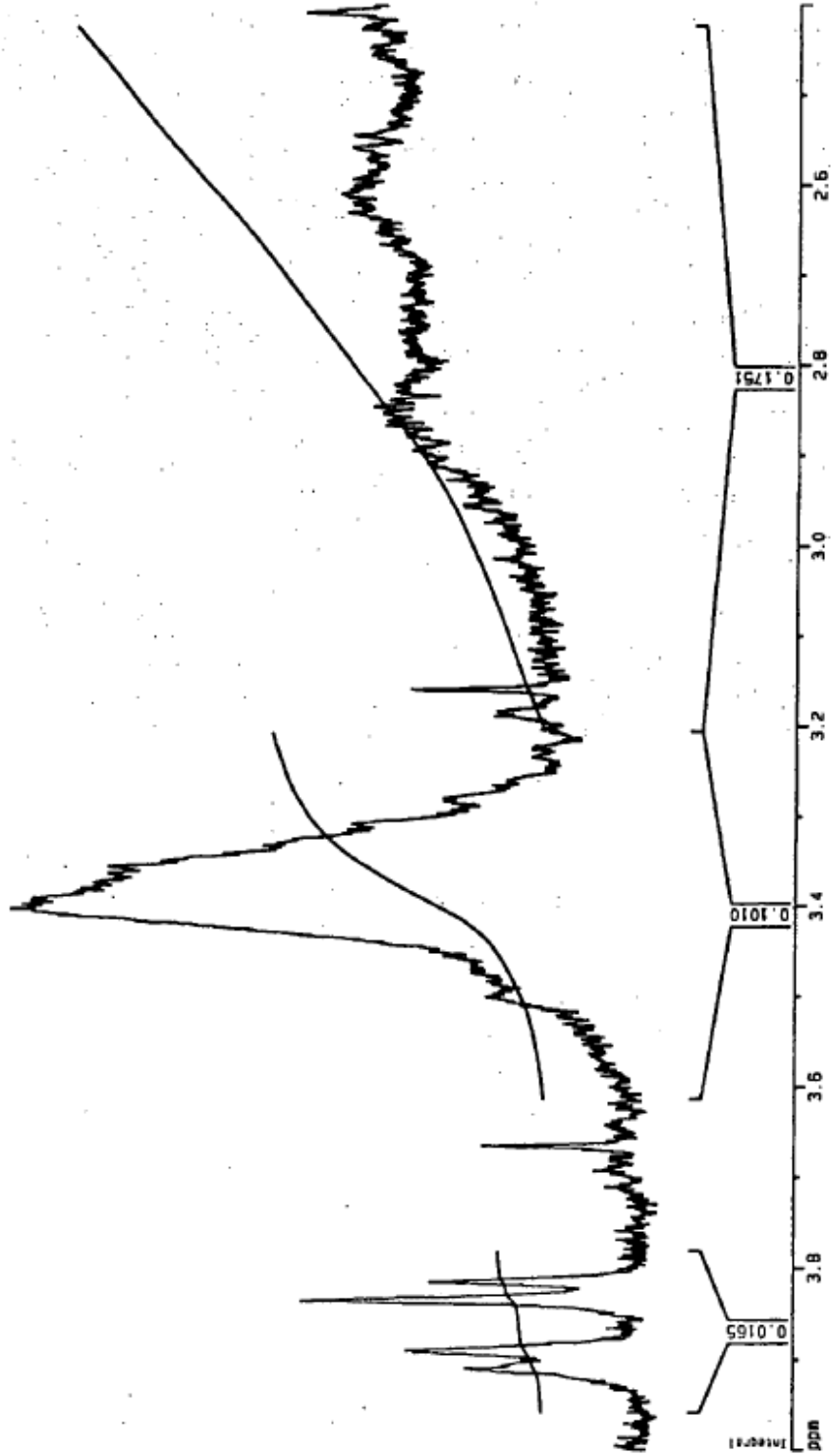


Fig. 3

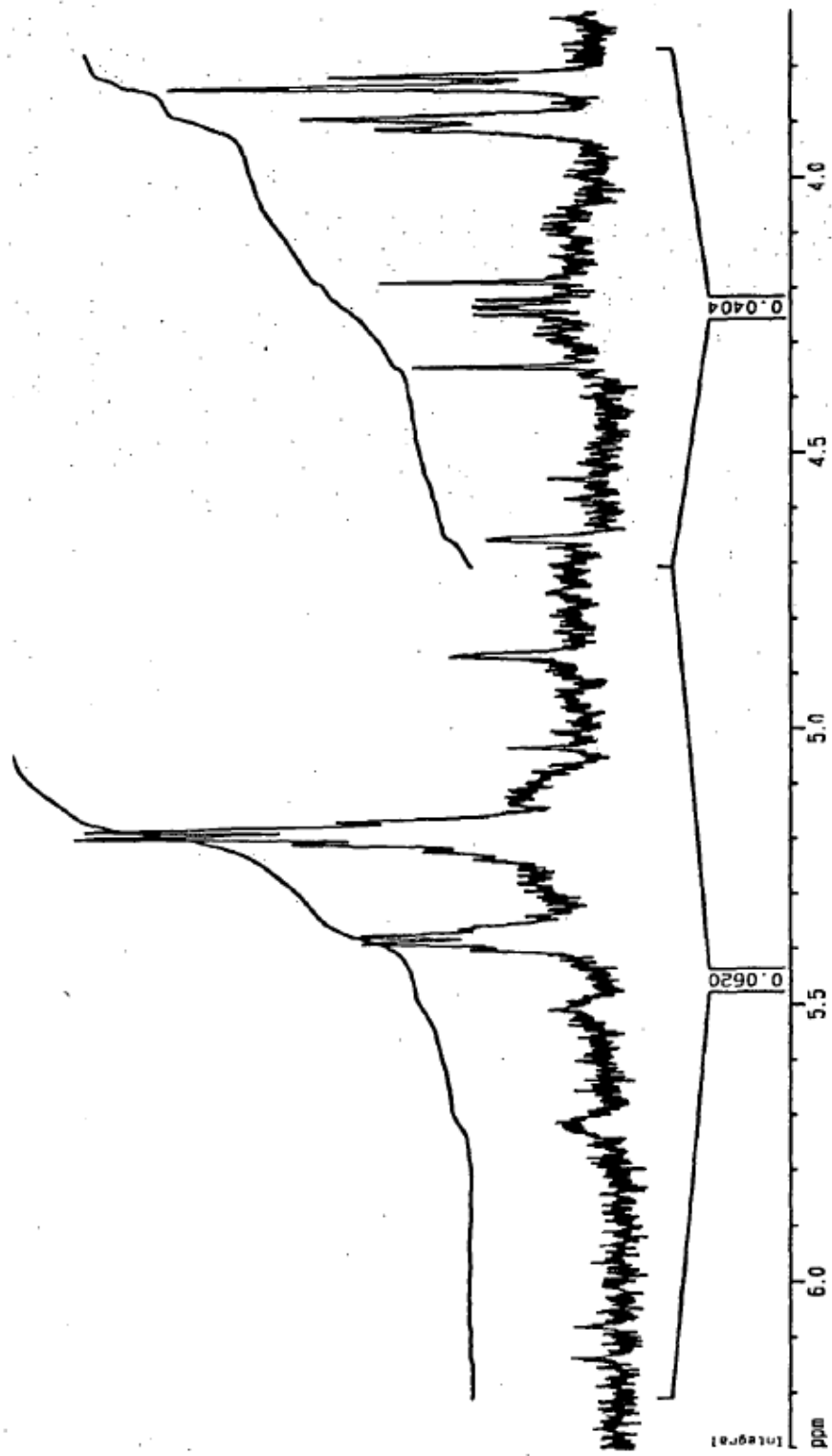


