



350700

PATENTE DE INVENCION

Cas 204.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE DIENOS
CONJUGADOS".

Solicitante: MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des
Etablissements Michelin), entidad francesa,
residente en: CLERMONT-FERRAND, (Puy-de-Dôme),
Francia.

El presente invento se refiere a la poli-
merización o a la copolimerización de dienos conju-
gados, particularmente con compuestos vinilaromáti-
cos, en solución en los hidrocarburos, y se relacio-
na más especialmente con la copolimerización del

5.



butadieno y del estirolo en solución.

- En la patente belga Nº 680.053 de la Société Michelin & Cie., se ha descrito un procedimiento de polimerización de dienos conjugados particularmente con compuestos vinilaromáticos, aplicable en particular a la copolimerización del butadieno y del estirolo, que permite obtener copolímeros en el seno de los cuales se hallan distribuidos los monómeros, de modo característicamente estadístico. Este procedimiento exige un sistema catalítico constituido por un complejo que asocia un compuesto organolítico y la hexametilfosforotriamida, formándose este complejo particularmente a la temperatura ambiente cuando el compuesto fosforado está presente en razón de un mol por uno o dos moles de compuesto organomonolítico.
- Como se ha indicado en la patente belga antedicha, este complejo catalítico favorece la polimerización del dieno en estructura 1-2 o 3-4 con detrimento de las estructuras 1-4. La proporción en 1-2 y/o en 3-4 excede siempre del 40% y hasta se aproxima al 50%. Esta particularidad no es un elemento favorable en sí. Resulta que sus efectos desfavorables son más que compensados por los de una excelente estadística de alternación de los motivos estirolo y dieno.
- Una mala estadisticidad y sobre todo la presencia de bloques de estirolo en cola de cadena es, en efecto, más desfavorable aún que una proporción en 1-2 elevada.
- El presente invento tiende a corregir, por lo menos en parte, este inconveniente y a perfeccionar el procedimiento y los productos descritos en la pa-



tente belga Nº 680.053, operando de modo que la proporción en 1-2 o en 3-4 se reduzca, evitando a la vez la formación de bloques terminales de estiroleno.

- El procedimiento, según la presente invención, de polimerización de dienos conjugados y particularmente de copolimerización de dienos conjugados en especial con compuestos vinilaromáticos, en solución en un hidrocarburo y a partir de un sistema catalítico a base de organolitio, se caracteriza porque en una primera etapa, el sistema catalítico comprende, asociado al organilitio, un compuesto polar aprótico, tal como éteres (tetrahidrofurano, dioxano, éteres ordinarios, aminas terciarias y con preferencia hexametilfosforotriamida, este último compuesto en proporción sensiblemente inferior a un mol por dos moles de compuesto organolítico, pudiendo esta proporción hasta ser negligible o nula y porque en una segunda etapa, antes de la formación de un bloque de poliestiroleno o de polivinilaromático señalado por la aparición de un color rojo anaranjado característico, se añade tal cantidad de hexametilfosforotriamida que la relación molar del organolitio con la hexametilfosforotriamida se lleve a un valor comprendido entre 0,5 y 2.
5. En una variante preferente del invento, se procede de modo conocido en sí, a la introducción del dieno en el medio reaccional en el curso de la primera fase en dos o varias veces.
10. Según una particularidad de ejecución durante el paso de la primera a la segunda fase, se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- ajustan las condiciones de reacción, por ejemplo, la temperatura, siendo las condiciones en curso de la primera fase, las de una polimerización clásica a los organolitios, siendo las condiciones en el
5. curso de la segunda fase, con preferencia, las recomendadas para la polimerización por medio del complejo catalítico compuesto organolitio-hexametil fosforotriamida. Así, por ejemplo, la primera fase se lleva a cabo a una temperatura del orden de 50 a
10. 60°C, y la segunda fase a una temperatura próxima a 30°C.

