



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 644**

51 Int. Cl.:
C08C 19/02 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02732802 .0**
86 Fecha de presentación : **11.04.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1492823**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación de polímeros en medio disperso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Pradel, Jean-Laurent;**
Nogues, Pierre y
Loret, Christophe

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 301 644 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrogenación de polímeros en medio disperso.

5 La invención se refiere a la hidrogenación de los polímeros no saturados, y particularmente a la hidrogenación de los polímeros no saturados en medio dispersado, con la ayuda de un sistema oxido-reductor a base de hidracina o uno de sus derivados, de un agente oxidante y un ácido carboxílico.

10 Es conocido que la estructura química de un polímero condiciona sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo los polímeros que contienen uno o varios enlaces etilénicos dobles, llamados en lo adelante polímeros no saturados, son flexibles y elásticos. Por esta razón estos tienen aplicaciones múltiples.

15 Sin embargo sus aplicaciones son limitadas, porque los enlaces etilénicos dobles son sensibles a la oxidación, lo que hace que los polímeros no saturados sean sensibles al envejecimiento térmico y/o UV.

Al reducir la tasa de insaturación de los polímeros no saturados, se reduce su sensibilidad a la oxidación. La reducción de la tasa de insaturación se hace generalmente mediante hidrogenación.

20 Para ciertas aplicaciones, es necesario encontrar un compromiso entre la elasticidad de un polímero y su sensibilidad a la oxidación. De ahí el interés de una técnica de hidrogenación controlada.

El método de hidrogenación y las reacciones puestas en práctica son bien conocidas y ampliamente descritas. A modo indicativo se pueden citar

25 La WO 00/009576 describe el uso de un sistema que contiene la hidracina, un agente oxidante y un catalizador que contiene un elemento del grupo 13 de la clasificación periódica, para la hidrogenación de polímeros no saturados tales como los elastómeros a base de nitrilo y de butadieno denominados por NBR.

30 La US 5302696 describe un procedimiento de hidrogenación de látex mediante el uso de hidracina, de un agente oxidante y de una sal de hierro o de cobre. Aplicación al látex NBR.

La WO 9106579 describe una preparación de caucho coagulado que contiene poca insaturación a partir de un látex de NBR hidrogenado en presencia de hidracina y de un agente oxidante.

35 La US 5902889 describe un procedimiento de hidrogenación de ácidos grasos no saturados en solución acuosa en forma de sales por la hidracina en presencia de un agente oxidante y de una sal metálica.

40 La US 5442009 describe un procedimiento de preparación de un caucho "seco" hidrogenado mediante la hidrogenación de un látex en presencia de un agente oxidante, de hidracina y de una sal metálica. Aplicación en los látex de NBR.

La US 5424356 describe la preparación de caucho hidrogenado mediante el procesamiento de un látex (NBR) por un agente oxidante en presencia de hidracina y de una sal metálica.

45 La WO 9217512 describe la hidrogenación de látex no saturados en presencia de un agente oxidante, de hidracina y de una sal metálica. Los látex citados son copolímeros (I) butadieno, (II) acrilonitrilo, isopreno o butadieno y/o (III) estireno.

50 La US 4452950 describe la hidrogenación de los enlaces dobles de un polímero no saturado en forma de látex en presencia de hidracina, de un agente oxidante y de una sal metálica.

Como se puede constatar todos estos documentos describen un procedimiento de hidrogenación basado en la presencia de sal metálica.

55 El solicitante ha buscado y ha puesto a punto un procedimiento de hidrogenación fácil de poner en práctica, poco costoso y que no necesita el empleo de sal metálica.

60 El procedimiento de hidrogenación de polímeros no saturados de acuerdo con la invención y que constituye el primer objeto, está basado en un sistema oxido-reductor que pone en práctica la hidracina, un agente oxidante y un ácido carboxílico.

65 Para aplicar el procedimiento de la invención, es necesario que el polímero no saturado sea puesto en dispersión en medio acuoso. Por consiguiente es fácilmente aplicable en los látex estables de polímeros no saturados. Pero no se limita a tales látex. Se aplica igualmente a todos los polímeros no saturados que sean líquidos o sólidos, puros o en solución, a condición de que puedan ser dispersados en el agua bajo agitación mecánica.

