

SEC.
 CLASIFICACION C
 CLAS. C08
 SUBCLAS. D

P.- 45.955

RSPH/122
P 3579 Sp

384680



Memoria descriptiva

384680

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 UN POLIMERO
HIDROGENADO DE UN DIENO CONJUGADO"

(Clase Internacional C08d)



El invento se refiere a un polímero hidrogenado de un dieno conjugado, así como a un procedimiento para su preparación. Por polímeros de un dieno conjugado se entienden homopolímeros de un dieno conjugado, copolímeros de dienos conjugados, copolímeros en bloque y alazar de un dieno conjugado, y de un hidrocarburo vinílico aromático.

Polímeros de dienos conjugados se pueden preparar copulando polímeros "vivos" o activos. Debido a la insaturación olefínica, estos son susceptibles de degradación por oxidación. Esta tendencia puede ser disminuída por hidrogenación. No obstante, muchos agentes de copulación que se pueden utilizar para copular polímeros - activos provocan el envenenamiento o la inactivación de los catalizadores que se pueden utilizar para la hidrogenación de los polímeros que resultan de la reacción de copulación.

El invento proporciona un polímero hidrogenado mejorado de un dieno conjugado, el cual polímero prueba tener una estabilidad térmica sustancialmente acrecentada.

De acuerdo con el invento, el polímero hidrogenado de un dieno conjugado está caracterizado porque tiene al menos un grupo de cadena intermedia -C-X- que tiene una energía de enlace de al menos 45 kilocalorías por mol, preferiblemente al menos 60 kilocalorías por mol, en que C es un átomo de carbono y X es un elemento del grupo que consiste en silicio, germanio, estaño, nitrógeno, fósforo, arsenico y antimonio. Preferiblemente, el símbolo X en el grupo de cadena intermedia representa silicio. El elemen-

13.11.70

384680



to X puede llevar sustituyentes tales como átomos de hidrógeno, átomos de halógeno y grupos alcohol.

Los polímeros hidrogenados de acuerdo con el invento son especialmente sobresalientes, no sólo en cuanto a su resistencia a la degradación por oxidación, sino también en cuanto a su resistencia a la degradación térmica incluso a temperaturas elevadas. Tienen propiedades termoplásticas elastómeras o no elastómeras.

Los polímeros hidrogenados de acuerdo con el invento se pueden preparar por la formación inicial de un polímero activo de un dieno conjugado tal como por ejemplo por polimerización en solución de un dieno conjugado utilizando un alcohol de metal alcalino, preferiblemente un alcohol-litio tal como sec-butil-litio. Esto dará como resultado un polímero activo asociado con un átomo de metal alcalino. Los polímeros activos que tienen más de un átomo de metal alcalino se pueden preparar por polimerización de un dieno conjugado en la presencia de un iniciador polifuncional, por ejemplo dilitioaftaleno. Estos polímeros activos tienen un átomo de litio en cada uno de los extremos de la cadena polímera.

Los polímeros activos de un dieno conjugado incluyen homopolímeros activos de un dieno conjugado, tal como isopreno o butadieno, copolímeros al azar o en bloque activos de dos o más dienos conjugados diferentes, tales como isopreno y butadieno, polímeros activos de un dieno conjugado que tiene estructuras vinílicas, es decir unidades 1,2-butadieno en la cadena polímera, copolímeros al azar activos de un dieno conjugado, tal como butadieno o isopreno, con un hidrocarburo vinílico aromático, tal



18

como estireno o alfa-metil estireno, y copolímeros en blo
que activos, en los cuales los bloques individuales pue
den ser bloques homopoliméricos o copoliméricos al azar,
de un dieno conjugado, tal como butadieno o isopreno, y
5 un hidrocarburo vinílico aromático, tal como estireno o
alfa-metil estireno. Los copolímeros en bloque activos
pueden tener la estructura polibutadieno-poliisopreno-Li;
poliestireno-polibutadieno-Li; poli(alfa-metil estireno)-
poliisopreno-Li; y poliestireno-copolímero al azar de -
10 (butadieno-estireno)-Li.