Fig. 4

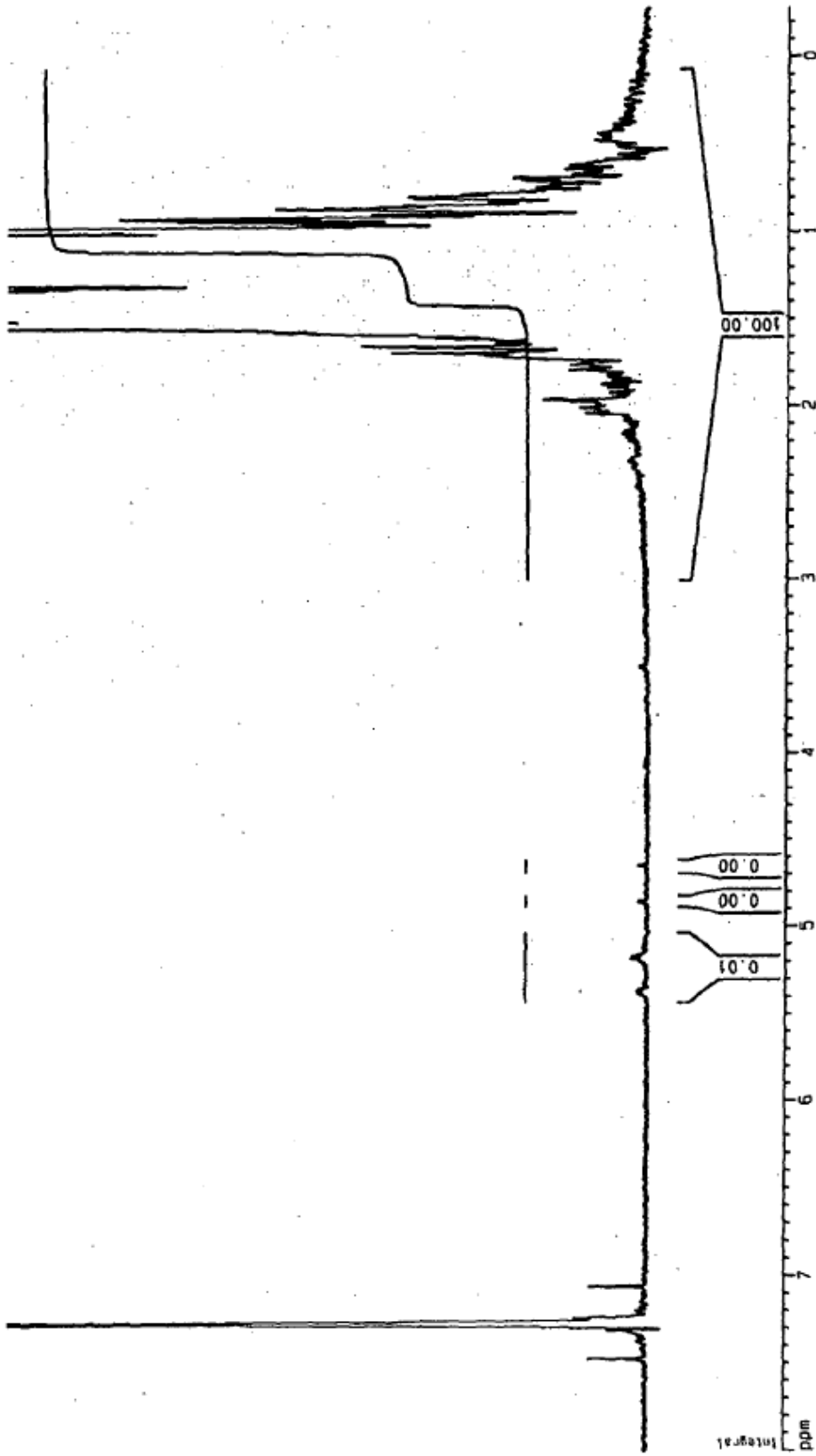


Fig. 5

