



435345

PATENTE DE INVENCION	
Int. Cl.:	C01G
	Le A 15 478-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMO- Y COPOLIMEROS DIENICOS.

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

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de homo- y copolímeros de dienos, que se caracteriza porque un dieno conjugado se polimeriza en un disolvente orgánico inerte, a temperaturas de 0 a 70°C, en caso dado junto con un compuesto de vinilo aro-



mático, en presencia de un producto de reacción de un compuesto organometálico de litio, sodio o potasio con una monoamina primaria ó diamina primaria o secundaria como catalizador.

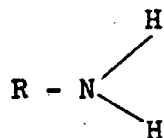
5 Dienes conjugados adecuados para el procedimiento son especialmente aquellos con 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, butadieno e isopreno; comonómeros adecuados son, especialmente, estireno y sus derivados. Los comonómeros se pueden emplear en cantidades de hasta un 50 % en peso, referido al monómero total.

10 Disolventes adecuados son especialmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno o sus mezclas.

15 Los catalizadores de la presente invención se pueden describir en general como productos de reacción de compuestos organometálicos de litio, sodio o potasio con una monoamina primaria o una diamina primaria o secundaria.

20 Para la obtención de los catalizadores se hace reaccionar la amina, disuelta en un disolvente hidrocarburo de la clase necesaria para la polimerización a unos 0 - 25°C con el compuesto organometálico en proporción molar de 1 : 2. Los productos de reacción son frecuentemente solubles y se pueden emplear directamente como catalizadores.

25 Aminas especialmente adecuadas son aquellas de fórmula



(I)



5 quilos de litio, sodio o potasio con 1 a 10 átomos de
bono en el grupo alquilo, tales como por ejemplo, N-butil-
litio, sec-butil-litio, fenil-litio, etc. En caso dado son
adecuados los productos de reacción de los metales alcali-
nos, litio, sodio y potasio, con hidrocarburos aromáticos,
por ejemplo, el producto de adición de sodio o potasio con
naftaleno. En lugar de estos productos se pueden emplear
también los productos de partida, es decir, el metal alcali-
lino y el hidrocarburo aromático.

10 La polimerización misma se efectúa generalmente agre-
gando a la solución de catalizador, obtenida como arriba,
ulterior disolvente y el monómero o los monómeros y desa-
rrollando la polimerización a temperaturas de unos 0 a 70°
C.

15 Los catalizadores suministran los así llamados "po-
límeros vivos", es decir, que la polimerización se para
cuando la reserva de monómero en la mezcla de reacción ha-
ya sido polimerizada. La polimerización se vuelve a ini-
ciar cuando se agrega más monómero. De esta manera es po-
sible obtener copolímeros en bloque bien empleando dos mo-
nómeros simultáneamente (por ejemplo, butadieno y estireno)
20 ó polimerizando primero un monómero y después agregando el
segundo monómero cuando la polimerización haya cesado.

25 Los polímeros obtenidos contienen generalmente dos
puntos activos de polimerización por molécula, Por lo tan-
to se obtienen, en la copolimerización en bloque, los así
llamados "copolímeros de tres bloques", en cuyos dos extre-
mos se encuentran, en cada caso, un bloque de poliestire-
no.

30 La polimerización se puede interrumpir en la forma



usual, por ejemplo, mediante adición de compuestos OH tales como un alcohol. De la solución de polímeros así obtenida, se puede aislar el polímero, en caso dado después de estabilizar, mediante precipitación tal como con alcoholes, por evaporación del disolvente o por destilación con vapor de agua.

También es posible hacer reaccionar los polímeros, con actividad de polimerización, directamente en su solución, con compuestos que introduzcan grupos reactivos en los extremos de las cadenas. Si como tal agente se toma, por ejemplo, óxido etilénico, entonces se obtienen productos con grupos OH en posición final. Tales productos se puede reticular por vía química, por ejemplo, por reacción con isocianatos.

Como los catalizadores de la presente invención, por lo general, son solubles en hidrocarburos, se pueden dosificar con facilidad de manera que el peso molecular de los polímeros se puede graduar entre amplios límites. Por lo general, los polímeros de dieno contienen una proporción muy pequeña de estructuras 1,2. La proporción 1,2 se encuentra ampliamente por debajo del 20 % de las unidades estructurales.