Los polímeros activos arriba mencionados
son copulados utilizando preferiblemente derivados polihalo
genados de un elemento del grupo que consiste en silicio,
germanio, estaño, nitrógeno, fósforo, arsenico y antimo
15 nio. Los agentes de copulación preferidos son los haloge
nuros de silicio, especialmente los tetrahalogenuros de
silicio, tales como tetracloruro de silicio, tetrabromuro
de silicio y tetrayoduro de silicio así como los trihalo
alcohilsilanos o trihalo-aril-silanos tales como tricloro
20 roetilsilano y tribromofenilsilano. Los correspondientes
halogenuros de los otros elementos arriba enumerados pue
den utilizarse en lugar de o además de los halogenuros
de silicio. La copulación de las cadenas polímeras termi
nadas en litio se puede conducir preferiblemente en una
25 solución hidrocarbonada con tetracloruro de silicio duran
te 5 minutos hasta 16 horas a 10 hasta 50°C, siendo de
4 la proporción molar de litio a tetracloruro de silicio.

La reacción de copulación que se acaba
de describir da como resultado la copulación de polímero
30 activo con eliminación del átomo de metal alcalino del

13.11.70

384680



polímero activo original, y dando como resultado también la formación de la agrupación de cadena intermedia -C-X- deseada que tiene la fuerza o energía de enlace de al menos 45 kilocalorías por mol. El número de unidades copuladas en el producto copulado depende de la funcionalidad del agente de copulación así como también de la proporción molar de agente de copulación a polímero activo. Si se emplea menos de la cantidad equivalente del agente de copulación, entonces el producto copulado puede contener dos unidades polímeras copuladas, por ejemplo, pero se prefiere emplear suficiente cantidad de agente de copulación con relación a la proporción molar del polímero activo para que tres o cuatro unidades polímeras activas sean copuladas en una única cadena polímera ramificada.

La principal ventaja de la utilización de la clase en cuestión de agentes de copulación estriba no sólo en la estabilidad extremadamente elevada de los productos copulados, sino también en la elevada eficacia de la reacción de copulación comparada con la reacción que es el resultado de utilizar otros tipos de agentes de copulación.

Habiéndose formado el producto copulado que lleva el grupo de cadena intermedia -C-X- esencial, la siguiente etapa de la preparación de los productos en cuestión es la hidrogenación. De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que los productos copulados acabados de describir exhiben sobresaliente estabilidad durante la reacción de hidrogenación, dando como resultado una escisión mínima o ninguna escisión de la cadena u otro tipo de descomposición bien sea durante el proceso de hidrogenación bien sea durante el subsiguiente tratamiento del polímero



hidrogenado.

5 La hidrogenación se conduce preferiblemente en solución. Aunque el catalizador puede ser homogéneo o heterógéneo, en cualquier caso está dividido tan finamente que puede ser considerado usualmente como homogéneo o al menos coloidalmente disperso.

10 El catalizador puede estar soportado si así se desea y puede comprender cualesquiera de los catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica de los polímeros, incluyendo níquel sobre kieselguhr. Más preferiblemente, el catalizador comprende los productos de reacción de sales o alcóxidos de níquel o de cobalto metales con un compuesto de alcohol aluminio. Por ejemplo, el producto de reacción de acetilacetonato de níquel con trietilaluminio o el correspondiente producto de reacción de octoato de níquel con triisobutilaluminio son especialmente preferidos.

15 Las condiciones de hidrogenación incluyen presiones de hidrógeno entre 15 y 105 kg/cm² y temperaturas entre la temperatura ambiente y 300°C durante periodos de tiempo entre varios segundos y varias horas. Las condiciones de hidrogenación pueden seleccionarse, si así se desea, de modo que se hidrogenen selectivamente los dobles enlaces olefínicos presentes en las unidades condensadas de dieno conjugado al mismo tiempo que se deja ampliamente sin hidrogenar la mayor parte de los dobles enlaces aromáticos que resultan de cualesquiera unidades condensadas de hidrocarburo vinil aromático. Preferiblemente, cuando la hidrogenación selectiva de dobles enlaces olefínicos es 25 la hidrogenación pretendida, se emplean temperaturas por 30

13.11.70

- 6 - 384680



16 N

debajo de 135°C y todavía más preferiblemente por debajo de 125°C. Si se debe utilizar un grado más elevado de hidrogenación con el fin de incluir los dobles enlaces aromáticos, si alguno de estos está presente, entonces se utilizan condiciones de trabajo más severas. La hidrogenación se puede llevar a cabo en etapas de modo que se proteja al polímero hasta el grado definitivo. Por ejemplo, en un polímero copulado que contiene a la vez dobles enlaces olefínicos y dobles enlaces aromáticos, se prefiere hidrogenar bajo condiciones relativamente suaves, tal como se acaban de describir, hasta que al menos 75% de los dobles enlaces olefínicos hayan sido reducidos con hidrogeno, y después de esto aumentar la temperatura y preferiblemente también la presión de hidrógeno en una extensión suficiente para provocar un aumento en la velocidad y en la extensión de hidrogenación de los dobles enlaces aromáticos, hasta que 50% de los dobles enlaces aromáticos hayan sido reducidos por hidrogenación.

