



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	448.586		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			4-6-1.976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		6-6-1975		FRANCIA
	75/17716				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COFF; CO8F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIENOS DE GRAN ESTEREO- REGULARIDAD.

71	SOLICITANTE (ES)
	1.- AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR) 2.- SOCIETE CHIMIQUE DES CARBONNAGES par abreviation CdF CHIMIE

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1.- 13 Rue Madeleine Michelis, 92522 Neuilly sur Seine- Francia 2.- Tour Aurore-Cédex 5. 92080 PARIS LA DEFENSE - Francia

72	INVENTOR (ES)
	Pierre Sigwalt, Patrick Guyot, Michel Fontanille y Jean-Pierre Vairon, todos ellos de nacionalidad francesa.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.-

1 La presente invención se refiere al ámbito de las
polimerizaciones y copolimerizaciones de monómeros insatura-
dos con ayuda de nuevos iniciadores organolitios bifunciona-
les.

5 Es bastante conocido fabricar diversos polímeros po-
limerizando o copolimerizando monómeros insaturados con ayuda
de iniciadores organolitios. El entendido en la materia sabe
que, para obtener copolímeros ABA donde B es un dieno y A un
monómero que se polimeriza aniónicamente, existen tres modos
10 distintos según el tipo de iniciador utilizado:

1) Un procedimiento en tres etapas que consiste en
adicionar sucesivamente el monómero A, luego el dieno B y de
nuevo el monómero A.

15 2) Un procedimiento en dos etapas que consiste en
formar un copolímero AB en el cual B presenta un extremo reac-
tivo, estos copolímeros del tipo AB reactivos se acoplan en-
tonces entre si para formar el copolímero trisequenciado ABA.

20 Estos dos primeros procedimientos tienen el inconve-
niente de producir homopolímeros A, B y/o copolímero AB. Este
último producto afecta sensiblemente a las propiedades mecáni-
cas.

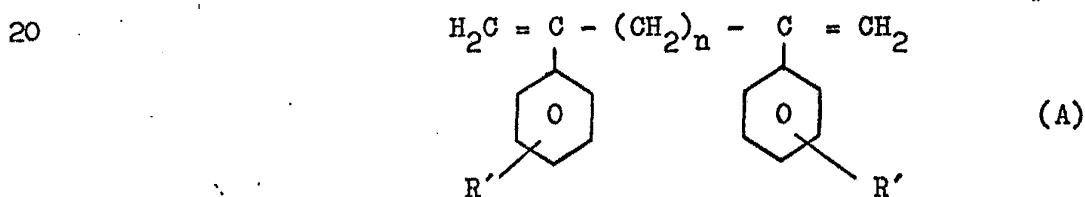
25 3) Un procedimiento en dos etapas que consiste en uti-
lizar un iniciador bifuncional. Pero la síntesis de éste úl-
timo exigía la presencia de agentes polares y/o complejos,
que se muestran desfavorables en las polimerizaciones ulte-
riores, y la funcionalidad era a menudo imprecisa, conduciendo
también a la formación del copolímero AB.

30 La invención tiene pues por objeto la síntesis de nue-
vos iniciadores organolitios rigurosamente bifuncionales que
permiten fabricar polidienos doblemente reactivos en sus ex-

1 tremos.

La invención tiene también por objeto polímeros que comprenden una secuencia polidiénica de estereoregularidad superior a la de los productos conocidos, así como unos derivados de estos polímeros que llevan en sus extremos unas funciones reactivas tales como hidroxilo, ácido, mercapto o peróxido. Estos polímeros son unos elastómeros termoplásticos dotados de propiedades mecánicas mejoradas, que consisten por ejemplo en unos copolímeros trisecuenciados cuya secuencia central es un polidieno y las secuencias extremas están formadas por un monómero etilénico capaz de polimerizarse por vía aniónica. Unos ejemplos particularmente interesantes de tales copolímeros son aquellos en que la secuencia central es un polidieno, tal como el poliisopreno o el polibutadieno, y las secuencias extremas de los polímeros de estireno, metacrilato de metilo, α -metilestireno o etileno.

