



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a j.

476162 (9) ES (10) A1 (21) (22)
FECHA DE PRESENTACION 20-12-78

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
54147/77 prov.	29-12-77	Gran Bretaña
54147/77 Compl.	25-5-78	" "

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS LINEALES Y/O RADIALES"

(71) SOLICITANTE (S)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
K 308 SPA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

(72) INVENTOR (ES)

Hendrik Tijmen Verkouw

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.349)

POOR QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros lineales y/o radiales, en particular polímeros elastómeros.

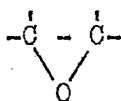
Es bien conocido el preparar polímeros, por ejemplo homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, mediante procedimientos de polimerización en solución aniónicos. Tales procedimientos comprenden polimerizar un compuesto aromático monoalquénico, por ejemplo estireno, y/o un dieno conjugado, por ejemplo butadieno y/o isopreno, en solución, usando disolventes tales como hidrocarburos, por ejemplo,

ciclohexano, en presencia de un compuesto metálico mono-alcalino, por ejemplo sec-butil-litio, para formar un polímero terminado en metal alcalino. El polímero terminado en metal alcalino así formado puede ser descrito como un polímero "vivo" ya que es capaz de reaccionar posteriormente con, por ejemplo, otro monómero o diversos modificadores. Ejemplos de modificadores incluyen "agentes de copulación" que son compuestos capaces de unir juntamente dos o más polímeros terminados en metal alcalino para formar polímeros lineales o radiales. Son conocidos diversos tipos de agentes de copulación que poseen una amplia variedad de grupos reactivos tales como compuestos poliepoxídicos poliéster, polialcoxi, polivinilo, polihaluro, polialdehído, poliisocianato, poliimina, policetona y polianhidrido, véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos 3.281.383; de Estados Unidos 3.468.972; de Estados Unidos 3.692.874 y de Estados Unidos 3.880.954. Tales procedimientos son adecuados para preparar polímeros elastómeros, en particular polímeros elastómeros termoplásticos.

Se ha encontrado que puede usarse como agentes de copulación en un proceso de polimerización aniónico, una clase nueva de agentes de copulación que son compuestos de silicio.

Los nuevos compuestos de silicio tienen (a) por lo menos un grupo hidroxilo substituido facultativamente

te, es decir, un grupo de fórmula -OR, en donde R es un grupo hidrocarbilo substituido facultativamente, unido directamente a un átomo de silicio del mismo, y (b) por lo menos otro grupo reactivo distinto de un grupo hidrocarb_oxi tal. Un grupo reactivo es un grupo capaz de copularse con el polímero terminado en metal alcalino; ejemplos incluyen aquellos grupos reactivos del tipo antes descrito, por ejemplo un grupo epóxido, es decir, un grupo de fórmula:



Según la invención se proporciona un procedimiento para preparar polímeros lineales y/o radiales, que está caracterizado por las etapas de: (A) polimerizar un compuesto aromático monoalquénílico y/o un dieno conjugado en solución en presencia de un compuesto de metal monoalcalino para formar un polímero terminado en metal alcalino y (B) hacer reaccionar el polímero terminado en metal alcalino con un compuesto de silicio como aquí se define para formar un polímero lineal y/o radial.

Son compuestos aromáticos monoalquénílicos preferidos para usar en la etapa (A) los compuestos aromáticos monovinílicos, adecuadamente aquellos que tienen de 8

a 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen estireno, monovinilnaftaleno así como también sus derivados alcoholados, tales como o-, m- ó p-metilestireno, terc-butil-estireno o alfa-metil-estireno, siendo el propio estireno el más preferido. Son dienos conjugados preferidos para usar en la etapa (A) los dienos conjugados de C₄ a C₁₂, en particular de C₄ a C₈. Ejemplos específicos incluyen butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1-fenil-1,3-hexadieno, y 4-etil-1,3-hexadieno, siendo los más preferidos el butadieno y/o el isopreno.

El compuesto metálico monoalcalino para usar en la etapa (A) es adecuadamente un compuesto órgano-metálico monoalcalino, por ejemplo un hidrocarburo metálico monoalcalino. El iniciador preferido es un hidrocarburo de monolitio. Los hidrocarburos de monolitio adecuados incluyen compuestos insaturados tales como alil-litio o metalil-litio; compuestos aromáticos tales como fenil-litio, los toлил-litos, los xilil-litios o los naftil-litios y en particular los alcohol-litios tales como metil-litio, etil-litio, propil-litios, butil-litios, pentil-litios, hexil-litios, 2-etilhexil-litios, ó n-hexadecil-litio. El iniciador preferido es el sec-butil-litio. El iniciador puede ser añadido a la reacción de polimerización en una o más etapas, preferiblemente al estado de solución en el mismo

disolvente usado en la reacción de polimerización.