De acuerdo con el presente invento, se ha establecido que, comparado con otros tipos de polímeros, y especialmente en comparación con otros tipos de polímeros copulados, los polímeros que contienen los enlaces de cadena intermedia -C-X- arriba descritos son inesperadamente estables bajo las condiciones de hidrogenación arriba descritas. Esto es especialmente importante cuando se están hidrogenando copolímeros en bloque.

No sólo se ha encontrado que los polímeros que contienen la agrupación esencial -C-X- con la energía de enlace mínima especificada son especialmente estables durante el proceso de hidrogenación, sino que también se



ha comprobado que los polímeros hidrogenados así obtenidos son excepcionalmente estables térmicamente así como estables frente a la oxidación en subsiguientes situaciones de utilización. Esto tiene importancia particular en composiciones que pueden ser sometidas a un elevado cizallamiento o a tensiones oxidativas o térmicas bajo los cuales los correspondientes polímeros que no contienen la agrupación de cadena intermedia -C-X- esencial anterior, tal como se definen, tienden a degradarse o a mostrar - escisión de cadena, lo cual a veces puede ser catastrófico particularmente cuando están presentes sustituyentes que favorecen la inestabilidad.

Los productos que resultan de la hidrogenación pueden asemejarse a las poliolefinas por todo el polímero cuando no se utilizan nada más que monómeros de dieno conjugado en su preparación inicial, es decir hasta la etapa de copulación; o pueden asemejarse a las poliolefinas al menos en los bloques con contenido predominante en unidades con origen de dieno conjugado. Consiguientemente cuando se desean propiedades elastómeras es especialmente importante utilizar monómeros en las porciones elastómeras deseadas de la cadena de polímero, que todavía serán elastómeras incluso después de hidrogenación. Un ejemplo a mano es el de polímeros que resultan de la polimerización de butadieno; si un polímero con un contenido predominante de cis-1,4 es preparado a partir de éste y después de esto es hidrogenado, el producto hidrogenado resultante se asemejará esencialmente al polietileno. Sin embargo, si se desean propiedades elastómeras en el producto hidrogenado, se deben adoptar medios para polimeri-

14.11.70

384680



5 zar butadieno de tal modo que den como resultado la presencia de un contenido vinílico de 30-35%, que provocará la formación, después de hidrogenación, de un polímero o de un bloque de polímero que se asemejará a un copolímero de etileno y propileno.

10 Los polímeros hidrogenados de este invento son particularmente útiles para mezclarse con otros polímeros tales como poliolefinas, poliestireno, cauchos - hidrogenados, y para la formación de interpolímeros de elevada resistencia al impacto entre los polímeros hidrogenados y estireno.

El siguiente ejemplo ilustra la preparación y las propiedades de polímeros típicos de este invento.

15 EJEMPLO- Se formó un copolímero de dos bloques por polimerización en bloque de estireno y butadieno utilizando un iniciador de butilo secundario-litio (1 mol) en un disolvente mixto que comprende ciclohexano modificado con éter dietílico (332 moles), conduciéndose la polimerización a 30°C. Esto dió como resultado un copolímero en bloque activo que tenía la estructura de poliestireno-polibutadieno-Li. Luego, el polímero activo fue copulado por reacción durante la noche a 20-30°C con una cantidad estequiométrica ($Li/SiCl_4 = 4,0$) de tetracloruro de silicio, la copulación dió como resultado un 97% de copulación del polímero activo para formar una mezcla de trímeros y tetrámeros del mismo. Debido a la presencia de éter en la mezcla de polimerización, el bloque de butadieno contenía 43% de estructura butadieno-1,2. Los bloques de poliestireno tenían un peso molecular medio de 19.000 mientras que el bloque de polibutadieno del -