- Los copolímeros, según el invento, de dienos conjugados, particularmente con compuestos vinil-aromáticos se caracterizan porque presentan una estructura heterogénea caracterizada por la presencia
15. de una primera fracción de reducida proporción en 1-2 o 3-4 y en proporción variable a lo largo de la cadena de los diferentes monómeros y de una segunda fracción de gran proporción en 1-2 o 3-4 y de distribución estadística de los monómeros, teniendo el conjunto una proporción media en 1-2 o 3-4 y estando
20. exentos de bloques terminales de compuestos vinil-aromáticos.

- El mecanismo de la invención se comprende fácilmente. Durante la primera fase del procedimiento, la copolimerización, por ejemplo, del butadieno y del estireno, se efectúa de modo conocido. Las cadenas en aumento fijan proporcionalmente más butadieno que el medio reaccional contiene del mismo; sin embargo, a medida que el medio reaccional se empobrece en butadieno, el copolímero fija más estireno.
- 25.
- 30.



- 180 cm³ de heptano, o bien 123 g
- 14 cm³ de butadieno, o bien 9,22 g
- 3,4 cm³ de estiroleno, o bien 3,08 g

5. Los monómeros comprenden así 75 % de butadieno y 25 % de estiroleno en peso y la proporción de los monómeros con el disolvente es de 1 a 10.

10. Se introduce después 0,040 pcm de n-butil-litio (siendo 1 pcm 1 parte en peso por 100 partes en peso de monómero). Los frascos se colocan en un tambor giratorio sumergido en un líquido termostataado a la temperatura de 50°C y se agitan por rotación del tambor. A intervalos de tiempo regulares, se retira un frasco del tambor y el copolímero formado se recupera después de coagulación por metanol seco y pesado.

15. Se comprueba que al cabo de 90 minutos, el grado de conversión es del 49 %, pero que el copolímero solo comprende 2,4 % de estiroleno. Por otra parte, la configuración estérica contada sobre el butadieno polimerizado es la siguiente:

- estructura 1-2 : 8,4 %
- estructura trans 1-4 : 54 %

20. Entonces se añade 0,10 pcm de hexametilfosforotriamida (HMPT). La relación molar butil-litio/HMPT es de 1,12.

25. Se comprueba que la reacción se activa y que la copolimerización se hace estadística: la velocidad de fijación del estiroleno se hace constante, el porcentaje fijado aumenta regularmente para alcanzar el 25 % en conversión total.

30.



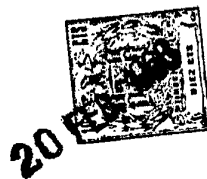
- Pasados veinte minutos, o bien 110 minutos después de la puesta en marcha de la reacción se obtienen al 100 % de conversión, un copolímero al 25 % de proporción global en estiroleno, de proporción en 1-2 igual por término medio al 20 %, de proporción en trans 1-4 de 52 %, de viscosidad inherente igual a 1,65 y cuyas macromoléculas están constituidas sobre la primera mitad de su longitud por un copolímero débilmente estadístico al 8,4 % de 1-2 y al 2,4 % de estiroleno y sobre la segunda mitad por un copolímeros estadístico al 47,6 % de estiroleno y al 32 % de 1-2.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2 -

- Se procede como en el Ejemplo 1, con la excepción de que al mismo tiempo que se introduce el HMPT al cabo de 90 minutos se hace descender la temperatura de 50°C a 30°C.
- 15.

- Se precisan entonces 45 minutos en lugar de 20 para llegar a la conversión total. El producto final o los productos intermedios obtenidos son los mismos que en el Ejemplo 1. Lo mismo sucede con la curva que da el porcentaje medio de estiroleno fijado o el porcentaje marginal de estiroleno fijado en relación con la proporción o grado de conversión de los monómeros.
- 20.
- 25.

- Debe hacerse observar que si en este ejemplo, como en el ejemplo precedente, se deja que la reacción continúe sin añadir HMPT, el porcentaje de estiroleno en el polímero para un grado de conversión de 80 % es solo del 7 %; resulta de ello que el
- 30.



20% de monómeros no polimerizados contienen más del 90 % de estirolo. Así se consigue rápidamente un bloque de poliestirolo y la solución se hace rojo anaranjada.