La cantidad del iniciador usado en la etapa (A) puede variar entre amplios límites y viene determinada por el tipo y el peso molecular deseado del polímero terminado en metal alcalino. Son cantidades adecuadas las comprendidas entre 0,25 y 100 milimoles por 100 g de monómero usado en la etapa (A).

La reacción de polimerización se lleva a cabo en solución. Son disolventes adecuados disolventes líquidos inertes tales como hidrocarburos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano o metilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos o propilbencenos. Un agente de distribución al azar puede ser añadido también a la mezcla de la reacción de polimerización.

La temperatura de polimerización en la etapa (A) puede variar entre límites muy amplios, tales como desde $(-5)^{\circ}\text{C}$ a 150°C , preferiblemente entre 20 y 100°C . La polimerización se efectúa adecuadamente en una atmósfera inerte tal como nitrógeno y puede ser llevada a cabo bajo presión, por ejemplo a una presión comprendida entre 0,5 y 10 bares. La reacción de polimerización se continúa hasta que substancialmente la totalidad del monómero ha reaccionado.

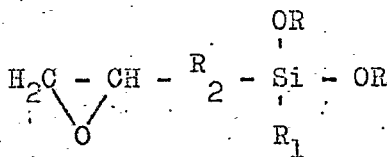
El polímero terminado en metal alcalino preparado en la etapa A puede ser un homo-, co- ó terpolímero etc. prefiriéndose homo- ó copolímeros. Los copolímeros pueden ser copolímeros de bloques, al azar o distribuidos progresivamente, prefiriéndose los copolímeros de bloques. Los polímeros preferidos son polímeros de poli(dieno conjugado) terminados en metal alcalino, es decir polímeros de fórmula B-M, en donde B es un bloque de poli(dieno conjugado), por ejemplo, un bloque de poli(butadieno y/o isopreno) y M es un metal alcalino, y polímeros de poli(compuesto aromático monoalquénico/dieno conjugado) terminados en metal alcalino, por ejemplo polímeros de fórmula A-B-M en donde A es un bloque de poli(compuesto aromático monoalquénico), por ejemplo un bloque de poliestireno, B es un bloque de poli(dieno conjugado), por ejemplo un bloque de poli(butadieno y/o isopreno) y M es un metal alcalino.

El peso molecular medio del polímero terminado en metal alcalino preparado en la etapa (A) puede variar entre límites amplios, siendo adecuados pesos moleculares medios comprendidos entre 1.000 y 400.000, y prefiriéndose de 10.000 a 200.000. En tanto en cuanto se relaciona con los polímeros de fórmula A-B-M se prefiere que el peso del bloque A, es decir el bloque de poli(compuesto monoalquénico) sea del 15 al 90% del peso, más preferiblemente del 20 al 50% del peso, del polímero.

Los polímeros terminados en metal alcalino preparados en la etapa (A) se hacen reaccionar después en la etapa (B) con un compuesto de silicio según aquí se define. Las condiciones de la reacción de la etapa (B) pueden ser las mismas que las usadas en la etapa (A) es decir una temperatura preferida de 20 a 100°C y el uso de un disolvente que es adecuadamente el disolvente presente en la mezcla de reacción de polimerización.

Son compuestos de silicio preferidos aquellos que tienen dos o tres, preferiblemente tres, grupos -OR y un grupo epóxido. Adecuadamente el grupo epóxido es un grupo epóxido terminal. El compuesto de silicio puede ser un silano o un siloxano, prefiriéndose los silanos.

Los compuestos de silicio preferidos pueden representarse mediante la fórmula general:



en donde los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos hidrocarbilo substituidos facultativamente; R₁ representa un átomo de H o un grupo R ó -OR; y R₂ representa un grupo alcohileno substituido facultativamente que puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos

tales como átomos de oxígeno o nitrógeno.

Son grupos R adecuados grupos alcohilo, cicloalcohilo, arilo, alcarilo o aralcohilo, en particular aquellos grupos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Son
5 grupos R preferidos grupos alcohilo de C_1 a C_{10} , en particular grupos metilo. Preferiblemente R_1 es un grupo -OR. Adecuadamente el grupo R_2 es un grupo de fórmula $-R_3-O-R_4$ en donde R_3 y R_4 son grupos alcohileno substituidos facultativamente. Preferiblemente R_3 representa un grupo alcohileno de C_1 a C_3 , más preferiblemente un grupo metileno,
10 y R_4 representa un grupo alcohileno de C_1 a C_{17} , más preferiblemente un grupo alcohileno de C_1 a C_{10} , más preferiblemente un grupo propileno.

