

382464

P.- 45.442

p 4843 Sp II

REGION TECNICA
CLASIFICACION I. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>D</u>

Memoria descriptiva



para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

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

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 370.309, solicitada el 10 de Agosto de 1969 por:
"Un procedimiento para la preparación de un polímero de dieno conjugado" (Clase Internacional C08d).

38246A 442

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIME-
RO DE DIENO CONJUGADO

-5 AGO



5

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

10

15

20

Los dienos conjugados han sido polimerizados para formar homopolímeros, copolímeros al azar y copolímeros de bloque. Una de las clases conocidas de iniciadores para la preparación de tales polímeros comprende litio metálico o compuestos orgánicos basados en litio. Como tales pueden utilizarse los compuestos de alcohol litio, por ejemplo sec-butil litio. Un procedimiento de polimerización de un dieno conjugado en presencia de uno de tales iniciadores da como resultado uno de los denominados "polímeros vivientes" que contiene cadenas de polímero que poseen, como mínimo, un ión litio activo. Dentro de las limitaciones del medio, este "polímero viviente" es capaz de continuar la polimerización o de reaccionar con muchas otras sustancias.

25

Los polímeros que tienen un peso molecular razonablemente alto, muestran una resistencia

-5A



5 a la tensión elevada, así como un alto módulo y un
alto grado de alargamiento. El peso molecular pro-
medio del polímero aumenta a medida que la propor-
ción relativa de iones litio disminuye en el sis- -
tema. Para obtener un polímero con un peso molecu-
lar promedio alto, debe utilizarse una pequeña can-
tidad de iones litio. Sin embargo, a medida que --
la concentración de iones litio en el sistema, dis-
minuye, decrece la velocidad de polimerización. --
10 Por consiguiente, la producción de polímero con --
un peso molecular promedio alto, está asociada, --
frecuentemente, con periodos de polimerización in--
debidamente prolongados. Además, las soluciones --
resultantes son extremadamente viscosas y difíci- -
15 los de manejar, debido al alto peso molecular.

Pueden prepararse copolímeros de bloque -
que tienen la configuración general A-B-A, en la --
que cada A representa un bloque polímero de un hi--
drocarburo aromático monovinil-sustituído, tal co--
20 mo el poliestireno, y B es un bloque polímero de un
diene conjugado, mediante inyección sucesiva de - -
los dos monómeros diferentes, en el sistema de po--
limerización. Este método de preparación tiene la
posibilidad de dar resultados a reacciones secunda-
25 rias indeseables y a especies que tienen estructu--

382464

ras distintas de las deseadas. Estas desventajas son debidas, probablemente, al cese del crecimiento de las cadenas poliméricas.

5 Además, pueden prepararse copolímeros de bloque de la configuración general anteriormente --
indicada, utilizando hidrocarburos halogenados como agentes de acoplamiento. Utilizando un proceso de acoplamiento, se forma primeramente uno de los --
10 bloques terminales, A, deseados, polimerizándose --
seguidamente el dieno conjugado pero ahora hasta --
la mitad del peso molecular deseado para el polímero final. De esta forma se forma el copolímero de bloque "viviente" intermedio $A\frac{1}{2}BLi$. Esto se acopla, a continuación, a él mismo con el empleo de --
15 un agente de acoplamiento adecuado, tal como un dihalo alcano, formando el copolímero de bloque deseado A-B-A. El empleo de hidrocarburos halogenados como agentes de acoplamiento tiene la desventaja de que son corrosivos. Además, los residuos de
20 halógeno en el copolímero de bloque final, son indeseables, dado que actúan como venenos de los catalizadores de hidrogenación, si el copolímero de bloque final, se hidrogena seguidamente.

25 Los hidrocarburos halogenados que se --
emplean como agentes de acoplamiento para preparar

- 5 AGO



5 copolímeros de bloque con compuestos polares poli-
funcionales. Hasta la fecha se ha considerado ne-
cesario utilizar compuestos polares polifuncionales
para los procesos de acoplamiento. Se ha descubier
to ahora que son útiles para la preparación de po-
límeros de dieno conjugado, agentes de acoplamiento
monofuncionales.

10 Según la Solicitud de Patente previa --
número 370.309, se prepara un polímero de dieno --
conjugado polimerizando el dieno conjugado en pro-
sencia de un iniciador basado en litio, para formar
un polímero que soporta un ion litio y poniendo --
en contacto, después de esto, el polímero que so-
porta el ion litio con una cantidad comprendida on-
15 tre 0,25 y 10 moles por mol de ion litio de un com-
puesto monofuncional, que tiene solamente un lu- -
gar reactivo capaz de reaccionar con el enlace car-
bono a litio, del polímero que soporta el ion li- -
tio.