18

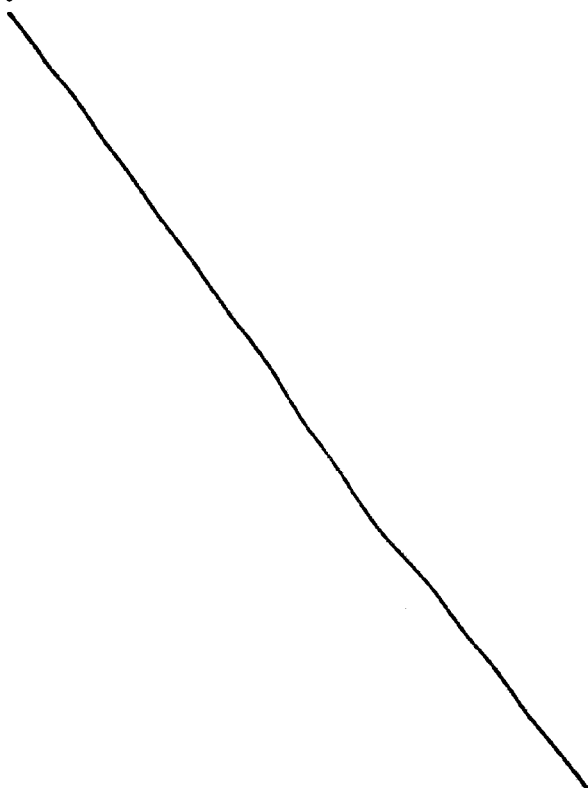


polímero no copulado tenía un peso molecular medio de -
42.000.

5 La solución del polímero copulado fue hidrogenada luego utilizando dos tipos diferentes de catalizadores de hidrogenación tal como se indica en la tabla siguiente. Un catalizador era el producto de reacción de acetilacetonato de níquel con triisobutilaluminio, mientras que el segundo catalizador era el producto de reacción de octoato de níquel con trietil-aluminio. Las condiciones de reacción están dadas en la tabla siguiente.

10 La estabilidad de estos polímeros es indicada por el hecho de que no tuvo lugar degradación cuando los polímeros fueron calentados durante 15 minutos a 300°C. Polímeros hidrogenados similares, copulados con un diéster alifático, se degradaron gravemente bajo las mismas condiciones de ensayo.

15



14.11.70

38 4 6 8 0

23 NOV



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 20 de Octubre de 1.969, bajo el número 867.868, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

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

1.- Un procedimiento para preparar un polímero hidrogenado de un dieno conjugado tal como se define en lo que antecede procedimiento que comprende la formación inicial de un polímero activo de un dieno conjugado, tal como se define en lo que antecede, por polimerización en solución con un iniciador monofuncional o polifuncional que contiene metal alcalino, la copulación de las cadenas polímeras activas utilizando un compuesto polihalogenado de un elemento del grupo que consiste en silicio, germanio, estaño, nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, y someter al producto copulado a un tratamiento de hidrogenación en solución en la presencia de un producto de reacción de un compues-

25

30

17.11.72

384607



to de níquel o de cobalto con un compuesto de alcohol-aluminio en calidad de catalizador de hidrogenación.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el agente de copulación es un tetrahalogeno de silicio, preferiblemente tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio o tetrayoduro de silicio.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de copulación es un trihaloalcoholilsilano o trihalo-arilsilano, tal como tricloroetilsilano y tribromofenilsilano.

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la copulación de las cadenas polímeras terminadas en litio se conduce en una solución hidrocarbonada con tetracloruro de silicio durante desde 5 minutos hasta 16 horas a 10 hasta 50°C, siendo de 4 la proporción molar de litio a tetracloruro de silicio.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el catalizador de hidrogenación es un producto de reacción de acetilacetato de níquel con trietilaluminio o un producto de reacción de octoato de níquel con triisobutil aluminio.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el tratamiento de hidrogenación se conduce bajo una presión de hidrógeno entre 15 a 105 kg/cm² a una temperatura entre la temperatura ambiente y 300°C.

38 4 680

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que los dobles enla-



ces olefínicos en las unidades condensadas de dieno conjugado son hidrogenados selectivamente bajo condiciones suaves de temperatura y presión, y subsiguientemente los dobles enlaces aromáticos son hidrogenados bajo condiciones de trabajo más severas.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que al menos 75% de los dobles enlaces olefínicos y al menos 50% de los dobles enlaces aromáticos son reducidos por hidrogenación.

9.- Un procedimiento para preparar un polímero hidrogenado de un dieno conjugado.

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

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

23 NOV. 1972

Madrid,

P.A.

Alberjo de Elizaburu
For Poder

38 4 6 8 0

17.11.72
MCM