

37 0309

P.-42-349



P 4843 Sp.

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-08

SUBCLASE F

para solicitar **PATENTES DE INVENCIÓN** por 20 años

a nombre de **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.**

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en **Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holan
da**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO
DE BIENO SOLJUGADO"**

Prioridad: Estados Unidos de América, 9-8-68 N° 751.368.



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de dieno conjugado.

Los dienos conjugados han sido polimerizados para formar homopolímeros, copolímeros al azar y copolímeros de bloque. Una de las clases de iniciadores conocidas para la preparación de estos polímeros comprende el litio metálico o los organo-compuestos a base de litio. Como tales pueden emplearse compuestos de alcohol litio, por ejemplo un sec-butil litio. Un procedimiento para po-
10 limerizar un dieno conjugado en presencia de este iniciador da como resultado uno de los llamados "polímeros vivos o activos", que contiene cadenas poliméricas, cada una de las cuales tiene al menos un ión de litio activo. Dentro de las limitaciones del medio ambiente, este "po-
15 límero activo o vivo" es capaz de continuar la polimerización, o de reaccionar con otras muchas sustancias.

Los polímeros que tienen un peso molecular razonablemente elevado tienen una alta resistencia a la tracción, así como un alto módulo y alto grado de alarga-
20 miento. El peso molecular medio del polímero aumenta a medida que en el sistema disminuye la proporción relativa de iones de litio. Para obtener un polímero con un alto peso molecular medio, ha de emplearse una pequeña proporción de ión de litio. Sin embargo, a medida que es me-
25 nor la concentración de iones de litio en el sistema, dis-
23.7.69.



minuye la velocidad de polimerización. Por consiguiente, la producción de polímeros con un peso molecular medio elevado va frecuentemente unida a unos períodos de polimerización indebidamente largos. Además, las disoluciones resultantes son extremadamente viscosas y difíciles de manejar, a causa de su alto peso molecular.

Pueden prepararse copolímeros de bloque con la configuración general A-B-A, en la que cada A representa un bloque de polímero de un hidrocarburo aromático sustituido por un radical monovinílico, tal como el poliestireno, y B es un bloque de polímero de un dieno conjugado, por medio de la inyección periódica de los dos monómeros diferentes en el sistema de polimerización. Este método de preparación tiene la posibilidad de causar reacciones secundarias no deseables, y producir especies de polímeros con estructuras distintas a las deseadas. Es probable que estas desventajas se deban a la terminación del desarrollo de las cadenas poliméricas.

Además, pueden prepararse copolímeros de bloque de la configuración general citada anteriormente empleando hidrocarburos halogenados como agentes de copulación o de enlace. Empleando un procedimiento de copulación, se forma primero un bloque A terminal deseado, siendo después polimerizado el dieno conjugado, pero ahora hasta la mitad del peso molecular deseado para el polímero.

23.7.69.



ro final. De este modo se forma el copolímero de blo-
que "activo" intermedio $A\frac{1}{2}BLi$. Este se une ahora consi-
go mismo empleando un agente de copulación adecuado,
tal como un dihaloalcano, para formar el copolímero de
5 bloque deseado, A-B-A. El empleo de los hidrocarburos
halogenados como agentes de unión tiene la desventaja de
que son corrosivos. Además, los residuos de halógeno en
el copolímero de bloque final son indeseables, ya que
actúan como venenos del catalizador de hidrogenación,
10 si el copolímero de bloque final es después hidrogena-
do.

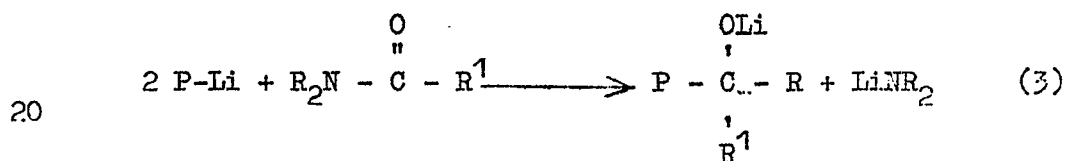
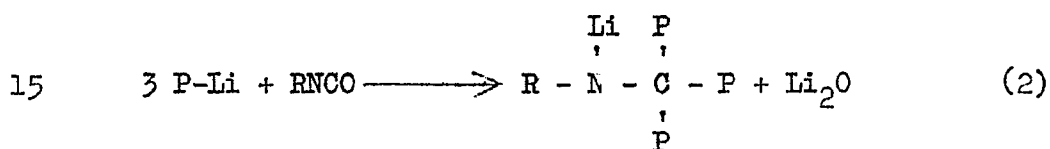
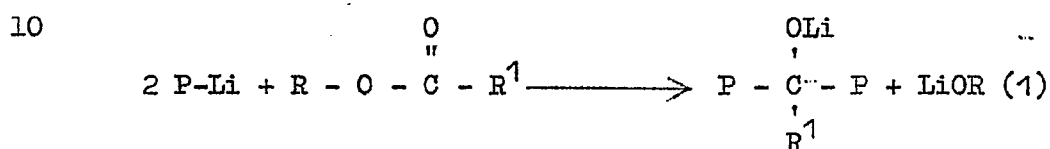
Los hidrocarburos halogenados que se emplean
como agentes de enlace o empalme para preparar copolíme-
ros de bloque son compuestos polares polifuncionales.
15 Hasta ahora se ha considerado necesario emplear compues-
tos polares polifuncionales para los procedimientos de
copulación. Se ha descubierto ahora que los agentes de
copulación monofuncionales son útiles para la prepara-
ción de un polímero de dieno conjugado.