5. EJEMPLO 3 -

Se opera como en el ejemplo 1, con la sola diferencia de que no se introduce inicialmente más que la mitad de butadieno, o sea en cada frasco:

- 7 cm³ de butadieno (4,61 g)
- 10. - 3,4 cm³ de estirolo (3,08 g)
- 0,040 pcm de n-butil-litio.

15. Al cabo de 4 horas a 50° C la conversión es del 61 % de la cantidad de monómeros introducida, o bien el 41 % de la cantidad total de monómeros que será utilizada. La proporción global en estirolo es del 9 %, la proporción en 1-2 del 8 % y la del trans 1-4 del 51 %.

20. Entonces se hace descender la temperatura a 30°C, se añaden de nuevo 7 cm³ (4,61 g) de butadieno por frasco, así como 0,10 pcm de HMPT. Se necesitan entonces 45 minutos para obtener la conversión total y el copolímero obtenido tiene una proporción media del 25 % en estirolo, la configuración estérica media es del 27 % de 1-2 y del 45 % de trans 1-4. Tam-
25. bién aquí la fijación del estirolo en la segunda fase es estadística (36 % de estirolo), siendo entonces la proporción en 1-2 de aproximadamente el 40%.

30. Para activar la reacción se puede llevar la temperatura a 60°C en el curso de la primera fase, en cuyo caso se alcanza el 41,5 % de conversión calculado



sobre la cantidad final de monómero en 90 minutos en lugar de 4 horas.

EJEMPLO 4 -

Se introducen en cada frasco:

- 5. - 180 cm³ de heptano, o bien 123 g
- 9,3 cm³ de butadieno, o bien 6,15 g
- 3,4 cm³ de estiroloeno, o bien 3,08 g

- A continuación se irán añadiendo 3,07 g de butadieno, de modo que la relación final monómeros/disolvente será de 1/10 y la proporción de estiroloeno del 25 %.
- 10.

Además se introduce una cantidad, variable según los ensayos, de n-butil-litio, que oscile entre 0,030 a 0,050 pcm.

- 15. Por último, se introduce a título de compuesto polar aprótico, 0,025 pcm de HMPT (hexametilfosforotriamida).

- Los frascos se colocan después sobre un tambor giratorio sumergido en un líquido termostado a 60°C y se agitan.
- 20.

- Al cabo de 80 minutos se añaden a cada frasco 3,07 g de butadieno, salvo en algunos frascos testigo que muestren que sin esta adición de butadieno se forma un bloque de poliestiroloeno al cabo de dos horas aproximadamente, después del principio de la reacción y se señala por una coloración rojo anaranjado intensa de la solución. Gracias a la adición de butadieno, se retarda la formación de un bloque de poliestireno en 50 minutos aproximadamente. Sin embargo, con anterioridad, 105 minutos después del principio de la
- 25.
 - 30.



- reacción se introduce 0,050 pcm de HMPT cantidad que, añadida a la cantidad inicial (0,025 pcm), es suficiente para provocar la formación de un complejo catalítico para una copolimerización estadística. En
5. efecto, la relación molar n-butil-litio/HMPT se hace igual a 1,12 en el caso de emplearse 0,030 pcm de butil-litio, a 1,49 en el caso de emplearse 0,040 pcm de butil-litio, a 1,86 en el caso de emplearse 0,050 pcm de butil-litio. La formación de un complejo cata-
10. lítico, una copolimerización estadística exige, no debe olvidarse, que dicha relación molar esté comprendida entre 1 y 2, o que no se separe sensiblemente de dicho intervalo.
- Aproximadamente 15 minutos después de la
15. introducción de la cantidad complementaria de HMPT, la conversión es total.
- En la figura 1 se puede seguir, en función del tiempo, la evolución de la reacción. La curva A corresponde al empleo de 0,030 pcm de butil-litio,
20. la curva B al empleo de 0,035 pcm, la curva C al empleo de 0,040 a 0,050 pcm. En trazos continuos se han dibujado las curvas correspondientes a la evolución de la proporción de conversión con adición, al cabo de 80 minutos, de una cantidad suplementaria de butadieno y con adición, al cabo de 105 minutos, de una
25. cantidad suplementaria de HMPT. Se ha dibujado en trazos discontinuos y después en punteado, las prolongaciones que se observan sin una u otra de estas adiciones. Al cabo de 120 minutos, en un caso, y de 170 minutos en el otro, un desprendimiento representado en
- 30.



punteado, que es la formación de un bloque de poli-
estirolo y que va precedido, algunos minutos an-
tes, de la aparición de una coloración naranja se-
ñalada por una flecha. Como se ve el invento permi-
te activar la reacción a la vez que se prosigue al
100 % de conversión sin formación de bloques de po-
liestirolo.