20 La presente Invención proporciona un --
procedimiento para la preparación de un polímero --
de dieno conjugado, que comprende polimerizar el --
dieno conjugado en presencia de un iniciador basa--
do en litio, para formar un polímero que soporta --
25 un ion litio, y poner en contacto, después, el po--

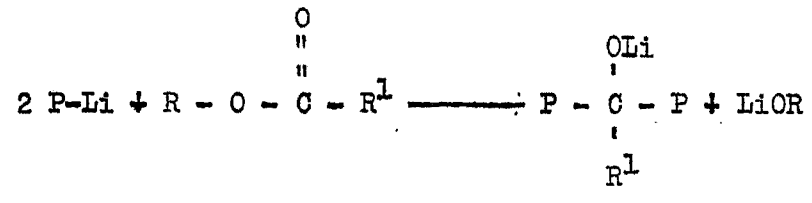


límero que soporta el ion litio con una cantidad --
comprendida entre 0,25 y 10 moles, por mol de ion --
litio, de un mono-éster que deriva de un alcohol --
aromático monovalente y un ácido aromático monocar-
boxílico.

5

Aún cuando el mecanismo exacto de las --
reacciones de acoplamiento según la Invención no --
se comprende con claridad, la ecuación siguiente --
ilustra una posibilidad que se cree ocurre en un --
sistema según la Invención.

10



15

En la ecuación anterior, el símbolo --
"p" se refiere a la cadena de polímero que soporta
un ion litio terminal. La letra R representa cual-
quier grupo hidrocarbilo aromático. Los resultados
obtenidos con compuestos monofuncionales son total-
mente inesperados, especialmente a la vista de lo --
establecido y de los resultados presentados en la --
bibliografía, de que se requieren compuestos poli--
funcionales para los procesos de acoplamiento. --

20

25

24-7-70

- 6 -

382464



Los polímeros preparados mediante el procedimiento según la Invención, se ha encontrado que tienen una capacidad de tratamiento sustancialmente mejor, -- además de propiedades físicas mejoradas a temperaturas elevadas. Son adecuados para la hidrogenación subsiguiente. Especialmente en el caso de -- la preparación de copolímeros de bloque, el empleo de un agente de acoplamiento según la Invención, -- conduce a un producto final que tiene propiedades --
5
10
descadadas, debido a una estructura equilibrada, teniendo en cuenta la falta de necesidad de vulcanización.

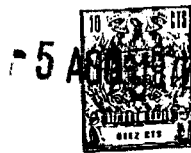
Según la Invención, pueden prepararse -- homopolímeros de dienos conjugados, tales como isopreno o butadieno, copolímeros al azar de dienos --
15
conjugados con hidrocarburos aromáticos monovinil -- sustituidos, tales como copolímeros de butadieno -- con estireno y, especialmente, copolímeros de bloque de tales monómeros. Los copolímeros de bloque
20
pueden representarse mediante la configuración general $(A-B)_n/Li$, en la que A representa un bloque -- polímero de un hidrocarburo aromático monovinil sustituido, B un bloque polímero de un dieno conjugado y n es un número entero comprendido entre 1 y 8. --
25
Preferiblemente, el hidrocarburo aromático monovi--



- 5 A

nil-sustituído constituye del 15 al 65 % en peso, en especial del 20 al 55 % en peso, del polímero terminado en litio, y cada bloque polímero A tiene un peso molecular promedio comprendido entre 7.500 y 50.000, en particular entre 9.000 y 30.000. Como hidrocarburo aromático monovinil sustituído puede utilizarse estireno, alfa-metil estireno y mezclas de estos monómeros. El bloque polímero de dieno conjugado puede obtenerse por polimerización de dienos conjugados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula, especialmente butadieno, isopreno y mezclas de los mismos. El bloque polímero B, que se caracteriza por su carácter elastomérico, puede ser también un copolímero al azar de un dieno conjugado con un hidrocarburo aromático monovinil-sustituído, mientras las proporciones sean tales que se cree un bloque elastomérico. Habitualmente este es uno en el que las unidades de hidrocarburo aromático monovinil sustituído están presentes en una proporción menor, que es inferior al 50 % en peso.