Mediante adición de aminas terciarias o mediante adición de éteres, por ejemplo, dietiléter o tetrahidrofurano, se pueden modificar la actividad de los catalizadores y aumentar la proporción de 1,2 en el polímero. En principio es conocida la obtención de polímeros, por ejemplo, polímeros de dieno con formadores de radicales difuncionales como catalizadores, habiéndose empleado para ello, por ejemplo, compuestos orgánicos de dilitio. Los formadores de



radicales difuncionales hasta ahora propuestos, sin embargo, ó bien son de difícil obtención o insolubles en hidrocarburos o suministran polímeros de dieno no unitarios con estructura 1,2 predominante.

5

Ejemplos

En los ejemplos dados a continuación se trabajó en disolventes anhidros, bajo nitrógeno purificado, en aparatos agitadores secos.

10

La "solución de n-butil-litio" es una solución al 20 % de n-butil-litio en hexano. Siempre que no se mencione otra cosa, se trabaja a 20°C. Se elabora bien mediante precipitación con metanol, que está mezclado con 2,2'-metileno-bis-6-terc.butil-4-metilfenol como estabilizador (método de elaboración A) o por re-precipitación y ulterior disolución mediante extracción del disolvente en el evaporador rotativo bajo adición de estabilizador (método de elaboración B).

15

20

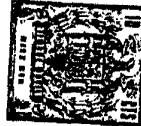
Los polímeros se secan a 50°C en vacío. Para determinar los valores analíticos se purifican los polímeros disolviendo y precipitando 6 veces en solución de cloroformo al 5 % con metanol.

Ejemplo 1

25

a) A 400 cc de tolueno, se agregan 17,4 cc de n-butilamina y, bajo refrigeración, se gotean 80 cc de solución de n-butil-litio. Terminado el goteo, se sigue agitando durante media hora y después se agregan 200 cc de butadieno y se agita durante 20 horas (temperatura ambiente). A continuación se agregan, a 40°C, 60 cc de óxido etilénico y se

30



sigue agitando aún durante media hora (método de elaboración según B).

5 b) A 400 cc de tolueno se agregan 17,4 cc de n-butilamina y bajo enfriamiento se gotean 160 cc de solución de n-butil-litio. Después de terminar el goteo, se sigue agitando durante media hora y después se agregan 200 cc de butadieno y se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. A continuación se agregan, a temperatura ambiente, 60 cc de óxido de etileno y se sigue agitando durante media
10 hora.

Ejemplo 2

15 A 400 cc de tolueno se agregan 75 cc de solución de n-butil-litio y 10,6 g de 2-etilhexilamina y se agita durante media hora. Después se agregan 200 cc de butadieno, y después de 20 horas, se gotean 40 cc de óxido etilénico y se sigue agitando durante media hora (elaboración según B).

Ejemplo 3

20 A 400 cc de tolueno se agregan 79,5 cc de solución de n-butil-litio y se agregan 10 cc de ciclohexilamina y se agita durante media hora. Después se agregan 200 cc de butadieno y después de 20 horas se agregan 40 cc de óxido
25 etilénico y se sigue agitando durante media hora (método de elaboración según B).

Ejemplo 4

30 A 400 cc de tolueno se agregan 10 cc de anilina y bajo enfriamiento se gotean 99,7 cc de solución de n-butil-



litio. Después se sigue agitando a temperatura ambiente durante media hora, se agregan 100 cc de butadieno y se agita durante 20 horas. Se agregan entonces 30 cc de óxido etilénico y se sigue agitando durante media hora (elaboración según B).

5

Ejemplo 5

A 400 cc de tolueno se agregan 10 cc de anilina y bajo enfriamiento se gotean 99,7 cc de solución de n-butil-litio. Terminado el goteo se agregan 10 cc de tetrahydrofurano y se agita durante media hora. Después se agregan a temperatura ambiente 100 cc de butadieno, se agita durante 20 horas, a continuación se agregan 30 cc de óxido etilénico y se sigue agitando durante media hora (elaboración según B).

10

15

Ejemplo 6

A 400 cc de tolueno se agregan 10 cc de N,N-dietil-etilendiamina y 64,8 cc de solución de n-butil-litio, se agita durante media hora y después se agregan 100 cc de butadieno. Después de 20 horas se agregan 30 cc de óxido etilénico y se sigue agitando durante media hora (elaboración B).

