

SECCION TECNICA
SOCIACION S.P.C.
CLASE 08
SUBCLASE F

P.- 45.745

383655

P 3568 Sp.

383655

Memoria descriptiva



200

para solicitar PATENTE DE INVENCION 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, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS EN BLOQUE"

(Clase Internacional COBf)

POOR
QUALITY

27 OCT



5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros en bloque hidrogenados de un dieno conjugado y un hidrocarburo monovinílico aromático, por hidrogenación de un copolímero en bloque, en solución, en presencia de un catalizador que comprende un producto de reacción de un compuesto de alcohol-aluminio y una sal de metal de transición, estando comprendida entre 1:1 y 10:1 la relación molar entre aluminio y el metal de transición.

10 Los copolímeros en bloque son copolímeros con cadenas polímeras que contienen bloques alternativos de homo- o copolímeros, difiriendo materialmente cada bloque del bloque adyacente siguiente. El copolímero en bloque más simple es uno que tiene la configuración A-B, donde A representa, por ejemplo, un bloque de poliestireno, y B, por ejemplo, un bloque de poliisopreno. Los copolímeros en bloque usados en el procedimiento según la invención pueden ser lineales o no lineales. Los copolímeros en bloque lineales pueden tener la configuración general A-B-A, donde A representa un bloque polímero de un hidrocarburo monovinílico aromático, mientras que B representa un bloque polímero de un dieno conjugado. El bloque polímero A puede ser también uno en el que predominen las unidades de hidrocarburo monovinílico aromático, mientras que el bloque polímero B puede ser también uno en que predominen las unidades de dieno conjugado. Además de, o en vez de los polímeros lineales, se pueden usar polímeros en bloque no lineales. Los copolí-

15.10.70

383655



meros en bloque, tanto lineales como no lineales, se -
representan de la mejor forma por las dos fórmulas ge-
nerales $A-(B-A)_n$ y $A-B-(B-A)_n$, donde A y B son como
antes, siendo el subíndice n de 1 a 5. Sin embargo, -
5 el presente procedimiento no está confinado a los copo-
limeros en bloque en que los bloques A y B son según
se han indicado antes, sino que comprende también el
uso de copolimeros en bloque en los que A representa -
un bloque polímero de un dieno conjugado o en el que
10 predominan las unidades de dieno conjugado, y B repre-
senta un bloque polímero de un hidrocarburo monoviní-
lico aromático o en el que predominan las unidades de
hidrocarburo monovinílico aromático. Además, el pre--
sente procedimiento puede comprender el uso de copolí-
15 meros en bloque en los que A, o B, o ambos, son blo-
ques copolimeros al azar de un dieno conjugado y un -
hidrocarburo monovinílico aromático. El dieno conjuga-
do puede ser isopreno o butadieno, y el hidrocarburo
monovinílico aromático puede ser estireno o alfa-me-
20 tilestireno.

Se ha hallado que los copolimeros en bloque
del tipo antes mencionado son sensibles a la degrada-
ción térmica y degradación por oxidación a temperatu-
ras elevadas. Pueden ser estabilizados por hidrogena--
25 ción. Si la estabilización de los copolimeros en blo-
que es llevada a cabo bajo las condiciones usualmente -
necesarias para una rápida hidrogenación, tiene como
resultado una severa degradación de las cadenas polí-
meras.

30 Las desventajas de la hidrogenación se dejan

20 00



5 sentir particularmente si se usan copolímeros en bloque que presentan propiedades elastómeras termoplásticas. Estos copolímeros en bloque tienen propiedades - elastómeras extraordinarias sin necesidad de vulcanización. Además, son plastificables de manera reversible. Esto significa que los copolímeros en bloque, sin ser vulcanizados, presentan a temperatura normal propiedades elastómeras, y se comportan como vulcanizados elastómeros obtenidos del polibutadieno, poliisopreno y copolímeros al azar de estireno y butadieno, por calentamiento se hacen blandos y son fácilmente --
10 tratados, y por enfriamiento recuperan su resistencia y sus propiedades elastómeras. Por tanto, los copolímeros en bloque que tienen propiedades elastómeras --
15 termoplásticas pueden ser tratados usando los equipos en que normalmente solo se manipulan materiales termoplásticos.

