

PATENTE DE INVENCION
LejA 15 376-Sp.
Int. Cl.: C08F 4/46, 36/04

431786

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la homo- ó copolimeriza-
ción de dienos conjugados.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la homo- ó copolimerización de dienos en di-
solventes orgánicos empleando amidas de metal alcalino
como catalizadores y en presencia de agentes solvatan-
tes para las amidas de metal alcalino.

5.

Ya se conoce el polimerizar butadieno en compuestos orgánicos de litio, por ejemplo, correspondientes a la fórmula



5. La estructura de los polímeros de esta manera se puede influenciar por la adición de bases de Lewis, por ejemplo, éteres (véase J. Polym. Sci. 42, 299 (1.960); y publicación alemana DOS 1.958.650). En esta polimerización, el peso molecular y la micro-estructura del polímero depende de la cantidad de catalizador. Si se desea que el polímero tenga un peso molecular alto, solo se emplearán cantidades muy pequeñas de catalizador. Además, los compuestos orgánicos de litio son desactivados por las impurezas en el monómero y en el disolvente. Pequeñas cantidades de tales impurezas siempre estarán presentes. Su cantidad no se puede mantener constante. La cantidad eficaz de catalizador varía por lo tanto con cada preparado de polimerización y, por lo tanto, también el peso molecular y la microestructura de los polímeros. Especialmente los polímeros con peso molecular alto, que exigen pequeñas concentraciones de catalizador, son prácticamente imposibles de preparar en forma reproducible.
- 10.
- 15.
- 20.

- Asimismo es conocido el polimerizar dienos conjugados en amidas de litio, bien bajo ausencia de disolvente o en un disolvente inerte (véase patente US 2.849.432). La amida de litio es de muy difícil solubilidad en los monómeros y en los disolventes orgánicos convencionales. Como solamente la parte disuelta de la amida de litio actúa como catalizador, la cantidad eficaz de catalizador depende de la solubilidad de la amida de litio en el sistema de polimerización. Por lo general se trabaja con un exceso de amida de litio, de manera que
- 25.
- 30.

la amida de litio disuelta, consumida por las reacciones secundarias, queda sustituida por la ulterior disolución de la cantidad correspondiente. La cantidad de catalizador activo se mantiene por lo tanto constante, por lo que también las propiedades del polímero se mantienen constantes. Sin embargo, la cantidad de catalizador activo es invariable y las propiedades del producto, por lo tanto, también son invariables.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que la cantidad eficaz de catalizador de amida de metal alcalino empleada en la polimerización y en la copolimerización de dienos conjugados en disolventes orgánicos inertes, se puede seleccionar según se desee, dentro de un amplio margen, si se agrega un agente solvatante para la amida. La cantidad de amida que se disuelve en la mezcla de polimerización está determinada por la cantidad y naturaleza del agente, de solvatación empleado. Si la amida está presente en exceso, de manera que esté presente sin disolver, cualquier amida disuelta consumida por reacciones secundarias es automáticamente sustituida por disolución de la ulterior cantidad apropiada de amida. La concentración y la cantidad de catalizador activa es por lo tanto constante. La concentración del catalizador activo está predeterminada por la cantidad y naturaleza del agente solvatante empleado y, por lo tanto, el peso molecular y la microestructura del polímero se puede variar en forma reproducible mediante variación de la cantidad y naturaleza del agente solvatante. Como la solubilidad de la amida depende asimismo de la temperatura, la naturaleza del polímero se puede influenciar ulteriormente mediante alteración de la temperatura de reacción durante la polimerización.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un pro-

cedimiento para la homo- ó copolimerización de dienos conjugados en disolventes orgánicos inertes, que se caracteriza porque el catalizador es una amida de metal alcalino y porque está presente un agente de solvatación para la amida de metal alcalino.

5.

Monómeros especialmente adecuados para este procedimiento son los dienos conjugados no-cíclicos conteniendo 4 a 8 átomos de carbono, tal como butadieno. Estos dienos se pueden copolimerizar asimismo con compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno y sus derivados. El polímero puede contener cualquier proporción de unidades dieno y unidades vinilo aromático, pero por regla general, no más de un 40% de las unidades monómero en el compuesto copolímero deberán ser unidades de compuestos de vinilo aromáticos.