Este fenómeno se aprecia aún mejor en la
figura 2, donde va representado en diversos casos
el porcentaje de estirolo en función del grado de
conversión.

Las curvas D' y E' en trazos continuos dan
el porcentaje marginal de estirolo fijado - es de-
cir, el porcentaje de estirolo fijado en cada nueva
fracción de los monómeros polimerizados-, la curva D'
en el caso en que se utilice 0,030 pcm de n-butil-
litio, la curva E' en el caso en que se ha utilizado
0,040 pcm. Las curvas D y E en trazos discontinuos
dan el porcentaje acumulativo de estirolo en el
copolímero en cada etapa de la evolución de la reac-
ción. Sobre las 4 curvas se distinguen muy bien las
tres fases marcadas por discontinuidades. Por otra
parte, se comprueba que en las dos primeras fases,
el porcentaje de estirolo va en aumento, ya se con-
sidere este porcentaje en media, es decir, sobre el
conjunto de la cadena, o marginalmente, es decir, so-
bre el extremo en aumento de la cadena. Por el contra-
rio, en la tercera fase, el porcentaje medio continúa
aumentando, pero el porcentaje marginal se bloquea a
un valor constante y elevado. Las curvas D' y E' dan



- una verdadera imagen de la estructura de las macromoléculas, por lo menos, en lo que afecta a la alteración de los dos monómeros a lo largo de la cadena. Si la parte final de la macromolécula es relativamente más rica en estiroloeno que la parte inicial o media, no hay en ningún caso formación de un bloque terminal de poliestiroloeno cuyos efectos son muy desfavorables sobre las propiedades de los elastómeros, en particular sobre las pérdidas por histéresis: la proporción de estiroloeno es inferior al 50 % en todo punto de la macromolécula.
- 5.
- 10.

- Las curvas D y E se han trazado a partir de mediciones directas de porcentaje de estiroloeno por un procedimiento cualquiera (espectrografía infra-roja, resonancia magnética nuclear, índice de refracción).
- 15.
- Las curvas D' y E' se han deducido de las curvas D y E por el cálculo.

- Desde el punto de vista de la configuración estérica, la composición estérica del copolímero obtenido antes de la introducción de la cantidad suplementaria de HMPT es la siguiente:
- 20.

- Estructura 1-2 : 18 %
- Estructura trans 1-4 : 54 %

- La composición de la segunda parte del copolímero, es decir la obtenida después de la adición suplementaria de HMPT, es la siguiente:
- 25.

- Estructura 1-2 : 48 %
- Estructura trans 1-4 : 37 %

- Como media, el copolímero global tiene una proporción en 1-2 de 25 al 30 % y en trans 1-4 de
- 30.



aproximadamente el 50% según la concentración utilizada en n-butil-litio. Por otra parte, la utilización de una pequeña cantidad de MPT desde el principio de la reacción, si tiene por efecto reducir todo a lo largo de la cadena, la variación del porcentaje de estireno, lleva consigo cierto aumento y uniformidad de la proporción en 1-2.

EJEMPLO 5

Se introduce en cada frasco:

- 10. - 120 cm³ de heptano, o bien 123 g
- 14 cm³ de butadieno, o bien 9,22 g
- 3,4 cm³ de estireno, o bien 3,08 g.

Se introduce en cada frasco 0,050 pcm de n-butil-litio y, por último, a título de compuesto polar aprótico, 0,200 pcm de tetrahidrofurano. Los frascos se colocan entonces en un tambor giratorio sumergido en un líquido termostataado a 55°C y agitados. Como en el ejemplo 1, se retira un frasco a intervalos de tiempo regulares a los fines del análisis. Se puede trazar así una curva de la conversión obtenida en función del tiempo (curva I en la figura 3).