Se ha hallado que la hidrogenación de los - copolímeros en bloque puede ser mejorada por un procedimiento en dos etapas, en el que la primera etapa es
20 efectuada bajo condiciones suaves, y la segunda etapa bajo condiciones más rigurosas, siendo efectuada esta última etapa en presencia de ciertos modificadores catalíticos.

25 El procedimiento según la invención se caracteriza por las siguientes etapas:

a) el copolímero en bloque es hidrogenado a una temperatura menor que 125°C, a presión menor que 70 kg/cm², en ausencia sustancial de modificadores catalíticos,
30

15.10.70

383655



b) la hidrogenación se efectúa hasta que se reduce al menos el 90% de la insaturación alifática, y no se ha reducido más que una pequeña cantidad de la insaturación aromática,

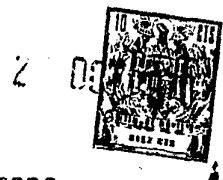
5 c) se añade a la mezcla de reacción de hidrogenación un modificador catalítico, eligiéndose el modificador catalítico del grupo que consta de bases de Lewis y alcoholes, u estando comprendida entre 1:1 y 10:1 la proporción molar entre modificador y aluminio, y

10 d) se continúa la hidrogenación a una temperatura de 100 a 250°C, a una presión de al menos 70 -- kg/cm², hasta que se haya reducido al menos el 40% de la insaturación aromática.

15 Los copolímeros en bloque pueden ser preparados por adición en secuencia de los monómeros polimerizables, durante la polimerización, en presencia de un compuesto de organo-litio como catalizador. También es posible unir un par de bloques polímeros, terminados en litio, que se forman por polimerización en solución, en secuencia, de dos monómeros, en presencia de un compuesto de organo-litio como catalizador.

20 Son ejemplos de agentes de unión los hidrocarburos polivinílicos aromáticos tales como divinilbenceno, polihaloalquenos o alcanos tales como dicloroetano o dibromobutano, y ésteres de ácidos carboxílicos. Los ésteres que pueden ser usados como agentes de copulación son monoésteres y diésteres.

30 Los diésteres que pueden ser usados como agentes de copulación en el procedimiento de la invención -



se derivan de ácidos dicarboxílicos y alcoholes monovalentes. Han de ser aquellos en los que los grupos carboxílicos del ácido del que se deriva el éster están directamente unidos a un átomo de carbono. Los grupos carboxilo están conectados preferiblemente por enlaces carbono-carbono solamente, y en estos enlaces de conexión no hay enlaces carbono-oxígeno presentes.

Los diésteres pueden derivarse de los siguientes ácidos alifáticos:

10

Acidos alifáticos

- | | | |
|----|-----------|-----------|
| | Oxálico | Maleico |
| | Malónico | Fumárico |
| 15 | Succínico | Glutárico |
| | Adípico | Pimélico |
| | Subérico | Sebácico |
| | Itacónico | |

20

Sin embargo, también son agentes de copulación adecuados los diésteres derivados de los ácidos aromáticos siguientes:

Acidos aromáticos

25

- | | | |
|--|-------------|------------|
| | Ftálico | Isoftálico |
| | Tereftálico | Naftálico |
| | Difénico | |

30

Los alcoholes monovalentes de los que se --



derivan los diésteres pueden ser alcoholes monovalentes alifáticos o aromáticos, tales como los relacionados a continuación.