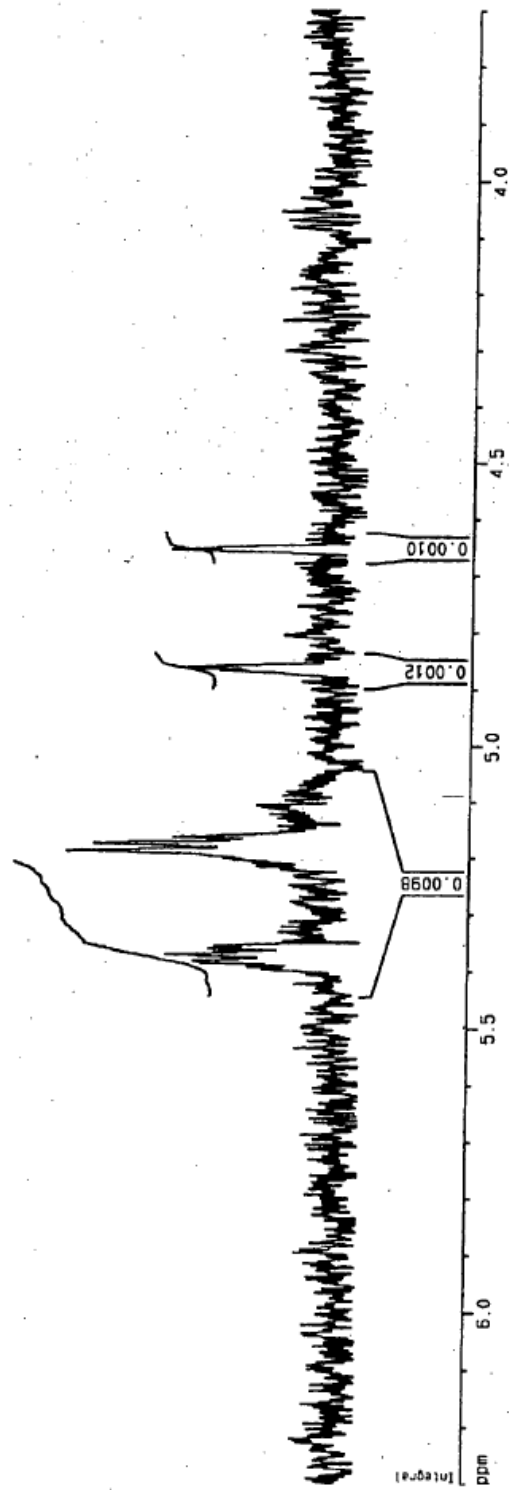


Fig. 6

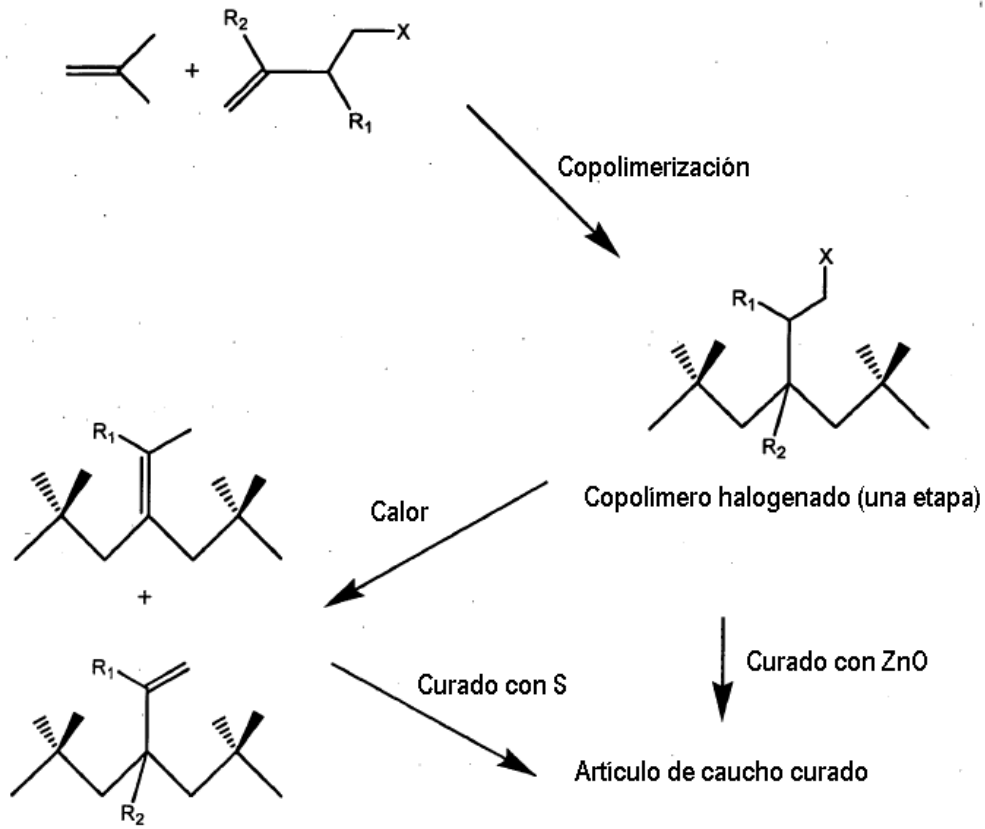