Al cabo de una hora, se introduce en determinados frascos 0,140 pcm de hexaetilfosforotriamida (MPT) de modo que la relación molar $\frac{n \text{ BuLi}}{\text{MPT}}$ sea igual a 1, mientras que la temperatura de polimerización se vuelve a llevar a 30°C. La curva II de la figura 3 demuestra entonces lo que llega a ser la conversión en función del tiempo.

Como para las curvas de la figura 1, la curva I de la figura 3, en su parte en trazos discontinuos y



5. después en punteado, representa las prolongaciones que se observan sin adición de HMPT. Al cabo de 160 minutos se comprueba un desprendimiento que corresponde a la la formación de un bloque de poliestireno y que va precedido, algunos minutos antes, de la aparición de la coloración naranja señalada por una flecha de la figura 3.

10. Las curvas de la figura 4 representan la variación de los porcentajes en estireno marginal (curvas F' y G') y acumulativo (curvas F y G) en función del porcentaje de conversión.

15. Las curvas F y F' que ilustran la aplicación del procedimiento según el invento, demuestran que en ningún caso se forma bloque de poliestireno y que la proporción marginal en estireno es siempre inferior al 45% cuando se añade HMPT.

20. Las curvas G y G' son las que se han obtenido con los frascos en los que no se ha añadido HMPT, dichas curvas corresponden a la curva I de la figura 3, y son curvas testigos.

25. En el momento de introducir el HMPT al cabo de una hora de polimerización, el porcentaje de conversión es de 61, el porcentaje acumulativo es estireno de 12,6; la proporción en 1-2 es igual al 17% u la de en trans 1-4 al 36%.

30. El copolímero final al 25% de estireno, tiene una proporción global en 1-2 del 27% y en trans-1-4 del 38%. Está así constituido por dos partes; la primera, o bien el 61%, en la proporción 1-2 relativamente débil, tiene una proporción en estireno varia-



ble del 10 al 12,6%; la segunda parte, o bien el 39% es un copolímero estadístico al 44,5% de estiroloeno y de proporción en 1-2 relativamente elevada, igual al 42%.

5. Se podrá, sin salirse del área de la presente invención, multiplicar los ejemplos haciendo variar los diferentes parámetros y en particular, previendo adiciones suplementarias de butadieno, limitar la proporción en estiroloeno a un valor que se fijará de antemano. Sin embargo, la idea esencial de la presente invención, es formar un bloque terminal estadístico al final de la polimerización, con objeto de poder proseguir la reacción hasta el 100% de conversión y, por consiguiente, evitar todo reciclo de monómeros o de catalizador, sin que aparezca un bloque de poliestiroloeno, obteniéndose este resultado por la adición de una cantidad conveniente de HIPT antes de la formación de un bloque de poliestiroloeno, señalada por la aparición de una coloración naranja característica.
- 10.
- 15.
- 20.

-NOTA-

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 20 de febrero de 1.967, bajo el
- 25.
- 30.



20 FEB

ne PV. 95.699, acogíendose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE DIENOS CONJUGADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de polimerización de dienos conjugados, y particularmente de copolimerización de dienos conjugados en especial con compuestos vinilaromáticos en solución en un hidrocarburo y a partir de un sistema catalítico a base de un compuesto organolítico, caracterizado porque en una primera etapa, se asocia al compuesto organolítico del sistema catalítico, un compuesto polar aprótico, tal como éteres, aminas terciadas y de preferencia hexametilfosfortriamida, adicionándose este último compuesto al compuesto organolítico en una proporción sensiblemente inferior a un mol por dos moles de compuesto organolítico, pudiendo ser esta proporción hasta negligible o nula, y en una segunda etapa, y antes de la formación de un bloque de poliestirelono o de polivinilaromático que se señala por la aparición de un color rojo anaranjado característico, se añade una cantidad de hexametilfosfortriamida tal que la proporción molar del compuesto organolítico a la hexametilfosfortriamida se halle comprendida entre 0,5 y 2.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno se introduce en el medio de reacción durante la primera etapa en dos o

20 FEB 1968



varias veces espaciadas por un intervalo de tiempo.

5. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque durante el paso a la segunda etapa se ajustan las condiciones operatorias, disminuyéndose la temperatura de 50-60°C a 30°C, aproximadamente,

10. 4.- Procedimiento de polimerización de dienos conjugados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

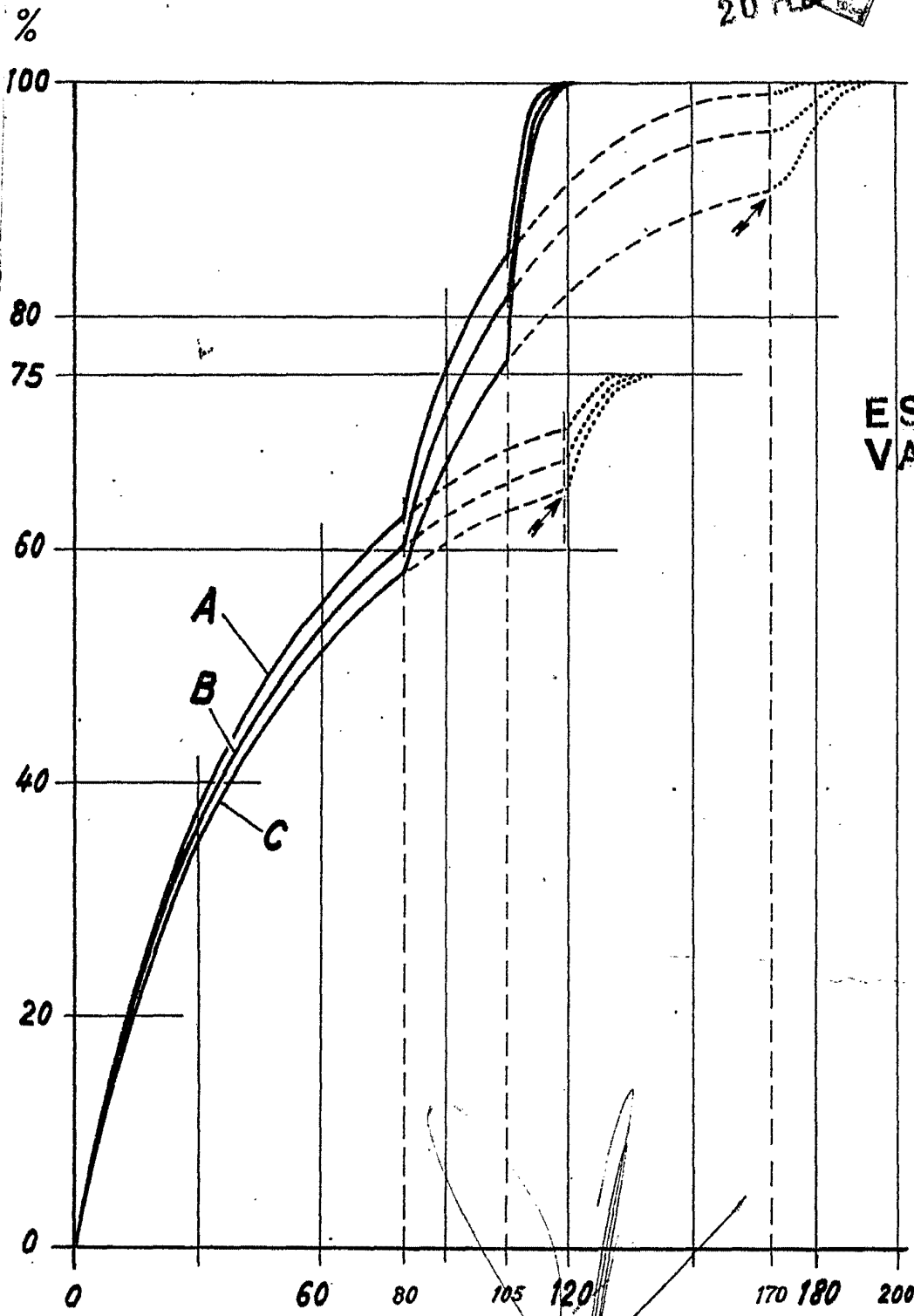
Esta Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1968

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale
des Etablissements Michelin)

A GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz.