5

Alcoholes monovalentes

	Metílico	Etílico
	n-propílico	Isopropílico
	n-butílico	sec-butílico
10	terc-butílico	Amílico
	Hexílico	Octílico
	Fenílico	Cresílico

15 Los diésteres pueden llevar grupos alcohilo o arilo. Se pueden usar los siguientes diésteres:

Diésteres

	Oxalato de dimetilo	Oxalato de dietilo
20	Malonato de dipropilo	Glutarato de dibutilo
	Pimelato de dihexilo	Adipato de dimetilo
	Adipato de dietilo	Sebacato de dioctilo
	Ftalato de dimetilo	Tereftalato de dietilo

25 Los diésteres antes mencionados no son considerados como agentes de copulación difuncionales, ya que se ha hallado que su uso en el procedimiento según la invención tiene como resultado la producción de productos copulados que tienen 3 ó 4 veces el peso molecular medio del copolímero de bloque de partida.

30

15.10.70

383655

2º OCT



El uso de diésteres tiene como resultado la producción de cadenas de polímero ramificadas.

En vez de diésteres se pueden usar monoésteres como agentes de copulación. Los monoésteres pueden derivarse de ácidos monobásicos tales como ácidos grados, hidroxiaácidos monobásicos, ácidos insaturados, junto con alcoholes monovalentes esterificadores, tales como alcoholes grasos o alcoholes insaturados.

El uso de monoésteres tiene como resultado la producción de cadenas polímeras lineales. Las listas siguientes tipifican los ácidos y alcoholes de que pueden derivarse los monoésteres:

Acidos grasos

- Acido acético
- Acido propiónico
- Acido butírico
- Acido fórmico
- Acido pivalico
- Acido valérico
- Acido caproico

Alcoholes grasos

- Metanol
- Etanol
- Propanol
- Butanol
- Pentanol

383655

473

2 05



Alcoholes grasos

- Fenol
- Isopropanol
- Cresol
- Octanol
- Hexanol

5

Alcoholes insaturados

- Alcohol alílico
- Alcohol metálico

10

Hidroxiácidos monobásicos

- Acido láctico
- Acido glicólico

15

Acidos insaturados

- Acido acrílico
- Acido metacrílico
- Acido isocrotónico
- Acido angélico
- Acido benzoico

20

25

Se pueden usar los siguientes monoésteres:

30

383655

15.10.70



Monoésteres

5

Acetato de metilo	Acetato de vinilo
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
	Caproato de amilo

10

15

20

Los monoésteres más preferidos son aquellos derivados de un alcohol monovalente aromático y un -- ácido monocarboxílico aromático. Estos monoésteres permiten grandes eficacias de copulación, es decir, más del 90%. Con esto se quiere decir que se une al menos el 90% de los polímeros intermedios litiados, para -- formar dímeros copulados. Entre los alcoholes adecuados se incluyen el fenol, cresoles y naftoles. Son ácidos adecuados los ácidos benzoico, naftoico y tóluico. Son ésteres preferidos el benzoato de fenilo, naftoato de cresilo y toluato de fenilo. Se pueden usar sus mezclas.

25

En vez de los ésteres del tipo antes definido, se pueden usar como agentes de unión compuestos que -- tienen al menos 3 puntos reactivos capaces de reaccionar con enlaces carbono-litio. Tales compuestos son poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehidos, policetonas, polianhidridos y polihalogenuros.

30

Los polímeros de hidrocarburo epoxidados tales como polibutadieno líquido epoxidado, y los aceites

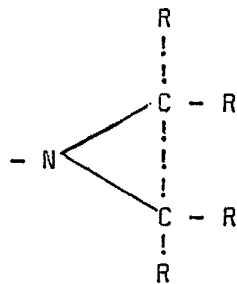


vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxida-
do y aceite de linaza epoxidado, son agentes de copula-
ción especialmente preferidos entre los poliepóxidos.
También se pueden usar otros compuestos epoxi, tales -
5 como 1,2,5,6,9,10-triepoxidecano.