La primera etapa de la invención consiste en la síntesis de 2,m-difenil-1,m-dienos, siendo m un número entero superior o igual a 5. Estos compuestos tienen por fórmula:

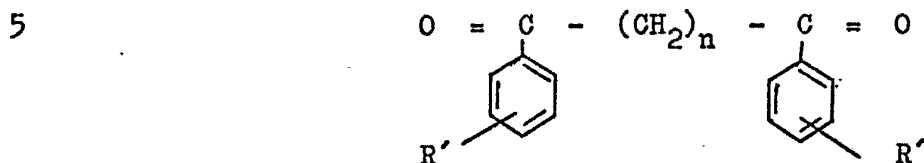


25 en donde n es un número entero superior o igual a 2 y R' es bien un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene menos de 6 átomos de carbono. Los nuevos compuestos de fórmula (A) se preparan de acuerdo con un método conocido por la sucesión de tres etapas:

30 - reacción de un diácido $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ sobre cloruro

1 de tionilo para formar el cloruro de un ácido.

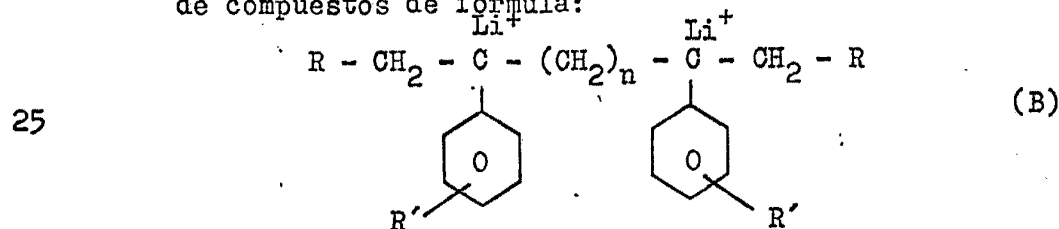
- reacción de FRIEDEL-CRAFTS del cloruro de ácido en presencia de tricloruro de aluminio en medio de benceno o nitrobenzeno para formar la dicetona:



10 - reacción de WITTING de la dicetona sobre un derivado bromado de trifenilmetilfosfonio en presencia bien sea de éter dietílico y butillitio o de dimetilsulfóxido e hidruro de sodio.

Los productos nuevos de fórmula (A) tienen por características comunes el máximo de absorción en los rayos ultravioleta típica de los dos motivos α -metilestireno ($\lambda_{\text{max.}} = 237 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max.}} = 2,15 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}$) así como la presencia en el espectro RNM de dos señales típicas de los protones vinilidénicos del α -metilestireno ($\delta/\text{TMS} = 5,6$ y $5,9 \text{ ppm}$). Cada uno de los productos de fórmula (A) puede además caracterizarse por su punto de fusión (76°C para el 2,11-difenil-1,11-dodecadieno) o su punto de ebullición (27°C a 8 mm de mercurio para el 2,7-difenil-1,7octadieno).

20 La segunda etapa del invento consiste en la síntesis de compuestos de fórmula:



30 en donde R es un radical alquilo que tiene menos de 6 átomos de carbono y n y R' tienen el mismo significado que en la fór-

1. mula (A).

5 Los valores preferidos para el índice n son los números enteros que van del 2 al 8 inclusive. Más allá de 10, e incluso de 8, la síntesis de los compuestos 1 puede hacerse más difícil debido principalmente a una accesibilidad menos buena de los reactivos de partida. Por otro lado, unos valores de n superiores a 8 o 10 no proporcionan un resultado más ventajoso en las polimerizaciones subsiguientes que utilizan los compuestos (B).