Para realizar el procedimiento de la invención se procede de la manera siguiente: el polímero no saturado es puesto en dispersión en el agua mediante simple agitación mecánica, se añade seguidamente toda o parte de la hidracina,

ES 2 301 644 T3

eventualmente un ácido carboxílico, se calienta el medio de reacción a la temperatura deseada, y luego se introduce en colada co-continua eventualmente el resto de la hidracina y el agente oxidante.

Si el polímero no saturado está en forma de un látex, los diferentes aditivos son añadidos de nuevo directamente a ese látex. Si el polímero no saturado es líquido o está en forma de un polvo, es dispersado en agua mediante simple agitación mecánica. En cambio si el polímero a hidrogenar es sólido, en un primer momento éste es disuelto en el mínimo de disolvente orgánico y puesto seguidamente en dispersión.

Si el polímero no saturado es soluble en agua, la hidrogenación es realizada directamente en la solución acuosa.

Como polímeros no saturados que pueden ser hidrogenados de acuerdo con la invención se pueden citar:

- los oligómeros, funcionales o no, de dienos tales como los oligómeros del butadieno, de isopreno, de 2,3-dimetil butadieno, de cloropreno así como sus copolímeros entre ellos o con uno u otros varios monómeros vinílicos tales como el estireno o sus derivados sustituidos, el acrilonitrilo, los alquilos de acrilatos o de metacrilatos, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los alcenos halogenados (VF2, CVM, ...) y los éteres alílicos.

Estos oligómeros pueden ser obtenidos por cualquier procedimiento de polimerización conocido: radical, aniónico, Ziegler-Natta, metátesis, etc.

Estos oligómeros pueden ser funcionalizados al final de una cadena o sobre la cadena, como por ejemplo los polibutadieno hidroxí telequéricos, amino telequéricos o carboxi telequéricos, los polibutadienos maleizados, los copolímeros de butadieno y de acrilonitrilo carboxi telequéricos, los copolímeros de butadieno y de estireno, etc...

- Los polímeros sólidos no saturados dispersados en agua, en forma de látex funcionales o no, y las dispersiones de polvo que contienen dienos tales como butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil butadieno, el cloropreno así como sus copolímeros entre ellos o con uno u otros varios monómeros vinílicos tales como el estireno o sus derivados sustituidos, el acrilonitrilo, los alquilos de acrilatos o metacrilatos, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los alcenos halogenados (VF2, CVM, ...) y los éteres alílicos.

- Los polímeros no saturados sólidos disueltos en un solvente orgánico, cuya solución puede dispersarse en agua, que contengan dienos tales como el butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil butadieno, el cloropreno así como sus copolímeros entre ellos o con uno u otros varios monómeros vinílicos tales como el estireno o sus derivados sustituidos, el acrilonitrilo, los alquilos de acrilatos o metacrilatos, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los alcenos halogenados (VF2, CVM, ...) y los éteres alílicos.

Estos polímeros pueden ser obtenidos por cualquier procedimiento de polimerización conocido: radical, aniónico, Ziegler-Natta, metátesis.

El disolvente que permite su dispersión en agua puede ser un alifático, un aromático, un éter cíclico o no, un alcohol, etc... A título de ejemplo se citará el hexano, el heptano, el benceno, el tolueno, el etilbenceno, el éter etílico, el éter butílico, el tetrahidrofurano, el metanol, el etanol, el isopropanol, etc...

- los polímeros sólidos o en disolvente que contengan insaturaciones, no resultantes de monómeros diénicos, por ejemplo los polímeros que contienen defectos de cadena no saturadas como consecuencia de su procedimiento de preparación. A título indicativo, se citará el PVC, el PM-MA, etc cualquiera que sea su procedimiento de síntesis (masa, suspensión o emulsión).

El agente reductor es la hidracina o uno de sus derivados como por ejemplo el hidrato de hidracina, los mono y dihidrohaluros de hidracina, los carboxilatos de hidracinas.

El agente oxidante puede ser el oxígeno o un peróxido R-OO-R' donde R y R' pueden ser el hidrógeno o residuos alquilos saturados lineales, cíclicos o ramificados. A título de ejemplo se citará el peróxido de hidrógeno, el hidroperóxido butílico, el dicumilperóxido, etc...