Los poliisocianatos preferidos son aquellos
compuestos que están representados por la fórmula $R(NCO)_m$,
donde R es un radical orgánico polivalente que puede -
ser alifático, cicloalifático o aromático, y que contie-
10 ne de 2 a 30 átomos de carbono, y m es un entero de 3 -
o más, preferiblemente 3 ó 4. Entre los ejemplos de ta-
les compuestos se incluyen el benceno-1,2,4-triisocia-
nato, naftaleno-1,2,5,7-tetraisocianato, trifenilmeta-
notriisocianato, y naftaleno-1,3,7-triisocianato. Es -
15 especialmente adecuado un poliarilpoliisocianato que -
tiene por término medio 3 grupos isocianato por molécu-
la y un peso molecular medio de 380. Estructuralmente,
el compuesto puede ser representado por una serie de --
anillos de benceno sustituidos con isocianato, unidos -
20 a través de enlaces metileno.

Entre las poliiminas, que también son conoci-
das como compuestos de diaziridinilo, los compuestos -
preferidos son aquellos que contienen 3 o más anillos -
de aziridina, según se representa por la fórmula:

25



30

383655

2 OCT.



5 donde cada R puede ser radicales hidrógeno, alcohol, arilo o cicloalcohol, o compuestos de estos grupos - hidrocarbonados, conteniendo el total de grupos R hasta 20 átomos de carbono. Los anillos de aziridina pueden estar unidos a un átomo de carbono, fósforo o azufre. Son ejemplos de estos compuestos los óxidos o sulfuros de triaziridinilfosfina, tales como óxido de -- tri-(1-aziridinil)-fosfina, óxido de tri-(2-metil-1-aziridinil)-fosfina, sulfuro de tri-(2-etil-3-decil-1-aziridinil)-fosfina, óxido de tri-(2-fenil-1-aziridinil)-fosfina y sulfuro de tri-(2-metil-3-ciclohexil-1-aziridinil)-fosfina. Son también adecuadas las triazinas sustituidas con triaziridinilo, y las trifosfatriazinas que contienen 3, 4, 5 ó 6 anillos sustituidos - con aziridinilo. Son ejemplos de estos compuestos la - 2,4,6-tri-(aziridinil)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tri-(2-metil-1-aziridinil)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tri-(2-metil-1-aziridinil)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tri-(1-aziridinil)-2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina, y 2,4,6-tri-(2-metil-n-butylaziridinil)-2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina.

15 Los polialdehidos pueden ser compuestos alifáticos o aromáticos tales como tricarboxialdehido -- 1,4,7-naftalénico, tricarboxialdehido 1,7,9-antracénico y tricarboxialdehido 1,1,5-pentánico.

25 Las policetonas pueden ser representadas por compuestos tales como 1,6-hexandial-3-ona, 1,4,9,10-antracenotetrona y 2,3-diacetonilciclohexanona. Entre - los ejemplos de polianhidridos se incluyen el dianhidrido piromelítico y copolímero de estireno-aldehido maleico.

30 15.10.70

383655

Entre los polihaluros se prefieren los tetrahaluros de silicio, tales como tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio y tetrayoduro de silicio, y los trihalosilanos tales como trifluorosilano, triclorosilano, trichloroetilsilano y tribromobencilsilano. También se prefieren los hidrocarburos polisustituídos con halógeno, tales como el 1,3,5-tri(bromo-etil)benceno y 2,5,6,9-tetracloro-3,7-decadieno, donde el halógeno está unido a un átomo de carbono -- que está en alfa respecto a un grupo activador, tal como un enlace éter, grupo carbonilo o doble enlace carbono-carbono. En los compuestos que contienen halógeno activo pueden estar también presentes sustituyentes que sean inertes respecto a los átomos de litio del polímero terminalmente reactivo. Alternativamente, -- pueden estar presentes otros grupos reactivos adecuados, diferentes del halógeno, como se ha descrito antes. Entre los ejemplos de compuestos que contienen más de un tipo de grupo funcional se incluyen la 1,3-dicloro-2-propanona, 2,2-dibromo-3-decanona, 3,5,5-trifluoro-4-octanona, 2,4-dibromo-3-pentanona, 1,2,4,5-diepoxi-3-pentanona, 1,2,4,5-diepoxi-3-hexanona, -- 1,2,11,12-diepoxi-8-pentadecanona, y 1,3,18,19-diepoxi-7,14-eixosanodiona.