Fig. 1



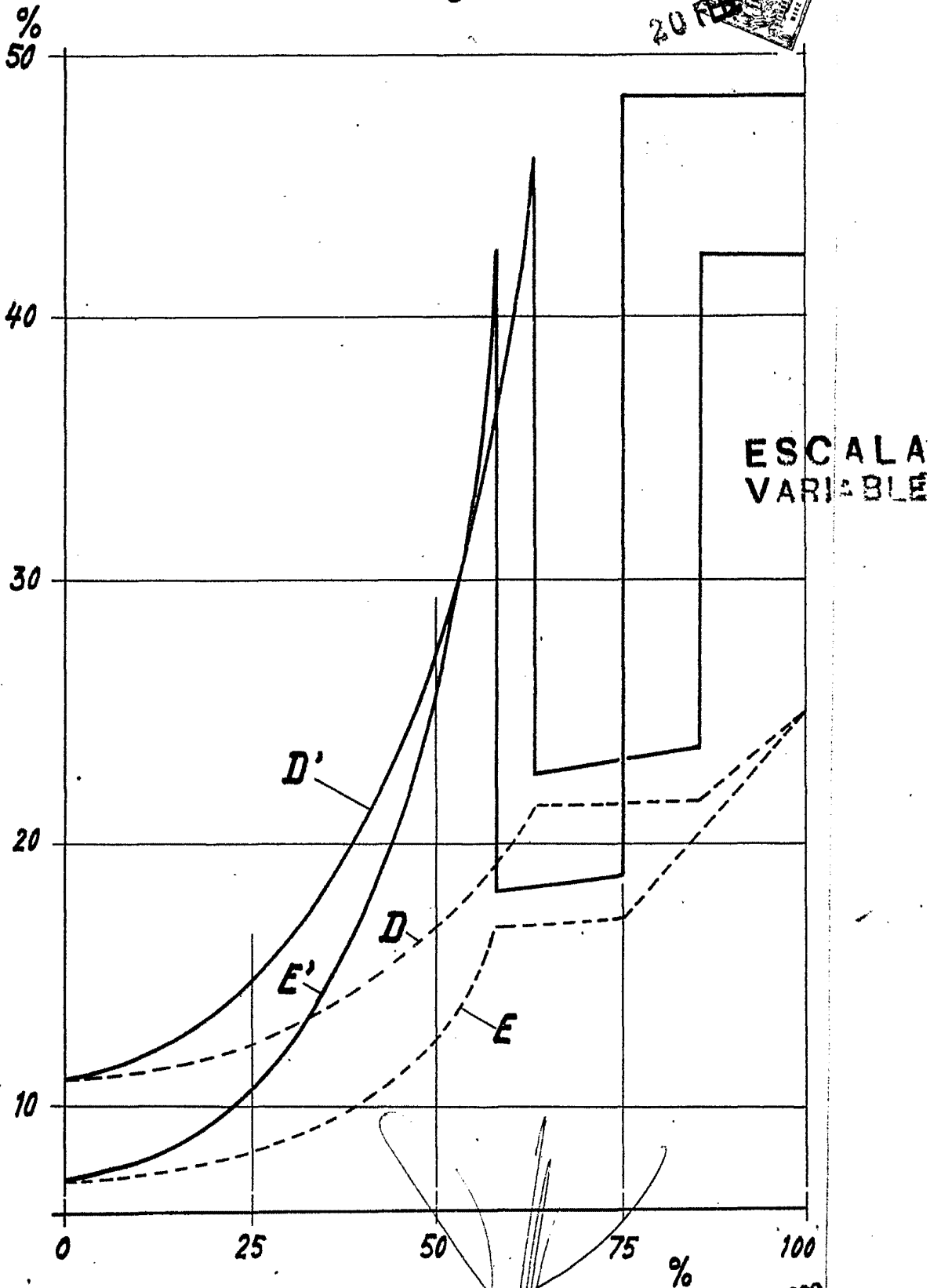
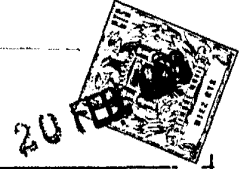
ESCAL
VARIABL