10 Los nuevos compuestos de fórmula (B) se preparan por reacción, en un medio disolvente no polar tal como un hidrocarburo saturado o aromático, entre por un lado un alquillitio RLi y por otro lado un compuesto de fórmula (A), siendo la relación molar del alquillitio con respecto al compuesto (A) superior o igual a 2 con el fin de que el equilibrio reaccional se desplace por precipitación del compuesto organolitio bifuncional deseado.

20 Por razones de estabilidad, se prefiere operar a temperaturas inferiores a $40^{\circ}C$, a la presión normal. En la práctica, se opera pues a temperatura ambiente. La presión puede ser inferior o igual a la presión atmosférica, pero no ejerce cometido alguno determinante en el comportamiento de la reacción; por razones de sencillez, se opera pues a la presión normal.

25 Teniendo en cuenta la sensibilidad de los productos que participan en la reacción, es indispensable operar excluyendo las impurezas atmosféricas (oxígeno, H_2O , CO_2 , etc.). La reacción se realiza pues bajo vacío o en una atmósfera de gas inerte con respecto a los constituyentes de la reacción, por ejemplo en atmósfera de argón o nitrógeno.

30

1 La reacción se continúa hasta que haya reaccionado
toda la cantidad de compuesto II con alquillitio. La reacción
se presta perfectamente a una realización continua, extrayén-
dose entonces el compuesto organolitio en continuo a medida
5 que se va constituyendo.

 Sea cual fuere el modo de realización del invento, es
decir discontinuo o continuo, se elimina por filtración del
medio reaccional alquillitio en exceso. El compuesto organoli-
tio (B) se obtiene en forma de un precipitado que se lava por
10 lo menos una vez, preferentemente con disolvente del medio
reaccional, para obtener una pureza del orden del 98%. Más
allá de este valor, los vestigios de impurezas no interfieren en
las utilidades posteriores del compuesto, especialmente
cuando se utiliza como iniciador de polimerización.

15 Los nuevos productos de fórmula (B) tienen por carac-
terísticas comunes el máximo de absorción en los rayos ultra-
violetas ($\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$).

 La tercera etapa del invento consiste en las polime-
rificaciones y copolimerizaciones efectuadas utilizando los
20 compuestos (B) como iniciadores.

 La originalidad del invento reside en que en el trans-
curso de la síntesis del iniciador (B), no se recurre a un com-
puesto polar y/o complejo. En la técnica anterior, los compues-
tos organolitios bifuncionales debían prepararse en presencia
25 de éteres o de aminas terciarias. Tales agentes, si se utili-
zan, se encuentran siempre presentes con el iniciador de po-
limerización y proporcionan resultados menos ventajosos al
realizarse polimerizaciones posteriores. Por ejemplo, la pre-
sencia de agentes polares y/o complejantes conduce, en la po-
30 limerización de los dienos, hacia eslabonamientos 1,2 y, por

1 ejemplo en el caso del isopreno, a un polímero constituido
predominantemente con unidades 3,4 y 1,4 trans que no son
favorables para la producción de buenos elastómeros. Como
en la técnica anterior, el iniciador (B) es insoluble en
5 los hidrocarburos puros. Para remediar los inconvenientes
de una polimerización en medio heterogeneo, se hace reaccio
nar (B) con una pequeña cantidad de un dieno D, de modo que
se obtenga en definitiva un polidieno Li-D-Li reactivo en -
sus dos extremos, soluble para un grado de polimerización
10 en número aproximado de 30.

Controlando la polidispersidad de este polímero por
cromatografía sobre gel permeable, se obtiene un cromatogra
ma que comprende un solo pico y se observa que las macromolé
culas tienen unas masas escasamente dispersadas, lo cual im
plica que una sola clase ha asegurado la propagación de la -
15 polimerización.