El polímero terminado en litio se prepara, preferiblemente, en un medio hidrocarbonado inerte, tal como, un hidrocarburo aromático o nafénico, por ejemplo benceno o ciclohexano, que pue-



de ser modificado utilizando un alqueno o alceno, -
tal como pentenos o pentanos, formándose el polímero
de dieno conjugado mediante el empleo de un iniciador
organo-monolítico, tal como un alcohol li-
5 tio. Se prefiere el sec-butil litio para este propó-
sito, aunque pueden utilizarse otros catalizado-
res de alcohol litio, teniendo el grupo alcoholilo de
1 a 8 átomos de carbono.

La distribución de peso molecular es --
10 ensanchada mediante el empleo de proporciones rela-
tivamente pequeñas de un compuesto monofuncional, -
como agente de acoplamiento. Utilizando cantida-
des del orden de 0,4 a 5 moles del agente de aco-
plamiento por mol de ion litio, se obtiene un polí-
15 mero final en el que predominan las especies poliné-
ricas que tienen, sustancialmente, un peso molecu-
lar promedio dos veces mayor que el del polímero --
final obtenido sin emplear un agente de acoplamiento,
según la Invención.

20 El agente de acoplamiento monofuncio-
nal debe inyectarse en el sistema a continuación --
de la formación de los polímeros de dieno conjuga-
dos del peso molecular intermedio deseado. Si se -
introducen durante la polimerización, se encontra-
25 rá que el producto así obtenido tiene pesos molecu-



5

lares sustancialmente inferiores que si han sido -
omitidos del sistema de polimerización y mucho más
bajos que si fueran introducidos solamente después
de que la polimerización se ha completado hasta el
grado deseado.

5

Los ésteres que se utilizan como agen--
tes de acoplamiento monofuncionales, en el procedi-
miento según la presente invención, permiten efica-
cias de acoplamiento inesperadamente elevadas, es -
decir, superiores al 90 %. Esto quiere decir que -
por lo menos el 90 % de los polímeros de litio in--
termedios, se unen para formar dímeros acoplados. -
Los alcoholes adecuados incluyen el fenol, los cro-
soles y los naftoles. Ácidos adecuados son los áci-
dos benzoico, naftoico y toluico. Los ésteres pre-
feridos son el benzoato de fenilo, el naftoato de -
cresilo y el toluato de fenilo. Pueden utilizarse
sus mezclas. Los productos acoplados, obtenidos --
mediante el empleo de la clase preferida de agen- -
tes de acoplamiento, muestran propiedades físicas -
especialmente mejoradas, que incluyen, particular--
mente, su capacidad de secado, su resistencia a la
tensión, dureza, flujo en fusión y respuesta a la -
dilución en aceites.

10

15

20

25

Los agentes de acoplamiento, tales co--



no dibromoalcanos y monoésteres de alcoholes mono-
valentes no aromáticos, dan por resultado, habitual-
mente, una eficacia de acoplamiento de menos del --
90 %. Por consiguiente, cualquier material no aco-
5 plado, permanece en el producto (a menos que se --
separe del mismo) como un diluyente de grado rela-
tivamente bajo, pero relativamente caro. Por con-
siguiente, para un nivel dado de propiedades físi-
cas tales como las descritas anteriormente, cuanto
10 mayor es la eficacia de acoplamiento, mayor será --
la cantidad de aceite que puede añadirse al produc-
to altamente acoplado, en comparación con un pro- -
ducto obtenido mediante un acoplamiento relativamen-
te ineficaz. La capacidad para reemplazar la por-
15 ción sin acoplar por aceites diluyentes de bajo --
costo, tales como aceites minerales, es especial- -
mente atractiva, dado que los costos del producto -
polimérico pueden ser mayores en la proporción de -
5-20 veces más, que el aceite mineral. Pueden ha-
20 cerse ajustes entre las diversas propiedades físi-
cas onumeradas anteriormente, alterando los pesos -
moleculares individuales de los bloques polímeros -
y uniendo, después de ello, con un agente de aco- -
plamiento de alta eficacia, tal como el benzoato de
25 de fenilo, seguido de dilución del producto con un



aceite mineral.