[Handwritten signature]

T
20 FEB. 1968

Madrid

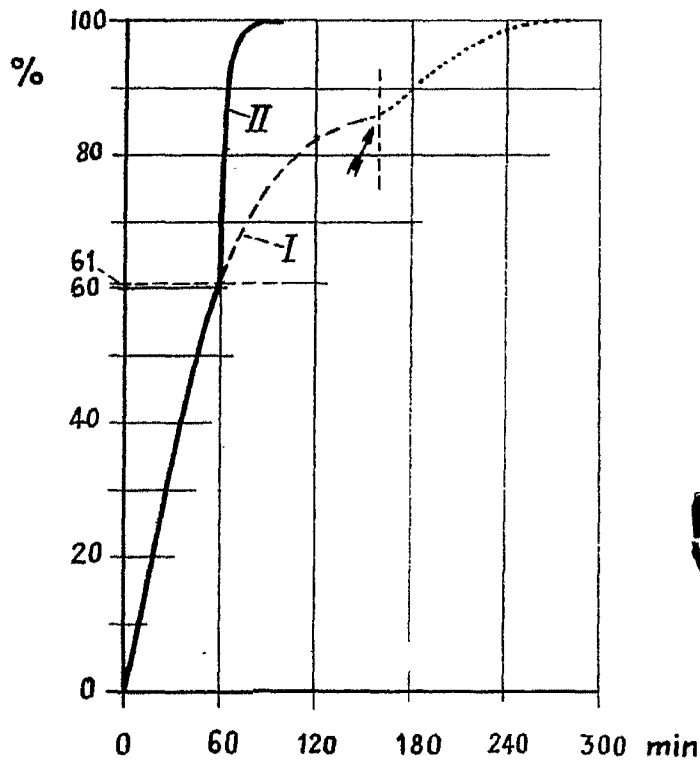
Fig. 2



ESCALA
VARIABLE

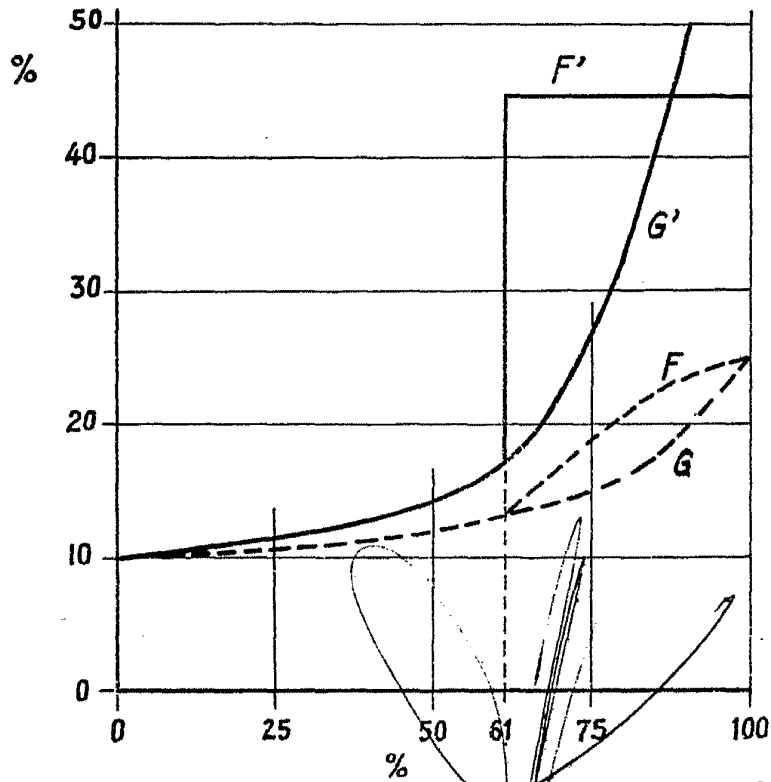
Madrid 20 FEB. 1968

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. p. Firmador F. Hernández Ruiz



**ESCALA
VARIABLE**

FIG. 4



Madrid

20 FEB. 1963

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmador F. Hernández Kutz