Unos ejemplos de tales dienos son el butadieno, el
isopreno, el 2,3-dimetilbutadieno y el 1,3-pentadieno. La -
temperatura de reacción es preferentemente inferior a 100°C,
20 el medio reaccional comprende un disolvente no polar del ti
po ya indicado anteriormente (hidrocarburo saturado o aromá
tico), y eventualmente un comonomero etilénico.

De este modo se obtiene un polidieno doblemente reac
tivo en sus extremos, con estereoregularidad superior a la -
de los polidienos conocidos (la proporción de la forma 1,4-
25 cis medida por resonancia nuclear magnética es superior o -
igual al 70%) y que puede el mismo reaccionar de diversos mo
dos. A título de ejemplo, se pueden añadir unidades de óxido
de etileno para transformar los extremos del polidieno en funcio
30 nes dioles susceptibles de ser utilizadas en la fabricación de

1 poliuretanos.

Mediante tratamiento con CO_2 , se puede transformar el polidieno en ácido dicarboxílico. Por adición de oxígeno, se transforma el polidieno en un peróxido.

5 De acuerdo con otro modo de realización, particularmente interesante, se puede incluso hacer reaccionar el polidieno Li-D-Li reactivo en los dos extremos sobre al menos un monómero etilénico capaz de polimerizarse anionicamente. Unos ejemplos de tales monómeros ventajosos en el plano práctico son el estireno, el metacrilato de metilo, el α -metilestireno, el etileno, entre otros. El estireno es un monómero preferido.

10 Se obtienen así copolímeros trisecuenciados de tipo ADA, donde A designa una secuencia tal como una secuencia etileno o estireno, mientras que la secuencia central D es un polidieno. Las propiedades termomecánicas de estos copolímeros, que corresponden a la familia de los elastómeros termoplásticos, son superiores a las de los productos anteriormente obtenidos. En efecto, se trata de verdaderos copolímeros.

15 La invención se ilustrará ahora por los ejemplos no limitativos siguientes:

EJEMPLO 1

20 En un matraz de tres bocas equipado con una ampolla de bromo, un agitador y un refrigerante, se vierten 324 g de ácido sebácico. A continuación se vierten lentamente 381 g de cloruro de tionilo. Se calienta durante 6 h a reflujo, se destila seguidamente el exceso de cloruro de tionilo. El rendimiento es cuantitativo en dicloruro con punto de ebullición de 165°C a 11 mm de mercurio. En un matraz de tres bocas equipado con una ampolla de bromo, un agitador y un refrigerante, se vierten 145,5 g de AlCl_3 finamente dividido y 241 cm^3 de

25

30

- 1 benceno anhidro. Después de la disolución completa del cloruro de aluminio, se añade lentamente 116 g de dicloruro de ácido sebácico manteniendo la temperatura a 50°C y la agitación durante 6 h. Después del enfriamiento de la solución, se hidroliza por una mezcla de agua-hielo (20 cm³ de HCl concentrado).
5 Un precipitado blanco aparece, es insoluble en las dos fases. Se filtra y se lava por medio de éter dietílico. Se obtiene entonces un rendimiento del 80% de la 1,10-difenil-1,10-decadióna (producto blanco cristalizado).
- 10 Se prepara el bromuro de trifenilmetilfosfonio:
 en un matraz equipado con una ampolla de bromo y un agitador, se vierten 200 ml de benceno anhidro, en el cual se disuelven a continuación 157,5 g de trifenilfosfina. Se añaden 45,5 cm³ de bromuro de metilo a la temperatura de -15°C. Se deja que
15 vuelva a la temperatura ambiente y se agita durante 72 h. Se recoge el precipitado blanco que se lava con 500 ml de benceno caliente. Se seca en una estufa a vacío a 100°C durante 24 h. Se obtiene con un rendimiento del 99% el bromuro de trifenilfosfonio con punto de fusión de 232,5°C. En un matraz de tres
20 cuellos de un litro equipado con un refrigerante, una ampolla de bromo, un agitador y una entrada de gases, se hace pasar por todo el aparato una corriente de nitrógeno anhidro durante toda la manipulación. A una solución etérea de n-butillitio (0,2 mol) se añaden 72 g de bromuro de trifenilfosfonio. Se
25 agita la solución durante 4 h a temperatura ambiente y se obtiene una solución amarilla naranjada. A continuación se añaden 32,2 g de 1,10-difenil-1,10-decadióna. La solución se decolora. Se calienta a reflujo durante 24 h y se filtra el precipitado (dicetona que no ha reaccionado y óxido de fosfina)
30 una vez ha llegado a la temperatura ambiente. Se lava con éter