Los copolímeros en bloque pueden ser preparados como sigue. Por ejemplo, se puede polimerizar inicialmente estireno, en presencia del iniciador alcohil-litio, para formar un primer bloque de poliestireno que lleva un ión litio en el extremo en crecimiento de la cadena polímera. Tras conseguir el peso mole-



5 cular deseado, se inyecta un dieno conjugado tal como poliisopreno. Se continúa la polimerización, formando un polímero en bloque intermedio que tiene la estructura poliestireno-poliisopreno-Li. En este punto se puede utilizar la operación de copular, por inyección de un agente de copulación adecuado, tal como adipato de dietilo. Esto causa la formación de polímeros copulados que pueden ser representados sin referencia específica al residuo de agente de copulación.

10 Los catalizadores de hidrogenación que se pueden usar en el procedimiento según la invención comprenden los productos de reacción de compuestos de alcohol-aluminio con carboxilatos y haluros de cobalto o níquel, o con alcóxidos de níquel o cobalto, todos ellos denominados genéricamente en esta memoria descriptiva sales de cobalto o níquel.

15 El compuesto de cobalto o níquel puede ser un carboxilato del metal en el que al menos uno de los grupos carboxilo tenga de 1 a 12, preferiblemente de 2 a 9, átomos de carbono. Las composiciones reducidas pueden ser preparadas y usadas como catalizadores de hidrogenación in situ, o pueden ser preparadas independientemente y antes del uso. Se emplean cantidades de calor moderadas ordinarias para efectuar la reducción de los compuestos metálicos, aunque no se requiere calentamiento. Para mayor conveniencia, se pueden emplear temperaturas de 0 a 250°C, aunque son especialmente adecuadas las temperaturas de ambiente a 200°C.

30 La proporción entre agentes reductores orga-



5 nometálicos y carboxilatos de cobalto o níquel puede -
 variar ampliamente, ya que incluso una reducción par-
 cial tiene como resultado la producción de un catali-
 zador de hidrogenación activo. Se pueden usar propor-
 ciones molares entre compuesto de alcohol-aluminio y
 10 carboxilato de 0,1:1 a 30:1 (preferiblemente de 0,5:1
 a 10:1). Se prefiere que el agente reductor sea un com-
 puesto de alcohol-aluminio exento de halógeno, prefe-
 riblemente un trialcohol-aluminio o un hidruro de al-
 cohil-aluminio, teniendo preferiblemente al menos uno
 de los grupos alcohol de 1 a 10 átomos de carbono, -
 tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, he-
 xilo, octilo, nonilo o decilo.

15 Entre los carboxilatos de cobalto y níquel -
 preferidos se incluyen los acetatos y octoatos o ha-
 luros de níquel o cobalto. Se pueden usar mezclas de -
 carboxilatos o de alcohol-aluminios. El catalizador -
 puede ser homogéneo en forma de suspensión, o soporta-
 do. El catalizador en forma de suspensión puede ser -
 20 preparado fácilmente poniendo en contacto el compuesto
 metálico, en un disolvente anhidro, con el alcohol-
 aluminio, en atmósfera inerte o de hidrógeno seca. Cuan-
 do se sigue este método, la solución se hace negra, -
 se desprende calor, y se forma un depósito negro.

25 Entre los alcóxidos adecuados que pueden ser
 usados en vez de o además de los carboxilatos de cobal-
 to o níquel se incluyen los butóxidos, etóxidos, amiló-
 xidos e isopropóxidos de cobalto o níquel. Sin embargo,
 se prefiere que el alcóxido sea un acetilacetato, o
 30 mezclas de éste con uno de los alcóxidos simples, o con



un carboxilato.