Fig. 7

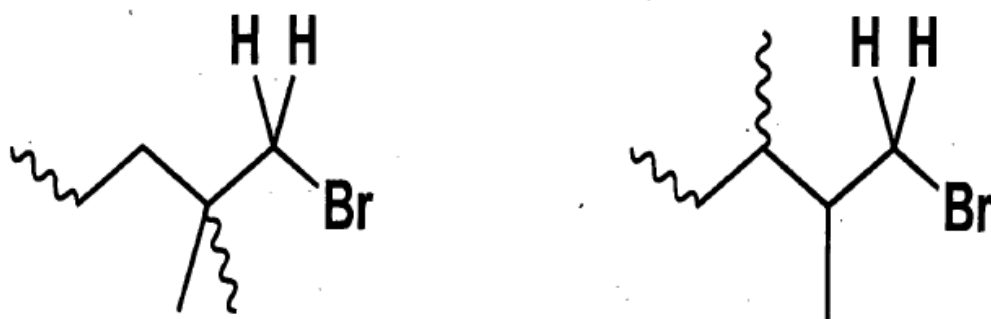


Fig. 8

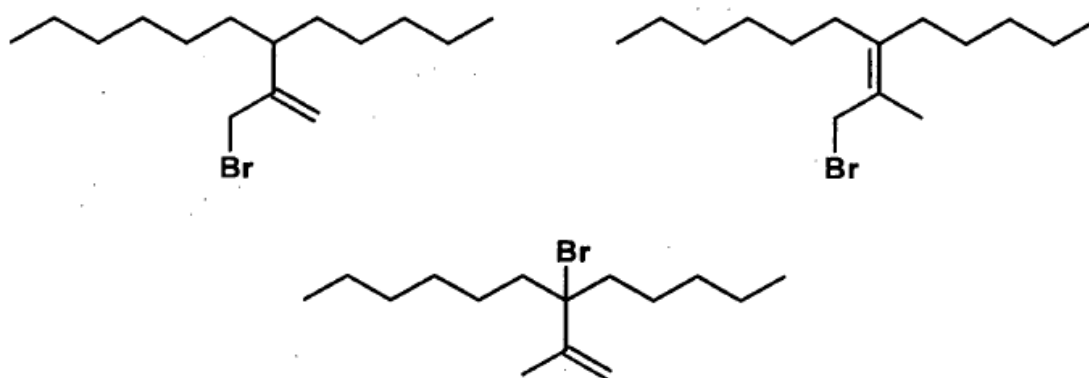


Fig. 9

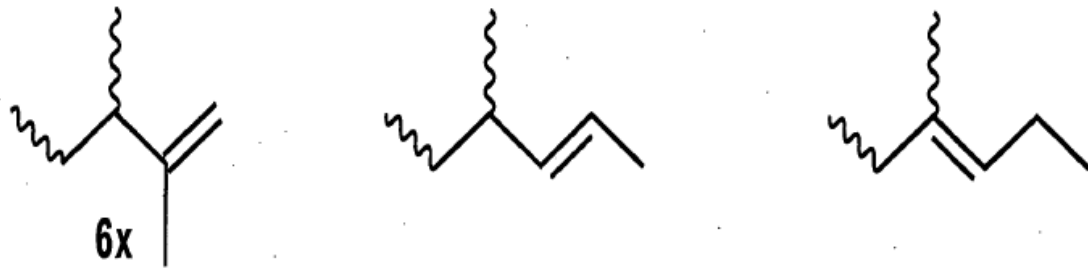


Fig. 10