El ácido carboxílico, utilizado como catalizador, es seleccionado entre la familia de los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido benzoico, el ácido esteárico, etc... o sus sales alcaloides.

Este procedimiento pasa por la formación *in situ* de la especie reactiva, la diimida, que es un agente de hidrogenación selectivo de los enlaces dobles C-C por cis-adición de un par de protones y desprendimiento de nitrógeno.

La hidrogenación se desarrolla en un reactor cualquiera equipado con un sistema de regulación de temperatura, con una agitación eficiente, con bombas de alimentación, con una abertura para eliminar los desprendimientos gaseosos y eventualmente con un condensador.

ES 2 301 644 T3

Se define una agitación como eficiente cuando permite un intercambio correcto de las especies reactivas entre la fase acuosa y la fase orgánica. En función de la viscosidad de los productos y de su comportamiento en dispersión en agua, se podrá seleccionar entre una paleta, un impulsor, una turbina o un móvil helicoidal, o una combinación de estos elementos. El reactor puede igualmente estar equipado con una contra-aspas.

El polímero a hidrogenar es introducido en dicho reactor en presencia o no de disolvente, y de agua (adicional en el caso de un polímero en forma de látex o de dispersión) o no. Una parte del agente reductor necesario para la hidrogenación es introducida en el reactor con el ácido carboxílico. El resto del agente reductor será colado de manera continua durante la reacción con una bomba apropiada, así como la totalidad del agente oxidante por medio de una segunda bomba. La reacción de hidrogenación es realizada entre 0 y 100°C, y de preferencia entre 50 y 100°C, a presión atmosférica o al vacío controlado. El interés de realizar la reacción al vacío controlado es usar un condensador para aumentar la capacidad de intercambio térmico del reactor.

El control de desarrollo de la reacción puede hacerse mediante el seguimiento de la cantidad de calor desprendida o mediante la cantidad de nitrógeno formado durante la reacción.

La cantidad de agente reductor necesaria para la hidrogenación es definida con relación a la cantidad de insaturaciones a hidrogenar. Se seleccionará colocarse en un exceso estequiométrico como agente reductor, preferentemente entre 1 y 2, y más particularmente entre 1,2 y 2. La cantidad de agente reductor introducida en el reactor al inicio de la reacción está comprendida entre 0 y 100% de la cantidad total, y preferentemente entre 10 y 70%. El resto del agente reductor es colado durante la reacción en una duración comprendida entre 0,1 hora y 5 horas, y de preferencia entre 0,5 hora y 2 horas.

La cantidad de ácido carboxílico, usado como catalizador, es seleccionada entre 0 y 20% molar con respecto a la cantidad molar de agente reductor, de preferencia entre 0 y 10% y en particular por debajo de 5%. La totalidad del catalizador puede ser mezclada con el agente reductor antes o durante su introducción en el reactor. La cantidad de ácido carboxílico puede ser nula, sin salirse del marco de la invención, si el polímero es en sí mismo portador de funciones de ácido carboxílico o carboxilato.

La cantidad de agente oxidante necesario para la hidrogenación es definida con relación a la cantidad de agente reductor.

Se colocará en exceso estequiométrico preferentemente en una relación molar comprendida entre 1 y 2, y más particularmente entre 1 y 1,5. Este exceso estequiométrico permite asegurar el consumo total del agente reductor al final de la reacción. El agente oxidante es añadido de manera continua a lo largo de la reacción para dominar la temperatura de reacción, el flujo de agente oxidante debe permitir mantener constante la temperatura de reacción seleccionada. La duración global de reacción es por consiguiente función de la capacidad de intercambio térmico del reactor.

Al final de la reacción, se puede proceder a una post cocción, a la temperatura de reacción, durante 0 y 90 minutos, y más particularmente entre 15 y 60 min.

En función del polímero hidrogenado obtenido y del estado en el cual se desee recuperarlo, al final de la reacción, la mezcla de reacción puede ser simplemente enfriada si se desea recuperar el polímero hidrogenado en forma de dispersión, añadida a un no disolvente del polímero hidrogenado para desencadenar su precipitación, o colada en un segundo reactor que contenga un no disolvente si se desea recuperar el polímero hidrogenado en forma de polvo. En este caso el polímero hidrogenado es recuperado después del lavado, filtración y secado en condiciones adaptadas a su estructura y a la naturaleza del no disolvente.