20

Ejemplo 7

A 400 cc de tolueno se agrega 64 c.c. de solución de n-butil-litio y 10 cc de N,N-dietiletilendiamina, se agita durante 10 minutos, después se agregan 20 cc de trietilamina y se agita durante 1 hora. A continuación se agrega 1 litro de tolueno y 100 cc de butadieno y se agita durante

25

30



20 horas. Después se agregan 30 cc de óxido etilénico y se agita aún durante media hora (elaboración según B).

Ejemplo 8

5

A 400 cc de tolueno se agregan 64 cc de solución de n-butil-litio y 10 cc de N,N-dietiletilendiamina, se agita durante 10 minutos, después se agregan 20 cc de THF y se agita durante 1 hora. A continuación se agrega 1 litro de tolueno y 100 cc de butadieno y se agita durante 20 horas.

10

Se agregan entonces 30 cc de óxido etilénico y se sigue agitando aún durante media hora (elaboración según B).

Ejemplo 9

15

A 400 cc de tolueno se agregan 16 cc de solución de n-butil-litio y 2,5 cc de N,N-dietiletilendiamina, se agita durante 15 horas, después se agregan 20 cc de trietilamina y se sigue agitando durante 1 hora. Se agregan entonces 1 litro de tolueno y 200 cc de butadieno y se agita durante 20 horas. A continuación se agregan 60 cc de estireno y se agita durante 9 horas (elaboración según A).

20

Ejemplo 10

25

A 400 cc de tolueno se agregan 16 cc de solución de n-butil-litio y 2,5 cc de N,N-dietiletilendiamina y se agita durante 15 minutos. Se agregan entonces 20 cc de trietilamina y después de una hora 1 litro de tolueno, 200 cc de butadieno y 60 cc de estireno y se agita durante 20 horas (elaboración según A).

30



Ejemplo 11

A 1 litro de tolueno se agregan 7,25 cc de N,N'-dimetiletildiamina, se enfría a -10°C y se gotean 61 cc de solución de n-butil-litio. Después se agregan a temperatura ambiente 10 cc de tetrahidrofurano, se sigue agitando durante 1 hora y a continuación se agregan 500 cc de butadieno. Después de iniciar la reacción se enfría a 0°C y se agita durante 20 horas. Después de agregar 20 cc de óxido etilénico se sigue agitando aún durante media hora (elaboración según B).

Ejemplo 12

A 500 cc de tetrahidrofurano se agregan 24 g de potasio finamente escamado, 32 cc de N,N'-dimetiletildiamina y 38,4 g de naftaleno y se agita hasta que todo el potasio haya reaccionado. A continuación se gotean, a 0°C , 50 cc de estireno. Después de la adición de estireno se sigue agitando aún durante 1 hora. 200 cc de esta mezcla se agregan a 1 litro de benceno y, a 0°C , se gotean 500 cc de butadieno. Después de 6 horas se agregan 80 cc de óxido etilénico (elaboración según B).

Ejemplo 13

Análogo a 12, solo que en lugar de butadieno se polimerizan 500 cc de isopreno.

Ejemplo 14

A 50 cc de tetrahidrofurano se agregan 1,2 g de potasio finamente escamado, 1,6 cc de N,N'-dimetiletildiamina y 1,92 g de naftaleno y se sigue agitando hasta que todo el



potasio haya reaccionado. A la mezcla se le agregan 1,2 litros de tolueno y se gotean 300 cc de butadieno. Después de 10 minutos se gotean 60 cc de estireno y se agita durante 6 horas (elaboración según A).

5

Ejemplo 15

A 400 cc de tolueno se agregan 21,5 cc de solución de n-butil-litio y 5 g de N,N-difeniletildiamina y se agita durante 1 hora. Después se agregan 1 litro de tolueno y 200 cc de butadieno y se calienta durante 1 hora a 50°C. A continuación se agita durante 20 horas a temperatura ambiente (elaboración según A).

10

Ejemplo 16

A 400 cc de tolueno se agregan 21,5 cc de solución de n-butil-litio y 5 g de N,N'-difeniletildiamina. Después de 1 hora se agregan 20 cc de tetrahidrofurano, 1 litro de tolueno y 200 cc de butadieno y se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. A continuación se agregan 50 cc de estireno y nuevamente se agita durante 20 horas (elaboración según A).

15

20

Ejemplo 17

A 400 cc de tolueno se agregan 62 cc de solución de n-butil-litio y 10 g de bis-(2-metilamino-etil)-metilamina y se agita durante 1 hora. Después se agregan 1 litro de tolueno y 200 cc de butadieno, se agita durante 20 horas, se agregan 30 cc de óxido etilénico y se sigue agitando durante media hora (elaboración según B).

