



ESPAÑA

20 JUL. 1978

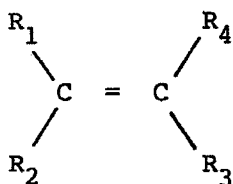
NUMERO	466392
FECHA DE PRESENTACION	17-1-1978

Concedida el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

⑤① PRIORIDADES:		⑤② FECHA	⑤③ PAIS
⑤① NUMERO	19385 A/77	18-1-1977	ITALIA
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	C08F		
⑤④ TITULO DE LA INVENCION			
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS CONTENIENDO AL MENOS UN SISTEMA DE DOBLES ENLACES CONJUGADOS"			
⑦① SOLICITANTE (S)			
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216			
⑦② INVENTOR (ES)			
Antonio PRONI, Arnaldo ROGGERO			
⑦③ TITULAR (ES)			
⑦④ REPRESENTANTE			
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO			

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de compuestos conteniendo al menos un sistema de dobles enlaces conjugados, el cual se vale de un sistema catalítico constituido por el producto de interacción entre un metal alcalino y un sustrato de fórmula



donde R_1, R_2, R_3, R_4 pueden ser radicales arílicos, arilalquílicos, alquilarílicos, pudiendo además ser R_1 ó R_2 y R_3 ó R_4 también hidrógeno o un radical alquílico.

Por la Patente norteamericana Nº 3.177.190 es conocido el empleo de un sistema catalítico constituido por derivados orgánicos del litio (litioisoprenilo), o por combinaciones de los mismos con moléculas cicloalifáticas o aromáticas (tales como por ejemplo Li isobutilo y la combinación dilitiostilbeno-dimetilbutadieno) para preparar polímeros con terminales reactivos.

Es también conocido (Die Macromoleculare Chemie 92 (1966) p. 180-197) que es posible emplear composiciones del tipo arriba descrito para la polimerización de algunos monómeros monovinílicos (acrilonitrilo, estireno, metilmetacrilato) en los que estén presentes grupos electronattractores.

Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de la presente invención, que es posible polimerizar compuestos conteniendo al menos un sistema de dobles enlaces conjugados

en presencia de un sistema catalítico constituido por el producto de interacción de un metal alcalino con sustratos orgánicos como arriba definidos. El hecho es tanto más sorprendente por cuanto se halla claramente en contraste con las enseñanzas deducibles de los datos de literatura arriba citados, en particular del primero de ellos, según el cual el metal alcalino es empleado en forma de derivado alquílico o alquenílico.

Un caso particularmente ventajoso de la presente invención consiste en un procedimiento como arriba descrito, en el cual el metal alcalino está constituido por sodio, bastante conveniente y fácil de hallar respecto a los otros metales alcalinos, y el compuesto orgánico se elige de entre estilbena, tetrafeniletileno, 1,1 difeniletileno, 1,1,2 trifeniletileno y así sucesivamente.

Es evidente, sin embargo, que la extensión a los otros metales alcalinos resulta obvia y deducible, y que cualquier experto en la materia no tendrá dificultad alguna en seleccionar el par catalítico más adecuado sin apartarse del espíritu de la presente invención.

La reacción de interacción entre Na y el compuesto orgánico se verifica entre -78°C y $+70^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a temperaturas de 0° a $+30^{\circ}\text{C}$, en disolventes polares y preferiblemente THF, metil THF, dioxano, dietiléter, dimetiléter, dietilenglicoldimetiléter, o hidrocarbúricos o mezclas de éstos.

El producto de la susodicha reacción puede ser utilizado tal cual en la mezcla de polimerización, eventualmente

juntamente con otros disolventes, a fin de obtener particulares efectos sobre el peso molecular y/o sobre la microestructura.

5 Tal polimerización se realiza preferiblemente a una temperatura comprendida entre -50°C y $+100^{\circ}\text{C}$, a una presión variable entre la presión atmosférica y la presión que corresponde al sistema monómero-disolvente.