Ejemplos específicos de compuestos de silicio
15 adecuados incluyen beta-glicidoxietil-trimetoxi-silano; gamma-glicidoxi-propil-trimetoxi-silano; gamma-glicidoxi-propil-trietoxi silano; delta-glicidoxibutil-dimetoxi-etoxi-silano; gamma-glicidiloxipropiltrifenoxi-silano; gamma-glicidoxipropil-metil-dimetoxi-silano, y beta-(3,4-epoxi
20 ciclohexil)-etiltrimetoxi-silano.

Una ventaja de los compuestos de silicio aquí definidos es que ellos tienen una alta eficacia de copulación. Habitualmente se copulan en la etapa (B) más del 90% de los polímeros de metal alcalino.

25 La cantidad de compuesto de silicio añadido en

la etapa (2) puede variar entre límites amplios pero habitualmente es, por lo menos, de 0,05 moles por mol de iniciador de compuesto metálico monoalcalino. Las cantidades preferidas están comprendidas entre 0,1 y 2,0 moles y más preferiblemente entre 0,15 y 1,0 moles.

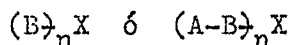
Una ventaja de los compuestos de silicio preferidos, es decir, los que contienen tres grupos -OR y un grupo epóxido, es que es posible, simplemente variando sus cantidades, copular dos o más polímeros terminados en metal alcalino. Aun cuando se forman habitualmente mezclas de polímeros lineales y radiales, es posible, por ejemplo, usando mayores cantidades del compuesto de silicio para favorecer la formación de polímeros lineales, y usando cantidades inferiores para favorecer la formación de polímeros radiales.

Una vez que el polímero terminado en metal alcalino ha sido hecho reaccionar con el compuesto de silicio, el sistema puede ser inactivado por adición de agua, alcohol, ácido u otro reactivo adecuado para destruir el compuesto de litio todavía presente. Seguidamente el polímero producido puede ser coagulado por adición de un alcohol u otro agente adecuado y el polímero sólido puede ser separado por cualesquiera medios convencionales, tales como por filtración. Alternativamente, la solución de polímero puede someterse a evaporación instantánea y/o tratarse con

vapor de agua para separar el disolvente.

Como queda claro de la descripción anterior los polímeros lineales o radiales preferidos de la presente invención pueden ser representados por las fórmulas:

5



en donde A y B son como se ha descrito anteriormente, X es el resto del compuesto de silicio y n es un número entero que tiene un valor medio de, por lo menos, 2, es decir, en
10 tre 2 y 4.

Si se desea los polímeros lineales o radiales preparados mediante el procedimiento de la presente invención pueden ser mezclados con aceites de tratamiento aromáticos o nafténicos que se añaden habitualmente a la solución de
15 polímero antes de la separación del disolvente. Asimismo pueden añadirse otros ingredientes, tales como otros polímeros, betún, antioxidantes, pigmentos, cargas, azufre, aceleradores de curado y semejantes. Los polímeros pueden
20 ser usados en cualquier aplicación para la que son adecuados polímeros elastómeros o polímeros elastómeros termoplásticos; por ejemplo, calzado, adhesivos, neumáticos, artículos moldeados, etc.

La invención se ilustra por referencia a los
25 Ejemplos siguientes.

Ejemplos 1 a 5.

Se prepararon cuatro polímeros terminados en litio en un autoclave agitado, bajo nitrógeno, del siguiente modo.

5 (a) Polímero A terminado en litio: Se preparó un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno terminado en litio, primeramente polimerizando una solución de estireno (300 g) en ciclohexano (2700 g). La polimerización fue iniciada añadiendo a la solución 95 ml de una solución de 200
10 mmoles/litro de sec-butyl-litio en ciclohexano. La polimerización fue continuada durante 30 minutos a una temperatura de 40 a 50°C, después de lo cual substancialmente la totalidad del estireno había reaccionado. Entonces se añadió una solución de butadieno (700 g) en ciclohexano (2300
15 g) a la mezcla de polimerización, y la polimerización continuó durante otros 60 minutos a 70°C, después de lo cual había reaccionado substancialmente la totalidad del butadieno.

20 (b) Polímero B terminado en litio: Se preparó otro copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno terminado en litio según se ha descrito anteriormente usando 225 g de estireno y 695 g de butadieno.

(c) Polímero C terminado en litio: Se preparó otro copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno terminado en

litio, como se ha descrito antes, usando 325 g de estireno y 745 g de butadieno.