5 La primera etapa de la hidrogenación com-
prende hidrogenar el copolímero en bloque en una so-
lución inerte, bajo condiciones relativamente suaves
y en ausencia sustancial de cualquier modificador -
catalítico. Las condiciones empleadas comprenden una
10 hidrogenación preferiblemente a una temperatura de 0
a 100°C, y una presión menor de 55 kg/cm², durante -
un tiempo suficiente para reducir al menos el 90% de
la insaturación alifática original, pero causando -
no más de una pequeña cantidad de reducción de la in-
saturación aromática. En este punto se interrumpe -
preferiblemente la hidrogenación, durante un tiempo -
suficiente para añadir a la mezcla de reacción de hi-
15 drogenación un modificador catalítico. Este puede ser
una base de Lewis, o un alcohol.

20 La cantidad de modificador depende de la can-
tidad de agente reductor que se usa para preparar el -
sistema catalítico. Generalmente se debe añadir el -
modificador suficiente para que tenga como resultado
una proporción al menos estequiométrica entre modifi-
cador y agente reductor. Sin embargo, normalmente se
prefiere usar un ligero exceso de componente modifica-
25 dor, y las proporciones molares entre modificador y -
agente reductor de organo-aluminio están preferiblemen-
te comprendidas entre 1:1 y 3:1. Normalmente, el mo-
dificador es añadido tras la puesta en contacto del --
compuesto de organo-aluminio y la sal de metal de --
transición.

30 Las bases de Lewis se definen como sustancias



que pueden suministrar un par de electrones para formar un enlace covalente. Las bases de Lewis son disolventes y/o codisolventes excelentes para preparar el catalizador, y pueden ser usadas como tales. Además, las bases de Lewis comunican una actividad adicional a los sistemas de catalizador del tipo Ziegler modificados aquí descritos. Esta mayor actividad es particularmente perceptible cuando se emplean compuestos de cobalto como compuesto de metal de transición para preparar el sistema de catalizador soluble. Son bases de Lewis preferidas los éteres mono- y difuncionales, por ejemplo dioxanos, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, anisol, éter dietílico, éter diisopropílico, éter difenílico, éter metiletílico, éter isopropilfenílico, y aminas terciarias, preferiblemente que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo trietilamina, tripropilamina, tributilamina, y sus series homólogas, N-metilmorfolina, quinolina y tetrahydroquinolina. Se prefieren particularmente los éteres.

La base de Lewis puede ser añadida al agente reductor de organo-aluminio en cantidad al menos estequiométrica, antes de la mezcla del agente reductor con el compuesto de metal de transición. Esto conduce a la formación de un complejo de base de Lewis-organ-aluminio tal como eterato, que tiene un poder de alcoholación diferente que el del agente reductor AlR_3 , y que no es veneno para el catalizador. Las reducciones usando un complejo de base de Lewis-organ-aluminio conducen a catalizadores con propiedades su-

20 00



periores, por ejemplo mayor actividad de hidrogenación.

Otro tipo de modificador que puede ser añadido ventajosamente a los sistemas de catalizador - tipo Ziegler es un alcohol. Se pueden usar alcoholes primarios, secundarios y terciarios que tengan de 2 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 10 átomos. Son ejemplos de alcoholes adecuados el metanol, hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol, sec-butanol, n-butanol, octanol, ciclododecanol y glicoles.

Tras la adición del modificador a la mezcla de reacción de hidrogenación, se reanuda la hidrogenación bajo condiciones más severas, que comprenden temperaturas de 100 a 250°C, y preferiblemente, pero no necesariamente, mayores presiones de hidrógeno, -- preferiblemente de 70 a 350 kg/cm², hasta que se reduce al menos el 75% de la insaturación aromática. Las dos etapas de hidrogenación pueden variar, en cuanto al tiempo, desde solo unos pocos minutos hasta varias horas o más, aunque se toman en consideración -- especialmente periodos de 10 a 90 min.