10 En particular, el disolvente de polimerización puede escogerse entre compuestos polares y mezclas de compuestos alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos con los primeros.

15 Los monómeros que pueden polimerizarse según el procedimiento de la invención son aquéllos que contienen al menos un sistema de dobles enlaces conjugados, tales como butadieno, isopreno, piperileno, fracciones C_4 - C_5 y, finalmente, mezclas de monómeros del tipo diolefínico-conjugado.

Respecto a los métodos conocidos de polimerización, y en particular respecto a la Na naftalina, el procedimiento según la invención permite obtener algunas indiscutibles ventajas, tales como:

- 20 a) una mayor estabilidad del catalizador a lo largo del tiempo (el sistema Na estilbeno es estable durante varios días a temperatura ambiente) y a la temperatura (hasta 60°C - 70°C);
- 25 b) más altos rendimientos de polímero para una misma cantidad de metal alcalino contenido en el iniciador, siendo iguales los demás parámetros de polimerización (un porcentaje en moles de catalizador respecto al monómero variable entre 0,1 % y 5 % es en general

- suficiente);
- c) menores tiempos de polimerización para obtener conversiones completas (de 10 minutos a 1 hora siendo los demás parámetros iguales);
- 5 d) mayor versatilidad del sistema catalítico en la regulación del peso molecular (según el tipo de disolvente empleado se obtienen oligómeros con PM de 500 a 2000 si se opera en tolueno o polímeros de alto peso molecular ($[\eta]_{\text{tol}}^{30^\circ} \geq 0,5$ si se opera en THF);
- 10 valores intermedios de viscosidad se obtienen operando con mezclas de los dos disolventes);
- e) posibilidad de controlar la microestructura del polímero obtenido y en particular de obtener altos 1,2 en el caso de los polibutadienos y altos 3,4 en el caso de los poliisoprenos. El contenido de adición
- 15 vinílica puede sin embargo ser variado, según la naturaleza del disolvente, de acuerdo con los fines de aplicación deseados.

EJEMPLO 1

- 20 A) El catalizador de polimerización se prepara haciendo reaccionar 10 mmoles de estilbeno con una cantidad estequiométrica de arena de Na en 70 cm³ de THF y manteniendo en agitación la mezcla a 25°C durante 5 h. Se filtra y se titula. Con respecto al Na reac-
- 25 cionado, el rendimiento es igual al 95 %;
- B) 2 cc de solución THF anhidra (0,2 mmoles de catalizador) preparada como en A) se introducen en una botella provista de tapón corona, desaireada y

nitrogenada a $T = 25^{\circ}\text{C}$. Se adicionan 18 cc de tolueno anhidro, se tapa y se introducen mediante inyección 2,8 g de butadieno (50 mmoles).

Después de 30' se trata la mezcla de polimerización con una solución 1/1 de H_2O y metanol en embudo separador, se recupera la fase superior y se evapora hasta la sequedad. Se obtienen 2,8 g ($R = 100\%$) de un polímero con aspecto líquido ($M_n = 800$) cuya microestructura es la siguiente: 1,2 = 84,7 %; 1,4 = 15,3 %; 1,4 cis = 0.

EJEMPLO 2

En una botella provista de tapón corona, desaireada y nitrogenada, se introducen 2 cc de solución catalítica en THF (0,2 mmoles) preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1 (A).

Se adicionan 2 cc de THF y 16 cc de tolueno; se tapa y se introducen mediante inyección 2,8 g de butadieno (50 mmoles). Después de 30' se trata la mezcla de polimerización con una solución 1/1 de H_2O y metanol en embudo separador, se recupera la fase toluénica y se evapora hasta la sequedad.

Se obtienen 2,8 g ($R = 100\%$) de un polímero cuya $[\eta]_{\text{tol}}^{30^{\circ}} = 0,26$ y cuya microestructura es la siguiente: 1,2 = 85 %; 1,4 t = 15 %; 1,4 cis = 0 %.