25

30



Ejemplo 18

Análogo a 17 pero bajo adición de 20 cc de trietil-
amina.

5

Ejemplo 19

Análogo al 17 pero bajo adición de 20 cc de THF.

Ejemplo 20

10 A 400 cc de tolueno se agregan 5 g de bis-(2-metil-
aminoetil)-metilamina y 31 cc de solución de n-butil-litio
y se agita durante 1 hora. Después se agregan 1 litro de
tolueno, 200 cc de butadieno y 60 cc de estireno y se agi-
ta durante 20 horas (elaboración según A).

15

Ejemplo 21

A 400 cc de tolueno se agregan 5 g de bis-(2-metil-
aminoetil)-metilamina y 31 cc de solución de n-butil-litio
y se agita durante 1 hora. Después se agregan 1 litro de
tolueno y 200 cc de butadieno y se agita durante 20 horas.
20 Después de agregar 60 cc de estireno se vuelve a agitar du-
rante 20 horas (elaboración según A).

Ejemplo 22

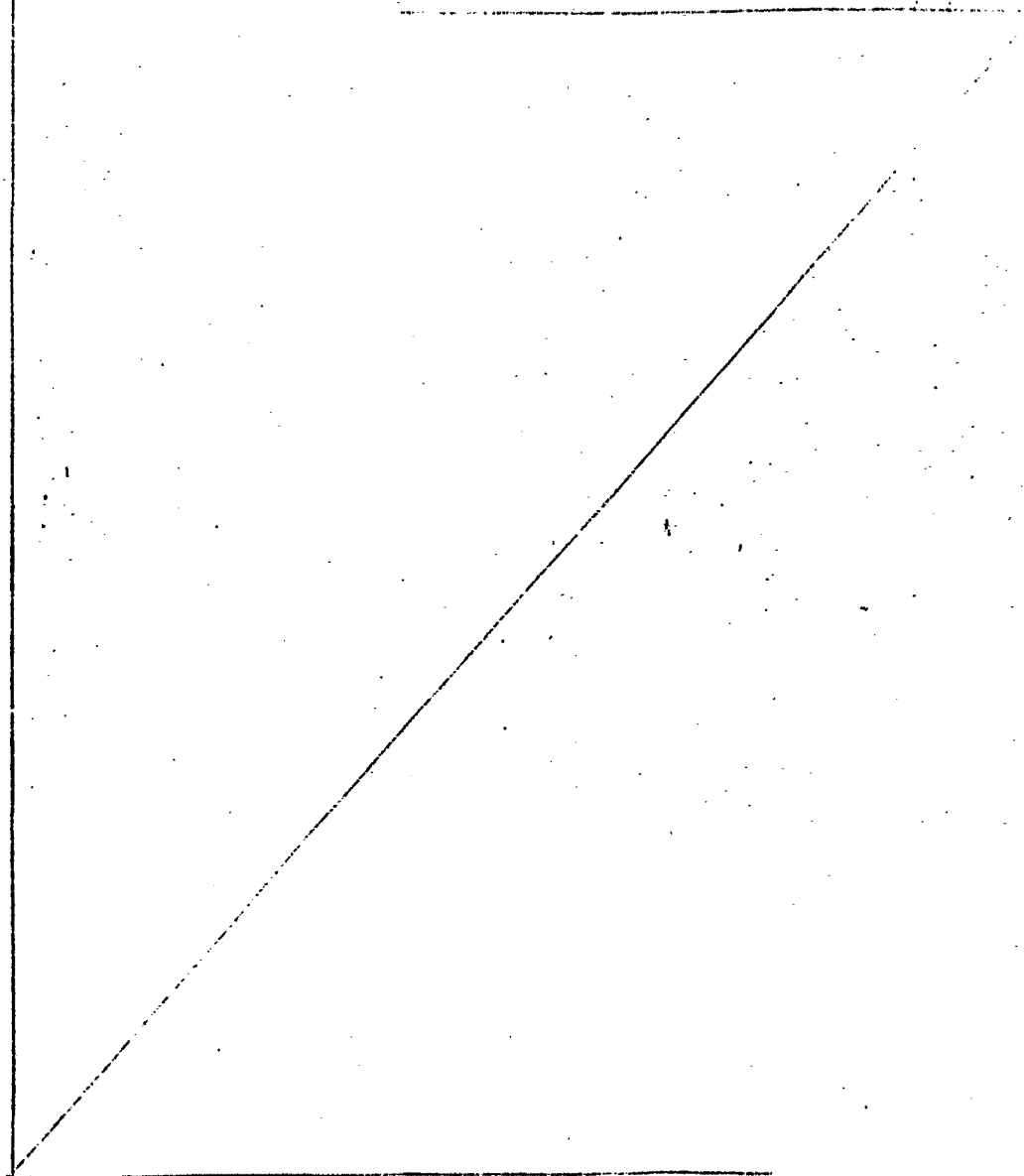
25 A 400 cc de tolueno se agregan 10 g de 1,5-bis-metil-
aminonaftaleno y 47 cc de solución de n-butil-litio y se
agita durante 1 hora. Después se agregan 20 cc de trietil-
amina y, después de 15 minutos, 1 litro de tolueno y 200 cc
de butadieno y se agita durante 20 minutos (elaboración se-
gún A).