20 Según la invención, se proporciona un proce-
dimiento para la preparación de un polímero de dieno
conjugado, que comprende polimerizar el dieno conjugado
en presencia de un iniciador a base de litio, para formar
un polímero que lleva un ión de litio, y después poner
25 en contacto el polímero que lleva el ión de litio con dos
23.7.69.



de 0,25 a 10 moles, por mol de ión de litio, de un compuesto monofuncional que tiene sólo un punto reactivo capaz de reaccionar con el enlace de carbono-litio del polímero que lleva el ión de litio.

5 Aunque el mecanismo exacto de las reacciones de copulación según la invención no está comprendido claramente, las ecuaciones siguientes ilustran distintas posibilidades que se cree que tienen lugar en un sistema según la invención.



En las ecuaciones anteriores, el símbolo "P" se refiere a la cadena de polímero que lleva un ión de litio terminal. La letra R representa cualquier grupo de hidrocarbilo. Los resultados obtenidos con compuestos mo

25
23.7.69.



5 nofuncionales son enteramente inesperados, dados los
informes y resultados presentados en la literatura en
el sentido de que se requieren compuestos polifunciona-
les para los procedimientos de copulación. Se ha compro-
bado que los polímeros preparados según la invención
10 tienen una capacidad de transformación o tratamiento
sustancialmente mejor, además de mejores propiedades fí-
sicas a temperaturas elevadas. Son adecuados para su
subsiguiente hidrogenación. Especialmente en el caso de
la preparación de copolímeros de bloque, el empleo de
un agente de copulación según la invención, conduce a
un producto final que tiene propiedades deseadas, a cau-
sa de su estructura equilibrada, dada la falta de nece-
sidad de vulcanización.

15 Según la invención, pueden ser preparados
homopolímeros de dienos conjugados, tales como el iso-
preno o el butadieno, copolímeros al azar de dienos con-
jugados con hidrocarburos aromáticos sustituidos por ra-
dicales monovinílicos, tales como copolímeros de buta-
20 dieno con estireno, y particularmente copolímeros de
bloque de estos monómeros. Los copolímeros de bloque pue-
den ser representados por la configuración general
 $(A-B)_n/Li$, en la que A representa un bloque de polímero
de un hidrocarburo aromático sustituido por monovinilo,
25 B un bloque de polímero de un dieno conjugado, y n es

23.7.69.



un número entero entre 1 y 8. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático sustituido por un radical monovinílico constituye del 15 al 65% en peso, y en particular del 20 al 55% en peso del polímero que termina en litio, y

5 cada uno de los bloques A de polímero tiene un peso molecular medio de entre 7.500 y 50.000, y en particular entre 9.000 y 30.000. Como hidrocarburo aromático sustituido por radical monovinílico pueden emplearse el estireno, alfa-metil estireno, y mezclas de estos monómeros.

10 El bloque de polímero de dieno conjugado puede derivarse de la polimerización de dienos conjugados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula, y particularmente el butadieno, isopreno y sus mezclas. El bloque B de polímero, que se caracteriza por su carácter elastomérico, puede ser también un copolímero al azar de un dieno conjugado con un hidrocarburo aromático sustituido por un radical monovinílico, siempre que las proporciones sean tales que se cree un bloque elastomérico. Usualmente, puede ser uno en el que las unidades de hidrocarburo aromático sustituido por radical monovinílico están presentes en una proporción minoritaria inferior al 50% en peso.

El polímero que termina en litio es preparado preferiblemente en un medio hidrocarbonado inerte, tal como un hidrocarburo aromático o nafténico, por ej.

25
23.7.69.



benceno o ciclohexano, que puede ser modificado empleando un alqueno o alcano, tales como pentenos o pentanos, siendo formado el polímero de dieno conjugado por el empleo de un iniciador de organo-monolitio, tal como un litio-alcoholo. Es preferido el butilo secundario-litio para este fin, aunque pueden utilizarse otros catalizadores de alcohol-litio, teniendo el grupo de alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono.