EJEMPLO 3

En un reactor de polimerización previamente desaireado y nitrogenado se introducen a -40°C 2 mmoles (calculado respecto al Na) de una solución constituida por el producto de

interacción durante 4 h a -40°C de Na y estilbeno en THF. Se adiciona THF hasta un volumen total de 20 cc y se adicionan 2,8 g de butadieno (50 mmoles).

Después de 2 h se trata la mezcla de polimerización con CH_3OH y se obtiene un polímero con una $[\eta]_{\text{tol}}^{30^{\circ}\text{C}} = 1,1$ y cuya microestructura es la siguiente: 1,2 = 87 %; 1,4 t = 13 %; 1,4 cis = 0 %.

El rendimiento en polímero sólido = 80 %.

EJEMPLO 4

En una botella de polimerización provista de tapón corona, desaireada y nitrogenada, se introducen a una temperatura de 25°C 0,2 mmoles del producto de interacción entre Na y estilbeno preparado según se ha descrito en el Ejemplo 1 (A).

Se adicionan 18 cc de tolueno y 5 cc de isopreno (50 mmoles). Se tapa y se somete a agitación. Después de 2 h se coagula con CH_3OH .

Se obtienen 2,9 g de polímero (R = 85 %), cuya $[\eta]_{\text{tol}}^{30^{\circ}\text{C}} = 0,12$ y cuya microestructura es la siguiente: 3,4 = 85 %; 1,2 = 15%.

EJEMPLO 5

En una botella de polimerización provista de tapón corona, desaireada y nitrogenada, se introducen a temperatura de 25°C 30 mg (0,2 mmoles respecto al Na) del producto de interacción entre Na y estilbeno (1:1) en dioxano.

Se adicionan 10 cc de dietilenglicoldimetiléter y mediante inyección 2,8 g de butadieno.

Después de 15' se coagula con CH_3OH . Se obtienen

2,8 g de polímero (R = 100 %) cuya $[\eta]_{\text{tol}}^{30^\circ\text{C}} = 0,5$ y cuya microestructura es la siguiente: 1,2 = 85 %; 1,4 t = 15 %.

EJEMPLO 6

5 A) la combinación entre Na y tetrafeniletileno se prepara haciendo reaccionar 10 mmoles de tetrafeniletileno con cantidades estequiométricas de arena de Na en 80 cm³ de THF anhidro y sometiendo la mezcla a agitación a 25°C durante 4 h.

10 Se filtra y se titula. Respecto al Na reaccionado, el rendimiento = 94 %.

N.B. La reacción puede realizarse también a -78°C con rendimientos comparables a igualdad de tiempo de reacción;

15 B) 1 mmol de solución catalítica preparada como en A) se introduce en una botella provista de tapón corona, con un volumen total de 20 cc de THF. Se tapa y se introducen mediante inyección 2,8 g de butadieno (50 mmoles). Después de 2 h se coagula la mezcla de polimerización con CH₃OH. Se obtienen 2,8 g de
20 polibutadieno (R = 100 %) cuya $[\eta]_{\text{tol}}^{30^\circ\text{C}} = 0,9$ y cuya microestructura es la siguiente: 1,2 = 90 %; 1,4 t = 10 %; 1,4 cis = 0 %.

EJEMPLO 7

25 Mediante empleo de la técnica de alto vacío se prepara en un reactor el catalizador Na estilbeno haciendo reaccionar in situ 18 mg de Na (0,75 mmoles) y 64 mg de estilbeno (0,35 mmoles) en 60 cc de THF durante 1 h a temperatura = 25°C.

Se introducen 2,4 g de butadieno (45 mmoles) y se

induce la polimerización a 30°.

Se enfría a -78°C y se adicionan 2,2 g de estireno (21 mmoles). Se deja volver a la temperatura ambiente durante 10 h.