1 dietilico y luego con éter de petróleo. La solución se pasa dos veces por una columna de alúmina activada. Las características físicas del 2,11-difenil-1,11-dodecadieno así obtenido son las siguientes:

5 + Punto de fusión

F = 76°C.

+ Espectro ultravioleta (en hexano)

$\lambda_{\max} = 237 \text{ nm}$

10 $\epsilon_{\max} = 2,15 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$: la ley de Beer ha sido verificada entre 10^{-2} y 10^{-6} mol/l.

Estos resultados muestran que existen dos motivos α -metilestireno por molécula.

+ Espectro RNM: ^1H 60 MHz

15 (en la acetona deuteriada, referencia interna el tetrametilsilano TMS).

Además los macizos correspondientes a los protones metilénicos y aromáticos, se observan dos señales, características de los grupos vinilidénicos: $\delta/\text{TMS} = 5,6$ y $5,9$ pp.

EJEMPLO 2

20 Todas las operaciones son efectuadas al abrigo del aire atmosférico. Se purifica el 2,11-difenil-1,11-dodecadieno por disolución en hexano y la solución así obtenida se pone en contacto con sodio. De igual modo, el terbutilitio se purifica por sublimación bajo vacío, y luego se disuelve en hexano. Se
25 mezclan las dos soluciones preparadas de modo que el terbutilitio en exceso y el iniciador 2,11-dilitio-2,11-difenil-1,12-diterbutilododecano se precipita entonces al cabo de tres días a temperatura ambiente. La solución sobrenadante tiene una coloración roja anaranjada que presenta un máximo de absorción a
30 3,15 μm . Se recoge el iniciador insoluble en forma de un com-

1 puesto rojo-castaño.

EJEMPLO 3

5 Se asegura primeramente que el compuesto preparado conforme al ejemplo 2 esté libre de especies monofuncionales hasta el 98% aproximadamente. A este efecto, se puede lavarlo con hexano y controlar el crecimiento de la densidad óptica a 315 nm. A continuación se lleva el isopreno en contacto con el iniciador. El precipitado inicialmente rojo-castaño se torna al amarillo, y luego se solubiliza en isopreno que no ha reaccionado todavía, para dar una solución amarilla. Se recupera así una solución en hexano de un oligoisopreno reactivo en sus dos extremos.

10

EJEMPLO 4

15 Se ha utilizado el iniciador obtenido conforme al ejemplo 2 para la polimerización estereoespecífica de un dieno seleccionado a título ilustrativo, el isopreno, siendo el medio reaccional el hexano.

20 Se ha procedido igualmente así a una verificación de la funcionalidad del isoprenillitio. En efecto, se sabe que en la polimerización aniónica, la masa media en número \bar{M}_n , en el caso de un iniciador bifuncional, unida a la cantidad de iniciador y de monómero por la fórmula:

$$\bar{M}_n = \frac{2m}{c}$$

25 donde m designa la cantidad de monómero y c la cantidad de iniciador.

Prácticamente, m está determinado por una medida ponderal y c por una medida espectrofotométrica.