La distribución de pesos moleculares es ensanchada empleando proporciones relativamente pequeñas de un compuesto monofuncional como agente de enlace o acoplamiento. Empleando proporciones del orden de desde 0,4 a 5 moles del agente de acoplamiento por mol de ión de litio, se obtiene un polímero final en el que predominan las especies de polímeros que tienen sustancialmente un peso molecular doble del de las de un polímero final obtenido sin aplicar un agente de enlace o copulación según la invención.

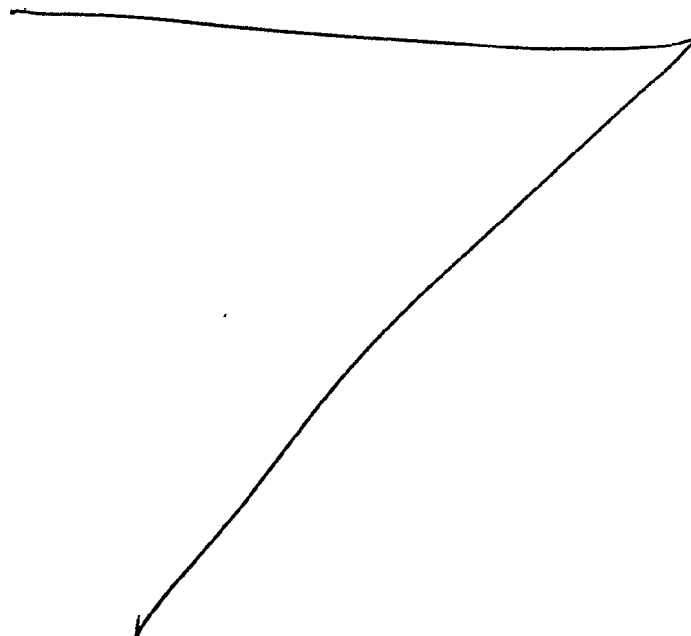
El agente de copulación monofuncional ha de ser inyectado en el sistema después de la formación de polímeros de dieno conjugado del peso molecular intermedio deseado. Si son introducidos durante la polimerización, se comprueba que el producto así obtenido tiene pesos moleculares sustancialmente inferiores a los obtenidos si se omiten del sistema de polimerización, y muy

25
23.7.69.



inferiores a los que se obtienen si son introducidos sólo una vez completada la polimerización hasta el grado deseado.

5 Los monoésteres son un grupo preferido de compuestos monofuncionales. Pueden ser formados a partir de ácidos monobásicos tales como los ácidos grasos, ácidos monobásicos hidroxilados, ácidos no saturados
10 juntamente con alcoholes monovalentes esterificantes, tales como los alcoholes grasos o alcoholes no saturados. En la lista siguiente se dan ejemplos típicos de estos ácidos, así como de los ésteres que pueden emplearse.



23.7.69.

23.7.69.

Acidos grasos	Alcoholes grasos	Alcoholes no saturados	Acidos no saturados.
Acido acético	Metanol	Alcohol alílico	Acido acrílico
Ac. propiónico	Etanol	Alcohol metilílico	Acido metacrílico
Acido butírico	Propanol	Acidos hidroximono-básicos	Ac. isocrotónico
Acido fórmico	Butanol	Acido láctico	Acido angélico
Acido pivalico	Pentanol	Acido glicólico	Acido benzoico
<u>Acidos grasos</u>		<u>Alcoholes grasos</u>	
Acido valérico		Fenol	
Acido caproico		Isopropanol	
		Cresol	
		Octanol	
		Hexanol	
		<u>Esteres</u>	
Acetato de metilo		Acetato de vinilo	Caproato de amilo
Acetato de etilo		Acrilato de butilo	
Acetato de propilo		Acrilato de etilo	
Formiato de metilo		Metacrilato de butilo	
Formiato de etilo		Butirato de alilo	
Acetato de amilo		Butirato de amilo	



25 MAR 1969

Otros tipos de compuestos monofuncionales que pueden ser empleados en lugar de los monoésteres preferidos, o además de ellos, incluyen las sales metálicas de los ácidos anteriores, los nitrilos, amidas, cetonas, isotiocianatos, acetilenos e isocianatos. Los ejemplos típicos de estos agentes incluyen el benzonitrilo, isocianato de metilo, isocianato de fenilo, acetileno, etc.