10.

15.

Amidas de metal alcalino especialmente adecuadas son aquellas que corresponden a la fórmula:



en la que R y R', independientes entre sí, significan alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇ ó arilo C₆-C₁₀; Me significa litio, sodio o potasio.

20.

25.

Amidas de metal alcalino especialmente adecuadas son, por ejemplo, dipropilamida de litio, dibutilamida de litio, dicitclohexilamida de litio, difenilamida de litio, N-litio-N-metil anilidas, N-litio-N-etil anilidas, dipropilamida sódica, dibutilamida potásica y N-sodio-N-metil anilida. Estas amidas se pueden obtener en forma convencional reaccionando componentes de alquilos de metal alcalino o naf talenos de metal alcalinos con las amidas secundarias apropiadas en disolventes orgánicos.

30.

Los agentes solvatantes empleados se seleccionan preferentemente de los diéteres, tal como dimetoxietano y diaminas alifáticas terciarias, tal como N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina.

5. La cantidad de agentes solvatantes necesaria es - dependiendo de la estructura y del peso molecular del polímero deseado - de un 0,01 a 3% en peso, calculado sobre el monómero. La amida de metal alcalino se agrega generalmente en una cantidad tal que parte de ella se mantenga sin disolver (por ejemplo desde un 0,01 a un 1 % en peso, calculado sobre el monómero). La polimerización misma se efectúa en disolventes orgánicos inertes convencionales, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Disolventes especialmente adecuados, son, por ejemplo, N-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mezclas de los mismos. La temperatura de polimerización empleada es generalmente de 0 a 60°C, con preferencia de 15 a 40°C.

15. El proceso de polimerización se efectúa en forma convencional para los catalizadores órgano-metálicos. Preferentemente se prepara primeramente una solución de la amida de metal alcalino en una mezcla de disolvente y agentes solvatantes y el monómero se agrega entonces a esta solución bajo ausencia de aire y humedad. Terminada la polimerización, el catalizador se puede desactivar en forma convencional. El polímero sólido se puede recuperar por precipitación o por destilación de vapor de agua. Los productos obtenidos son gomas vulcanizables.

Ejemplos

20. Los ejemplos siguientes se efectúan en disolventes anhidros bajo una atmósfera de nitrógeno puro. Los polímeros obteni-
- 25.
- 30.

dos se aislan de la solución de polimerización mediante precipitación con metanol y se estabiliza con 2,2'-metilen-bis-6-terc-butil-4-metilfenol.

Ejemplo 1

5. A) Preparación del catalizador:

Se añaden 4 cc de solución de n-butil-litio y 1m2 cc de dipropilamina a 400 cc de tolueno y la mezcla se agita durante 15 minutos a 20°C bajo exclusión de aire y humedad. Se obtiene una suspensión de dipropilamida de litio.

10. B) Polimerización:

Se añaden 1 litro de tolueno, 20 cc de trietilamina y 200 cc de butadieno a la solución obtenida según A) y se agita a una temperatura de 20 a 40°C durante 20 horas.

Se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 150$ cc/g en un rendimiento de un 100 % por elaboración de la solución de reacción. El análisis espectroscópico infrarrojo demuestra que el producto contiene un 37,6 % de unidades 1,2; un 23,5 % de unidades cis-1,4 y un 38,9 % de unidades trans-1,4.

20. C) Experimento comparativo:

Se añaden 4 cc de solución de n-butil-litio, 20 cc de trietilamina y 200 cc de butadieno a 1,4 litros de tolueno y la mezcla se agita a una temperatura de 20-40 °C durante 20 horas.

Se obtiene, en un rendimiento de prácticamente un 100 %, un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 48$ cc/g al elaborar la mezcla de reacción. El análisis espectroscópico infrarrojo de la estructura demuestra que el producto contiene 43,2 % de unidades 1,2; 22,7 % de unidades cis-1,4 y 34,1 % de unidades trans-1,4.