(d) Polímero D terminado en litio: Se preparó un homopolímero de poli-butadieno terminado en litio polimerizando una solución de butadieno (900 g) en ciclohexano (5000 g). Se inició la polimerización añadiendo a la solución 85 ml de una solución de 200 mmoles/litro de sec-butil-litio en ciclohexano. Se continuó la polimerización durante 75 minutos a 70°C después de lo cual había reaccionado substancialmente la totalidad del butadieno.

Muestras de las soluciones polímeras anteriores fueron sometidas a desorción mediante vapor de agua, después de la adición de un antioxidante fenólico con impedimento estérico (0,2 p.c.), y se determinaron los pesos moleculares de los polímeros secos (pesos moleculares aparentes del pico de CPG, sobre escala de poliestireno). Los resultados se indican en la Tabla 1.

Las soluciones restantes de los polímeros anteriores se hicieron reaccionar después con gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTS; Ejemplos 1 a 5) en solución en ciclohexano (250 mmoles por litro) durante 30 minutos a 65°C. Con fines de comparación se hicieron reaccionar los polímeros B y C, bajo las mismas condiciones, con metiltrimetoxisilano (MTS; Ejemplos C₁ y C₂), un agente de copulación conocido.

Las soluciones de polímeros "copulados" prepara-

das de este modo, fueron sometidas a desorción por vapor de agua, después de la adición de un antioxidante fenólico con impedimento estérico (0,2 p.c.), y se determinó la efi-

5. cacia de la copulación (es decir, la cantidad de polímeros copulados preparada). Los pesos moleculares de los polímeros secos fueron determinados (según se ha descrito antes) y se calculó el grado de ramificación aparente de los polímeros (es decir el peso molecular del polímero copulado dividido por el peso molecular del polímero terminado en li-
10. tio). Los resultados se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	GPTS o MTS sec-butill- litio (proporción molar)	Eficacia de copu- lación (%)	Pesos moleculares		Grado aparente de ramificación	
			Tipo de polímero terminado en litio	Polímero "copulado" PM(10 ³)		
1	0,5	94	PM(10 ³)	80	170	2,1
2	0,4	93		68	160	2,4
3	0,33	90		68	190	2,8
4	0,25	90		85	260	3,1
5	0,29	91		96	285	3,0
C ₁	0,5	92		68	135	2,0
C ₂	0,33	80		85	170	2,0

REIVINDICACIONES

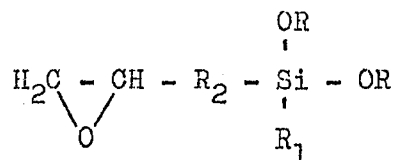
5 1ª.- Un procedimiento para preparar polímeros
lineales y/o radiales caracterizado por las etapas de: (A)
polimerizar un compuesto aromático monoalquénico y/o un
dicno conjugado en solución, en presencia de un compuesto
10 metálico monoalcalino para formar un polímero terminado en
metal alcalino, y (B) hacer reaccionar el polímero termi-
nado en metal alcalino con un compuesto de silicio que tie-
ne (a) por lo menos un grupo hidrocarboxi substituido fa-
cultativamente unido directamente a uno de sus átomos de
silicio, y (b) por lo menos otro grupo reactivo distinto
15 de tal grupo hidrocarboxi, para formar un polímero lineal
y/o radial.

 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque el compuesto de silicio tiene dos
ó tres grupos hidrocarboxi substituidos facultativamente
20 unidos directamente a uno de sus átomos de silicio.

 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª
ó la reivindicación 2ª, caracterizado porque el otro grupo
reactivo del compuesto de silicio es un grupo epóxido.

 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
25 reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto

de silicio tiene la fórmula general:



5

en la que los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos hidrocarbilo substituidos facultativamente, R_1 representa un átomo de H ó un grupo R u -OR, y R_2 representa un grupo alcoholeno substituido facultativamente que puede estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.

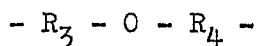
10

15

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque los grupos R son grupos alcoholeno de C_1 a C_{10} .

20

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a o la reivindicación 5^a, caracterizado porque R_2 representa un grupo de fórmula:



en la que R_3 y R_4 son grupos alcoholeno substituidos facultativamente.

25

7^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque el compuesto de silicio es gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano.

17118

8^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las

reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la cantidad de compuesto de silicio está comprendida entre 0,1 y 2,0 moles por mol del compuesto metálico monoalcalino usado en la etapa (A).

5

9ª.- Un procedimiento para preparar polímeros lineales y/o radiales.

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

10

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

Madrid, 20. DIC. 1978

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Power