Tras el final del período de hidrogenación, para la mayoría de los fines se prefiere que los residuos de catalizador sean eliminados, tal como por precipitación, filtración u otros medios. La mezcla -- de hidrogenación es tratada luego para recuperar el polímero, tal como por evaporación instantánea del -- disolvente o por coagulación del polímero con vapor -- de agua y/o agua caliente.

El procedimiento de hidrogenación en etapas



múltiples que se acaba de describir tiene como resultado no solo un mayor grado de hidrogenación de los copolímeros de bloque en cuestión, sino que también - lo hace en virtual ausencia de cualquier degradación perjudicial del polímero, según se determina por cromatografía por permeación de gel. Esto tiene especial importancia respecto a los polímeros de bloque, como se ha indicado en las secciones introductorias de esta memoria descriptiva.

Una característica adicional de la presente invención comprende el hallazgo de que no se pueden - obtener los mismos resultados introduciendo el modificador catalítico durante la primera etapa de hidrogenación, suave. La razón de ello parece no estar clara, pero los resultados comparativos expuestos en los ejemplos siguientes soportan esta conclusión. Además, se ha hallado que la presencia de los modificadores - catalíticos en la etapa de hidrogenación primera, es - decir, del dieno, reduce la velocidad de hidrogenación en esa etapa, mientras que la presencia del modificador en la etapa de hidrogenación más severa causa realmente una aceleración de la velocidad de hidrogenación en ella. Parecería que estos resultados son contrarios a los resultados obtenidos en la hidrogenación de materiales monómeros utilizando el mismo sistema - catalítico.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la presente invención.

EJEMPLO I

383655



El copolímero en bloque empleado para este ejemplo fué uno que tenía la fórmula poliestireno-poliisopreno-poliestireno, con pesos moleculares de bloque de aproximadamente 15.000-70.000-15.000. El polímero fué formado por polimerización en solución utilizando sec-butil-litio como iniciador, polimerizando inicialmente estireno, y polimerizando en bloque isopreno sobre él, para formar un copolímero de bloque intermedio, activo, que fué unido con acetato de etilo para formar el anterior polímero de tres bloques.

El catalizador de hidrogenación fué preparado haciendo reaccionar acetilacetato níqueloso con triisobutil-aluminio, a 25°C, durante 15 min, bajo una presión de hidrógeno de 7 kg/cm², en solución en ciclohexano. El copolímero de bloque unido fué añadido luego al catalizador de hidrogenación, y se efectuó la hidrogenación suave del bloque polímero de isopreno, a presión de 53 kg/cm², a 40°C, durante 90 min, teniendo el producto en esta fase un índice de yodo igual a 5. En este punto se inyectó alcohol isopropílico para modificar el catalizador, la temperatura de hidrogenación fué elevada hasta 200°C, y la presión fué aumentada hasta 84 kg/cm². Tras 1 hora de hidrogenación, el análisis indicó que los bloques de poliestireno estaban hidrogenados de forma sustancialmente total.

El examen cromatográfico por permeación de gel, con el polímero completamente hidrogenado, mostró que no había tenido lugar ninguna degradación sig-



nificativa del peso molecular. En el anterior procedimiento de hidrogenación, el catalizador formado fué una proporción de 0,49 moles de acetilacetato de níquel por 1,3 moles de triisobutil-aluminio, siendo la proporción en peso entre polímero de bloque y níquel igual a 1600. El alcohol isopropílico fué empleado en cantidad de 1,8 moles por mol de aluminio, y el polímero en bloque estaba presente en concentración del 5,7% en peso en ciclohexano. El polímero en bloque contenía aproximadamente 29,4% en peso de poliestireno antes de la hidrogenación, según análisis ultravioleta.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos usando otras condiciones de hidrogenación que no cumplen con la secuencia exigida por el procedimiento de la invención.