30. Ejemplo 2

A) Preparación del catalizador:

5. Se añaden 40 cc de n-butil-litio y 11,6 cc de dipropilamina a 20 litros de tolueno y la mezcla se agita durante 15 minutos a 20°C bajo exclusión de aire y humedad. Se obtiene una suspensión de dipropilamida de litio.

B) Polimerización:

10. Se añaden 100 cc de trietilamina y 5 litros de butadieno a esta solución y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 380$ cc/g al elaborar la mezcla de reacción. Este contiene un 30 % de unidades 1,2; un 30 % de unidades cis-1,4 y un 40 % de unidades trans-1,4.

Ejemplo 3

15. Se repite el ejemplo 1, pero esta vez se agregan 0,1 cc de N,N,N'N'-tetrametil-etilendiamina en lugar de 20 cc de trietilamina. Al elaborar la mezcla de reacción se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 134$ cc/g en un rendimiento de prácticamente un 100%. El análisis espectroscópico infrarrojo de la estructura indica que el producto contiene un 57,7 % de unidades 1,2 ; 19,2 % de unidades cis-1,4 y 23,1 % de unidades trans-1,4.

Ejemplo 4

A) Preparación del catalizador:

25. Se añaden 1 g de naftaleno, 0,62 g de potasio y 2,2 cc de dipropilamina a 20 cc de tetrahidrofurano y se agita hasta que el potasio haya reaccionado totalmente. Se obtiene un complejo de dipropilamida potásica y tetrahidrofurano.

B) Polimerización:

30. Se agregan 1,4 litros de benceno y 200 cc de butadieno a este complejo y se agita durante 20 horas a 20°C. El polibuta-

dieno obtenido tiene una viscosidad intrínseca de $\eta = 180$ cc/g. Este contiene un 56 % de unidades 1,2; 12,2 % de unidades cis-1,4 y 31,8 % de unidades trans-1,4.

Ejemplo 5

5. A) Preparación del catalizador:

Se agregan 2,5 g de ciclohexilamina y 12,5 cc de n-butil-litio a 200 cc de tolueno y se agita durante 15 minutos a 20°C. Se obtiene una suspensión de dicitclohexilamida de litio.

B) Polimerización:

10. Se añaden 20 cc de tetrahidrofurano, 1 litro de tolueno y 200 cc de butadieno a esta solución y se agita a una temperatura de 20 a 60°C durante 20 horas. El polibutadieno, que se obtiene en un rendimiento de casi un 100 %, tiene una viscosidad intrínseca de $\eta = 60$ cc/g. Este contiene un 66 % de unidades 1,2 ; 15,5 % de unidades cis-1,4- y 18,5 % de unidades trans-1,4.
- 15.

Ejemplo 6

20. Se repite el ejemplo 5 pero empleando 20 cc de tri-n-butilamina en lugar de tetrahidrofurano. El polibutadieno obtenido tiene una viscosidad intrínseca de $\eta = 80$ cc/g. Contiene un 21,5 % de unidades 1,2; 36 % de unidades cis-1,4 y 42,5 % de unidades trans-1,4.

Ejemplo 7

25. Se añaden 0,14 g de dipropilamida sódica y 20 cc de tetrahidrofurano a 1,4 litros de tolueno. Se agrega una mezcla de 200 cc de butadieno y 20 cc de estireno a 20°C y la mezcla de polimerización se agita durante 20 horas. En un rendimiento de casi un 100 % se obtiene un copolímero estadístico de estireno y butadieno teniendo una viscosidad intrínseca de
30. $\eta = 120$ cc/g. El producto contiene 16,4 % de unidades de es-

tireno, 39,4 % de unidades de 1,2-butadieno y 44,2 % de unidades de trans-1,4-butadieno.

El experimento se repite, pero el estireno se agrega solo después de haber polimerizado el butadieno. El resultado es un co polímero de bloque correspondiente.

5.

Ejemplo 8

A) Preparación del catalizador:

Se agregan 1,5 de dipropilamina 5 cc de n-butil-litio y 10 cc de tetrahidrofurano a 100 cc de tolueno y se agita durante 15 minutos. Se obtiene un complejo de tetrahidrofurano de dipropilamida potásica.

10.