La reacción entre el compuesto monofuncional y el compuesto terminado en litio puede ser efectuada en el mismo medio de reacción en que es preparado el polímero terminado en litio, o, alternativamente, la disolución así preparada puede ser añadida a otro recipiente que contiene una dispersión de los monoésteres u otros agentes funcionales. Aparentemente, la reacción es esencialmente instantánea, pero dependerá en parte de la temperatura, que preferiblemente está entre 20 y 100°C, y aún más preferiblemente de 25 a 75°C. Usualmente, la mezcla de reacción es mantenida sólo momentáneamente, o durante períodos de hasta cuatro horas. Los períodos de reacción preferidos son de entre 10 minutos y 1 hora. El procedimiento puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua. Después de la reacción, el producto es neutralizado, por ejemplo por adición de agua, alcohol u otros reactivos, con el fin de separar los

25
23.7.69.



iones de litio presentes. Después, el producto es recuperado, por ejemplo por coagulación empleando alcohol, acetona o agua caliente y/o vapor de agua, o ambos, o secado por pulverización, para recuperar un producto polimérico con un peso molecular medio sustancialmente mayor, teniendo las especies presentes predominantes un peso molecular medio de al menos 2 veces, y usualmente de 2 a 4 veces, el del polímero que termina en litio.

EJEMPLO I

10 Fue preparado un copolímero de bloque terminado en litio, en disolvente de ciclohexano, empleando butil secundario-litio como iniciador, y polimerizando primero estireno a 50°C para formar un primer bloque de poliestireno, e inyectando después butadieno para
15 formar un bloque de polibutadieno, teniendo por tanto el copolímero de bloque "activo" así formado la estructura poliestireno-polibutadieno-litio. Se determinó que este copolímero de bloque terminado en litio tenía pesos moleculares medios de 14.000 en el bloque de poliestireno, y que el bloque de polibutadieno tenía un peso
20 molecular medio de 35.000 y llevaba un ión de litio. Este polímero fue hecho reaccionar durante 1 hora a 60°C con dos equivalentes de acetato de vinilo (1 mol) por cada mol de polímero activo. Fueron dimerizadas aproximadamente el 80% de las cadenas.

25
23.7.69.



EJEMPLO II

Fue preparado un copolímero de bloque en disolución en hidrocarburo, con la configuración poliestireno-polibutadieno-litio, siendo el peso molecular de los bloques de 14.500 y 35.500, en promedio, en los dos bloques respectivos. La disolución del copolímero de bloque activo que llevaba un ión terminal de litio fue añadida a un equivalente (1/2 mol) de acetato de etilo a 25°C. La mezcla de reacción fue agitada durante 2 horas a 25-60°C, y después tratada con alcohol metílico para separar el ión de litio residual. Las determinaciones de peso molecular indicaron que el 76% de las cadenas poliméricas se habían dimerizado, formando polímeros con la configuración poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

El polímero copulado tenía las siguientes propiedades físicas a 70°C:

Resistencia a la tracción	33 kg/cm ²
Módulo al 300%	20 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	900%
Deformación permanente a la rotura	60%

EJEMPLO III

Con el fin de determinar si un gran exceso del monoéster alteraría los resultados del aumento de peso molecular, fueron empleados la misma mezcla de reacción.

25 MAR 1971



ción y el mismo éster (véase Ejemplo II) en un sistema en el que 10 equivalentes (5 moles) de acetato de etilo por mol de ión de litio fueron combinados con polí-
mero de bloque inicial "activo", a 25-60°C durante 2
5 horas. En este caso, el aglutinante del polímero fue añadido a una disolución del éster. El polímero resul- tante fue analizado para determinar su peso molecular, y se comprobó que había sido dimerizado el 88% del polí-
mero de poliestireno-polibutadieno terminado en litio.
10 Así pues, ésto indica que hay muy poca diferencia en el aumento en el peso molecular al emplear un gran exceso del monoéster, con esta técnica de adición "invertida".

23.7.69.



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de un polímero de dieno conjugado, que comprende polimerizar el dieno conjugado en presencia de un iniciador basado en litio, para formar un polímero que lleva un ión de litio, y después poner en contacto el polímero que lleva el ión de litio con desde 0,25 a 10 moles, por mol de ión de litio, de un compuesto monofuncional que tiene solamente un punto reactivo capaz de reaccionar con el enlace de carbono-litio del polímero que lleva el ión de litio.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto monofuncional se emplea en una proporción de desde 0,4 a 5 moles por mol de ión de litio presente en la mezcla de reacción.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el compuesto monofuncional es un éster de un alcohol monovalente y un ácido monobásico.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la reacción entre el compuesto monofuncional y el polímero terminado en litio se lleva a cabo en el mismo medio de reacción en el que es preparado el polímero terminado en litio.

23.7.69.



5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la reacción entre el compuesto manofuncional y el polímero que termina en litio se lleva a cabo a una temperatura de desde 25 a 75°C.

9

6.- Un procedimiento para la preparación de un polímero de dieno conjugado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

102

La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1971

F.A.

Por Poderes.
[Signature]