5 La reacción entre el compuesto monofun-
cional y el polímero terminado en litio, puede efect-
tuarse en el mismo medio de reacción en que se pre-
para el polímero terminado en litio, o, alternati-
vamente, la solución así preparada puede añadirse --
a otro recipiente que contenga una dispersión de --
los mono-ésteres u otros agentes funcionales. La --
reacción es, al parecer, esencialmente instantánea,
10 pero depende en parte de la temperatura, que está --
comprendida, preferentemente, entre 20 y 100° C, --
y todavía más preferentemente entre 25-75° C. La --
mezcla de reacción se retiene solo momentáneamente --
te, o durante periodos de hasta cuatro horas. Los
15 periodos de reacción preferidos están comprendidos
entre 10 minutos y 1 hora. El procedimiento puede
llevarse a cabo por tandas o en forma continua. --
Siguiendo la reacción, el producto se neutraliza --
como, por ejemplo, añadiendo agua, alcohol u otros
20 reactivos, al objeto de eliminar los iones litio --
presentes. El producto se recoge después, por ejem-
plo, mediante coagulación utilizando alcohol, aceto-
na o agua caliente y/o vapor, o ambos, o secando --
por pulverización, para recoger un producto polí- --
25 mero que tiene peso molecular promedio sustancial--



mente aumentado, teniendo las especies predominan--
 tes presentes un peso molecular promedio de 2 veces
 como mínimo y, habitualmente, de 2-4 veces, el del
 polímero terminado en litio.

5

EJEMPLO I (No según la presente Invención).

10

15

20

25

Se preparó un copolímero de bloque ter--
 minado en litio, en disolvente de ciclohexano, uti--
 lizando sec-butil litio como iniciador y polimeri--
 zando primeramente estireno a 50° C, para formar --
 en primer lugar un bloque poliestirénico y después
 inyectando butadieno para formar un bloque polibu--
 tadiénico, teniendo entonces el bloque viviente así
 formado, la estructura poliestireno-polibutadieno--
 litio. Se determinó que este copolímero de bloque,
 terminado en litio, tenía pesos moleculares promo--
 dios, en el bloque poliestirénico, de 14.000, y --
 que el bloque polibutadiénico tenía un peso molccu--
 lar promedio de 35.000 y soportaba un ion litio. -
 Este polímero se hizo reaccionar durante 1 hora, --
 a 60° C, con dos equivalentes de acotato de vinilo
 (1 mol) por cada mol de polímero viviente. Alrede--
 dor del 80 % de las cadenas se dimerizaron.



EJEMPLO II (No según la presente Invención)

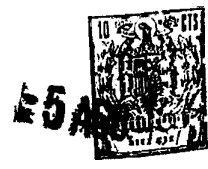
5 Se preparó un copolímero de bloques, en una solución hidrocarbonada, que tenía la configuración poliestireno-polibutadieno-litio, siendo el peso molecular por bloque de 14.500 y 35.500 por término medio en los dos bloques respectivos. A la solución del copolímero de bloque, viviente, que soportaba un ion litio terminal, se añadió un equivalente (1/2 mol) de acetato de etilo, a 25° C. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 25-60° C y después de esto se trató con alcohol metílico para eliminar los iones litio residuales. Las determinaciones de peso molecular indicaron que el 76 % de las cadenas poliméricas de había dimerizado formando polímeros que tenían la configuración poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

15 El polímero, acoplado, tenía las siguientes propiedades físicas a 70° C:

20

Resistencia a la tensión	33 kg/cm ²
Módulo, 300%	20 kg/cm ²
Alargamiento a rotura	900%
Deformación a rotura	60%

25



EJEMPLO III (No según la presente Invención)

5 al objeto de determinar si un gran ex-
 ceso del mono-éster podría alterar los resultados -
 de aumento del peso molecular, la misma mezcla de -
 reacción y el mismo éster (Véase Ejemplo II) se uti-
 lizaron en un sistema en el que se combinaron 10 --
 equivalentes (5 moles) de acetato de etilo por mol
 de ion litio, con el polímero de bloque, viviente, -
 10 inicial, a 25-60° C durante 2 horas. El "pegamen-
 to" de polímero se añadió a una solución del éster,
 en este caso. El polímero resultante se analizó --
 para comprobar el peso molecular y se encontró que
 el 88 % del polímero de poliestireno-polibutadieno-,
 15 terminado en litio, se había dimerizado. Así, - -
 pues, se indica que hubo muy pequeña diferencia --
 en el aumento de peso molecular, cuando se empleó -
 un gran exceso del mono-éster, bajo esta técnica de
 adición "invertida".