5 Se coagula mediante CH₃OH, obteniéndose 4,3 g de polímero (R = 100 % en polímero bruto).

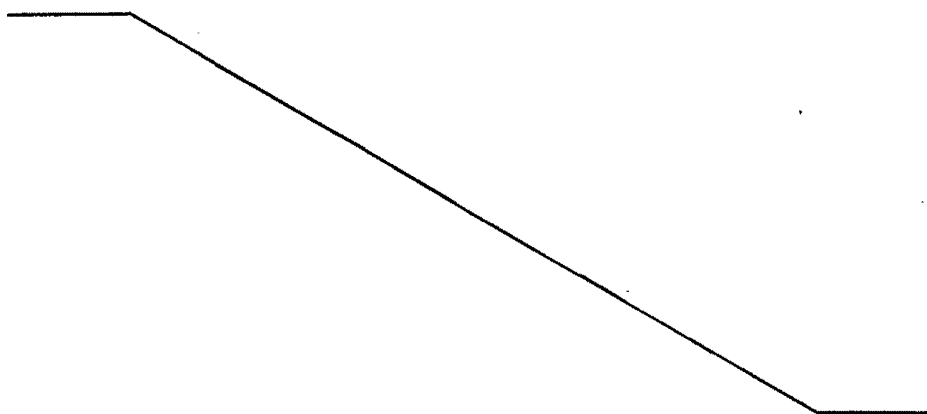
Se extrae con acetona durante 24 h.

Se obtiene un polímero cuyo contenido en estireno es del 30 % en mmoles.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde

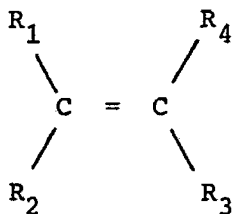
15 a la descrita en la Solicitud de Patente N° 19385 A/77, depositada en Italia en 18 de Enero de 1977, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido

20 en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la polimerización de compuestos
 conteniendo al menos un sistema de dobles enlaces conjuga-
 dos, caracterizado porque se pone en contacto el monómero
 5 en el que se está interesado con el producto de interac-
 ción entre un metal alcalino y un sustrato de fórmula



10 donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan de entre radicales
 arílicos, arilalquílicos, alquilarílicos; pudiendo ser R₁ ó
 R₂ y R₃ ó R₄ hidrógeno o un radical alquílico.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
 15 terizado porque el sustrato se selecciona particularmente
 de entre estilbena, tetrafeniletileno, 1,1 difeniletileno,
 1,1,2 - trifeniletileno.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
 cedentes, caracterizado porque como metal alcalino se
 elige el sodio.

20 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, carac-
 terizado porque la interacción entre el sodio y el sustrato
 se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -75°C y
 +70°C, y preferiblemente entre 0°C y +30°C.

25 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
 dentes, caracterizado porque la interacción entre el sodio
 y el sustrato se lleva a cabo en presencia de un disolvente

seleccionado de entre aquellos de carácter polar, compuestos hidrocarbúricos y mezclas de los mismos.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 4^a y 5^a, caracterizado porque el disolvente para la interacción entre el sodio y el sustrato se selecciona preferiblemente entre tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetiléter, dibutiléter, dietilenglicolmetiléter, tolueno y mezclas de éstos.

10 7^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -50°C y +100°C.

15 8^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una presión variable entre la presión atmosférica y la presión que corresponde al sistema monómero-disolvente a la temperatura de trabajo.

20 9^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado de entre compuestos polares y mezclas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con los mismos.

25 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque tales compuestos se seleccionan preferiblemente entre butadieno, isopreno, piperileno, fracciones C₄ - C₅ y las mezclas de los mismos.

11^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS

CONTENIENDO AL MENOS UN SISTEMA DE DOBLES ENLACES CONJUGADOS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de once hojas mecanografiadas por una
sola cara.

BARCELONA, 17 de Enero de 1978.

ANIC S.p.A.

P. P.

J. M. GÓMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Fdo. J. M. Valenti-Fernández