30



Resultado de los ejemplos

5 Los rendimientos se encuentran en total entre un 90 y 100 %. Las distribuciones de los pesos moleculares de los polímeros obtenidos son relativamente estrechas y corresponden a los polímeros que se han obtenido por polimerización estequiométrica con los iniciadores aniónicos usuales (por ejemplo, naftalenlito o estilbendilitio).





Resultados de los ejemplos

Ejemplo	Microestructura %				
	1,2	cis-1,4-	trans-1,4-	3,4-	estireno
1 a	17,0	43,1	39,9	-	-
1 b	15,2	35,1	49,7	-	-
2	13,0	39,9	47,1	-	-
3	12,0	38,5	49,5	-	-
4	12,7	39,4	47,9	-	-
5	67,5	12,0	20,5	-	-
6	51,4	19,1	29,5	-	-
7	53,2	18,8	28,0	-	-
8	69,0	13,9	17,1	-	-
9	38,2	13,0	25,9	-	22,9
10	41,8	11,0	21,2	-	26,0
11	90,8	-	9,2	-	-
12	57,1	-	39,6	-	2,3
13	15,9	43,9	cis + trans)	20,2	-
14	63,0	5,0	10,2	-	21,8
15	9,7	43,4	46,9	-	-
16	53,1	5,8	10,5	-	30,6
17	18,1	30,7	51,2	-	-
18	36,5	23,5	40,0	-	-
19	74,2	10,8	15,0	-	-
20	9,8	18,4	39,0	-	32,8
21	12,0	16,7	38,0	-	33,3
22	36,4	24,5	39,1	-	-



η [ML/G]

Peso molecular (osmométrico) (tolueno, 20°C)

2830	11,9
2500	10,8
1800	8,0
2000	9,1
1000	7,8
1100	8,0
1900	9,4
1700	8,1
10050	28
4550	14,2
5370	15,8
28600	47,2
3820	13,1
4000	13,5
26500	45,4
	456
	151
	50,8
	51
	63
	44
	61
	49



NOTA

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
carse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
10 tente presentada en la República Federal Alemana con el nú-
mero P 24 10 913.5 de 7 de marzo de 1974, acogiéndose por
lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
del referido invento y por lo que se solicita Patente de
15 Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA
LA OBTENCION DE HOMO- Y COPOLIMEROS DIENICOS ; caracteri-
zándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento para la obtención de homo- y copo-
límeros diénicos, caracterizado porque como mínimo un die-
no conjugado se polimeriza en un disolvente orgánico iner-
te, a una temperatura de 0 a 70°C, en caso dado junto con,
al menos, un compuesto aromático de vinilo como comonomero,
en presencia de un producto de reacción de un compuesto or-
ganometálico de litio, sodio o potasio, con una monoamina
25 primaria o diamina primaria o secundaria como catalizador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el dieno tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-
racterizado porque el dieno es butadieno o isopreno.

30 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-

quilo $C_5 - C_7$, o un grupo arilo $C_6 - C_{20}$; dos de los grupos R_1 en una molécula representan R y los otros dos representan hidrógeno, y n es un número entero de 1 a 20.

5 8.- Procedimiento para la obtención de homo- y copolímeros diénicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 27 OCT. 1976

10 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEI

En p. Firmado L. Gómez Fernández