TABLA I

Adición de alcohol isopropílico	Otras condiciones	Poliestireno contenido tras 30 min, % en peso	Degradación del peso molecular cromatografía por permeación de gel
1) Como antes	Como antes	0	Ninguna
2) Sin alcohol isopropílico	Como antes	25	Intensa
3) Alcohol isopropílico mezclado con la alimentación	Poliestireno-poliisopreno-poliestireno calentado directamente hasta 200°C.	14	Intensa

(continuación)



- | | | | | |
|---|-----------------------------|--|----|-------------|
| 5 | 4) Sin alcohol isopropílico | Poliestireno-poliisopreno-poliestireno calentado directamente hasta 200°C. | 5 | Intensa |
| 5 | 5) Sin alcohol isopropílico | Poliestireno-poliisopreno-poliestireno calentado directamente hasta 225°C. | 18 | Muy intensa |

10

Se observará por la tabla anterior que cuando no se utilizó alcohol isopropílico, la hidrogenación del poliestireno fué incompleta bajo las condiciones empleadas, y tuvo lugar una intensa degradación del peso molecular. Si se mezcló alcohol isopropílico con la alimentación inicial, y estuvo presente durante ambas etapas de la hidrogenación, de nuevo la hidrogenación del poliestireno fué incompleta, y la degradación del peso molecular fué intensa.

15

EJEMPLO II

20

Se llevaron a cabo experimentos bajo las condiciones mencionadas en 1) y 4) de la Tabla I, usando un catalizador de hidrogenación de octoato de níquel y trietil-aluminio. De nuevo se halló que el uso de bajas temperaturas (70°C) para la hidrogenación de los dobles enlaces alifáticos, seguida por adición de alcohol isopropílico a hidrogenación de los dobles

25

enlaces aromáticos a 200-220°C tuvo como resultado la falta sustancial de degradación del producto. Sin embargo, cuando se usaron las condiciones mencionadas



en 4) en la Tabla I tuvo lugar una degradación intensa.

La presente solicitud que corresponde a la -
presentada en Estados Unidos de América con fecha 17
5 de Septiembre de 1.969, bajo el número 858.894, se --
acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención, propia y nueva, que
20 se presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Patente de Invención en España por VEINTE años, son --
los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar copolí-
meros en bloque hidrogenados a base de un dieno con--
25 jugado y un hidrocarburo monovinílico aromático por -
hidrogenación de un copolímero en bloque en solución -
en la presencia de un catalizador que comprende un --
producto de reacción de un compuesto de alcohol-alumi-
minio y una sal de metal de transición, encontrándose
30 la proporción molar de aluminio al metal de transición

30
15.10.70



entre 1:1 y 10:1, caracterizado por las siguientes -
operaciones: a) el copolímero en bloque es hidrogena-
do a una temperatura por debajo de 125°C. a una pre-
sión por debajo de 70 kg/cm² en ausencia sustancial
5 de un modificador de catalizador; b) la hidrogenación
se conduce hasta que se ha reducido al menos 90% de
la insaturación alifática y no se ha reducido más de
una cantidad secundaria de la insaturación aromática;
c) se añade un modificador de catalizador a la mezcla
10 de reacción de hidrogenación, estando seleccionado el
modificador de catalizador entre el grupo que consis-
te en bases de Lewis, y alcoholes y encontrándose la
proporción molar de modificador a aluminio entre 1:1
y 10:1, y d) la hidrogenación se continua a una tem-
15 peratura entre 100°C y 250°C. a una presión de al me-
nos 70 kg/cm² hasta que se ha reducido al menos 40%
de la insaturación aromática.

2.- Un procedimiento para preparar copolíme-
ros en bloque.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

25

15.10.70/RTA.-

Madrid,

15 OCT 1970

P. A.

ALBERTO DE MIZURU
por Poder

383655