20

EJEMPLO IV (según la presente Invención)

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo
 I excepto que se utilizó benzoato de fenilo como --

382464



agente de acoplamiento. Más del 96 % del polímero intermedio (poliestireno-polibutadieno-litio) se acopló formando el producto final desecado, a saber, poliestireno-polibutadieno-poliestireno. Al objeto de determinar el efecto de polímero residual de dos bloques y de aceite en los productos completamente acoplados, se hicieron mezclas de estos componentes, como se muestra en la tabla que figura a continuación. Puede apreciarse que la mezcla N^o 1, que comprende esencialmente el 100 % del producto acoplado, tenía una combinación sobresaliente de propiedades físicas y que cualquier polímero de dos bloques, utilizado para diluir este producto totalmente acoplado, degradaba el conjunto de propiedades. Es notable el que la adición de aceite pudo ser tolerada en una gran extensión y que todavía permanecían una serie de propiedades físicas similares a las obtenidas con el producto habitualmente obtenido mediante el empleo de agentes de acoplamiento de eficacia inferior, a saber, aquellos que podían ser combinaciones de polímeros de dos y tres bloques, como en las mezclas 2 y 3.

Pegamentos del producto totalmente acoplado y de una mezcla que se parecía a la mezcla 2, se diluyeron con un aceite mineral diluyente de

5 AGO 1970

caucho y se sometieron a coagulación con vapor, para formar fragmentos de caucho que se sometieron -- después a desecación en aire caliente. Se encontró que el producto totalmente acoplado podía diluirse con más de 70 partes de aceite por 100 partes de polímero y aún se secaba tan bien o mejor -- que el producto de eficacia de acoplamiento inferior, cuando se diluía con 55 partes de aceite solamente.

5

10

24-7-70

- 17 -

382464

24-7-70

T A B L A

Número de la muestra

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

A.- Composición (partes)

15S - 64B - 15S#	100	100	100	100	100	100	100
14S - 29B ^{##}	-	10	20	30	-	-	-
Accite	-	-	-	-	10	20	30

B.- Propiedades físicas

Módulo, 100%, M ₁₀₀ (kg/cm ²)	27	22	19	19	22	16	19
Módulo, 300%, M ₃₀₀ (kg/cm ²)	32	29	26	26	29	23	24
Módulo, 500%, M ₅₀₀ (kg/cm ²)	55	46	38	37	47	36	35
Resistencia a la tensión, T _B (kg/cm ²)	411	395	355	322	375	322	283
Extensión a rotura, E _B (%)	819	910	1.103	1.391	904	1.000	1.300
Dureza, Shore A	70	67	65	63	59	56	50

C.- Flujo en fusión

Flujo en fusión: Condición G
(gm/10 min.)=

	0,165	0,28	0,59	0,77	0,55	1,95	7,6
--	-------	------	------	------	------	------	-----

Policstireno-polibutadieno-poliestireno que tiene pesos moleculares de bloques, de 15.000-64.000-15.000.

Policstireno-polibutadieno que tiene pesos moleculares de los bloques de 14.000-29.000.

5 AGO 1970





La presente solicitud que corresponde al la pre-
 sentada en Estados Unidos de América con fecha 7 de Agosto
 de 1969, bajo el número 848.324 se acoge a los benefi-
 cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
 Industrial.

REIVINDICACIONES

=====

10

Los puntos de invención propia y nueva que se
 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certi-
 ficado de Adición en España, son los siguientes:

15

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-
 tente principal nº 370.309, solicitada el 7.8.1969 por:

10

"Un procedimiento para la preparación de un plímero de
 dieno conjugado, que comprende polimerizar el dicho con-
 jugador" caracterizadas porque la polimerización se lle-
 va a cabo en presencia de un iniciador basado en litio,
 para formar un polímero que soporta un ion litio, y, poner
 en contacto, después, el polímero que soporta el ion li-
 tio, con una cantidad comprendida entre 0,25 y 10 moles,
 por mol de ion litio, de un mono-éster derivado de un
 alcohol monovalente aromático y un ácido monocarboxílico
 aromático.

15

2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las
 que el mono-éster se utiliza en una cantidad comprendida
 entre 0,4 y moles, por mol de ion litio presente en la
 mezcla de reacción.

20

3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó la 2,
 en las que se utiliza como agente de acoplamiento, benzoa-

27 NOV 1972

to de fenilo, naftoato de cresilo o toluato de fenilo,
o una mezcla de estos mono-ésteres.

5

4.- Mejoras introducidas en el objeto de la
Patente principal No. 370.309, solicitada el 7 de Agos-
to de 1969 por: "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.

10

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

Madrid, 27 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburo
Por Fomentar

6-11-72

MCM

382464