B) Polimerización:

Se agregan 1 litro de tolueno y 200 cc de isopreno a esta solución y se agita durante 20 horas. El poliisopreno, que se obtiene en un rendimiento de casi un 100 %, contiene un 45 % de unidades de 3,4-isopreno.

15.

Ejemplo 9

A) Preparación del catalizador:

Se añaden 4 cc de solución de n-butil-litio y 1,38 cc de di-i-butilamina a 1 litro de n-hexano y la mezcla se agita durante 15 minutos a 20°C bajo exclusión de aire y humedad. Se obtiene una solución de di-i-butilamida de litio.

20.

B) Polimerización:

Se añaden 0,12 cc de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y 400 cc de butadieno a la solución obtenida según A) y se agita a una temperatura de 20 a 40°C durante 20 horas. Se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 84$ cc/g en un rendimiento de un 100% mediante elaboración de la solución de reacción. El análisis espectroscópico infrarrojo de muestra que el producto contiene un 64,0 % de unidades 1,2 ;

30.

17,3 % de unidades cis-1,4, y 18,8 % de unidades trans-1,4.

Ejemplo 10

5. Se repite el ejemplo 9, pero esta vez se agregan 0,1 cc de dimetoxietano en lugar de 0,12 cc de N,N,N'N'-tetrametil-etilendiamina. Se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 90$ cc/g en un rendimiento de prácticamente un 100 % al elaborar la mezcla de reacción. El análisis espectroscópico infrarrojo de la estructura demuestra que el producto contiene un 62,1 % de unidades 1,2; 18,5 % de unidades cis-1,4 y 19,4 % de unidades trans-1,4.

10.

Ejemplo 11

A) Preparación del catalizador:

15. Se añaden 20 cc de solución de N-butil-litio y 5,5 cc de dipropilamina a 20 litros de n-hexano y la mezcla se agita durante 15 minutos a 20°C. Se obtiene una suspensión de dipropilamida de litio.

B) Polimerización:

20. Se añaden 5 cc de N,N,N'N'-tetrametil-etilendiamina y 6 litros de butadieno a la mezcla obtenida según A) y se agita a una temperatura de 20 a 40°C durante 20 horas. Se obtiene un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de $\eta = 218$ cc/g en un rendimiento de un 100 % mediante elaboración de la solución de elaboración. El análisis espectroscópico infrarrojo demuestra que el producto contiene un 72 % de unidades 1,2 ; 17,3 % de unidades cis-1,4- y 20,7 % de unidades trans-1,4.

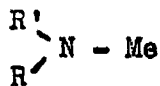
25.

N O T A

30. 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 Alemania número p 23 55 941.3 de 9 de noviembre de 1.973, acciéndose 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 INVENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA HOMO- O COPOLIMERIZACION DE DIENOS CONJUGADOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la homo- o copolimerización de dienos conjugados, caracterizado porque comprende poner en contacto como mínimo un dieno conjugado, en un disolvente orgánico inerte, con una amida de metal alcalino correspondiente a la fórmula



en la que R y R', que pueden ser iguales o diferentes, significan alquilo C₃-C₂₀, cicloalquilo C₅- C₇ o arilo C₆- C₁₀ y Me representa un átomo de litio, sodio o potasio, como catalizador, en presencia de un agente de solvatación para el catalizador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno contiene de 4 a 8 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el dieno es butadieno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno se copolimeriza con un compuesto vinílico aromático.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caract-

terizado porque compuesto vinílico aromático es estireno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amida de metal alcalino es dipropilamida de litio, dibutilamida de litio, dicitclohexilamida de litio, difenilamida de litio, N-litio-N-metilanilida, N-litio-N-etilamida, dipropilamida sódica, dibutilamida potásica o N-sodio-N-metilanilida.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de solvatación es un éter, diéter o una diamina alifática terciaria.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el agente de solvatación es dimetoxietano o N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el agente de solvatación está presente en una cantidad de 0,01 a 3% en peso, basado en el dieno conjugado.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la amida de metal alcalino está presente en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso, basado en el dieno conjugado.

11.- Procedimiento para la homo- ó copolimerización de dienos conjugados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 19 DIC. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
GÓMEZ ACEBO Y MOBET
p. p. Firmado: L. García Fernández