30 En los ensayos A, B y C de la tabla dada a continuación, se ha realizado la polimerización del isopreno, y en el ensayo D se ha preparado un copolímero trisecuenciado estireno/

1 isopreno/estireno. En estos ensayos se ha hecho variar m y c,
y se ha comprobado un excelente acuerdo entre los valores teóri-
cos y los valores experimentales de M_n (determinados por osmo-
metría).

5 Los diversos resultados anteriormente mencionados de-
muestran que el iniciador bifuncional del ejemplo 2 puede ser
utilizado en medio puramente hidrocarbonado para constituir un
iniciador de polimerización aniónico.

10 Se han efectuado ensayos relativos a la microestructura
de los poliisoprenos obtenidos. Así se ha determinado las pro-
porciones de los distintos tipos de motivos presentes en las
macromoléculas analizándo los espectros de RNM del carbono y
del protón 1H , 100 Mhz.

15 Estas proporciones son igualmente indicadas para los
ensayos B y C en la tabla dada a continuación:

Ensayo	M_n	1-4 Cis	1-4 Trans	3-4
A	7.000			
B	132.000	73%	21,3%	5,7%
20 C	71.000	71,9%	22,7%	5,4%
D	89.000			

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

30 _____

1

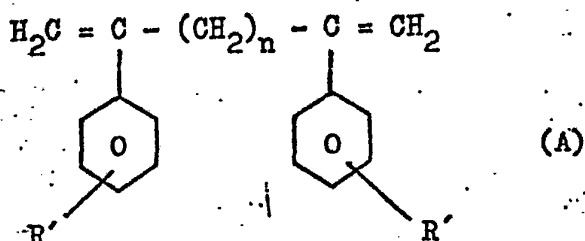
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de polienos de gran estereoregularidad terminados por funciones de peróxido que consiste en

5

a) hacer reaccionar un alquil-litio, RLi, con un producto de fórmula:

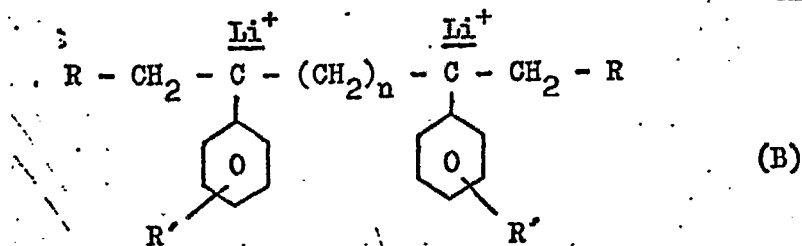
10



15

donde n es un número entero superior o igual a 2 e inferior o igual a 10, R'es bien un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene menos de 6 átomos de carbono en un medio disolvente no polar; posteriormente, eliminar por filtración del medio de reacción el alquil-litio en exceso y lavar, al menos una vez, el producto de reacción con el disolvente del medio de reacción, para obtener un producto de fórmula:

20



25

en donde R'y n tienen el significado dado anteriormente, y R es un radical alquilo que tiene menos de 6 átomos de carbono, cuyo producto tiene un máximo de absorción en rayos ultravioletas de 335 nm y un coeficiente de extinción molar de 1,5 X

30

$10^4 \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ X cm}^{-1}$;

1 b) hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa anterior con un dieno en medio disolvente polar;

 c) hacer reaccionar el polidieno, obtenido en la etapa anterior, con oxígeno.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el mencionado disolvente de la etapa a) es un hidrocarburo saturado o aromático.

 3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reacción molar del alquil-litio con relación al
10 compuesto A es superior o igual a 2.

 4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reacción de la etapa a) tiene lugar bajo presión atmosférica de un gas inerte con respecto a los constituyentes de la reacción y a unas temperaturas inferiores a 40°C.

15 5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el dieno de la etapa b) está seleccionado entre el butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno y 1,3-pentadieno.

 6. 10 Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

20 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIENOS DE GRAN ESTEREOREGULARIDAD.

 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 4 de Junio de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