Con relación al procedimiento de hidrogenación clásico en presencia de un metal de transición y de hidrógeno, este procedimiento presenta las ventajas siguientes:

⇒ Hidrogenación en medio dispersado que reduce el uso de disolvente orgánico.

⇒ Hidrogenación a presión atmosférica o reducida que simplifica las estructuras industriales.

⇒ Procesamiento final del producto por precipitación, filtración, lavado y centrifugado que limita la complejidad de la parte aguas abajo de la unidad industrial.

⇒ Sub-productos no contaminantes tales como el agua y el nitrógeno.

⇒ Hidrogenación selectiva de los enlaces dobles C-C que permite la hidrogenación de polímeros de estructuras complejas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar el alcance.

Ejemplos

1. Hidrogenación de polibutadieno hidroxilado

1.1. Ejemplo conforme a la invención

Se realiza la hidrogenación de polibutadieno hidroxilado (HTPB), de marca Poly Bd R-45HT comercializado por la sociedad ATOFINA, en un reactor de vidrio de doble envoltura provisto de una agitación de tipo turbina o de una agitación mixta paleta e impulsor, de una contra-aspa, de un refrigerante y de 2 bombas que permiten controlar los flujos del agente reductor y del agente oxidante.

Se introducen en el reactor 100 g de HTPB de masa molecular media de 2900,50 g de agua desmineralizada, 74 g de hidrato de hidracina a 64% en masa en el agua y el equivalente de 9 g de ácido acético puro. Se carga en las ámpulas de alimentación de las bombas por una parte 74 g de hidrato de hidracina a 64% en masa en el agua, y por otra parte 282 g de agua oxigenada a 50% en el agua.

La mezcla de reacción es calentada bajo agitación a 300 giros/min hasta 65°C. Se comienza entonces la colada simultánea de hidrato de hidracina a un flujo de 74 g/h y de agua oxigenada a un flujo de 47 g/h. La consigna de temperatura es fijada a 75°C y regulada por la temperatura de doble envoltura.

Al finalizar la colada del agua oxigenada, al cabo de 6 horas, el medio de reacción es llevado a 80°C durante 45 minutos. Luego se enfría el medio a temperatura ambiente añadiendo 500 ml de agua desmineralizada y bajando la temperatura de consigna.

El HTPB hidrogenado forma entonces un polvo blanco en dispersión en agua, que es filtrado, lavado en el agua, centrifugado, luego secado en lecho fluidificado.

El análisis por RMN del protón en el cloroformo deuterado permite dosificar una tasa de hidrogenación de 99%.

El análisis RMN confirma igualmente la conservación de las funciones alcoholes en el producto hidrogenado.

1.2. Contra ejemplo 1

La misma reacción realizada en ausencia de ácido acético, pero en presencia 0,1 g de sulfato de cobre conduce a un HTPB hidrogenado de color amarillo-naranja que presenta una tasa de hidrogenación determinada por RMN del protón a 30%.

1.3. Contra ejemplo 2

La misma reacción realizada en ausencia de ácido acético y de sulfato de cobre conduce a un HTPB hidrogenado que presenta una tasa de hidrogenación determinado por RMN del protón a 25%.

2. Hidrogenación de una dispersión acuosa de poliuretano a base de polibutadieno hidroxilado telequérico

Se prepara una dispersión acuosa de poliuretano a base de polibutadieno hidroxilado telequérico como es descrito en la patente FR 98.03793 de la sociedad ATOFINA. La dispersión así preparada tiene un extracto seco de 30%, un tamaño de partículas de 100 nm y contiene 22% de polibutadieno en peso.

250 ml de esta dispersión son introducidos en el mismo reactor que en el ejemplo 1, provisto de una agitación paleta/impulsor, con 40,5 g de hidrato de hidracina a 64% en el agua. La dispersión que contiene agrupaciones de carbolixatos para la estabilización, no se carga con ácido acético. Se carga en las ámpulas de alimentación de las bombas por una parte 40,5 g de hidrato de hidracina a 64% en masa en el agua, y por otra parte 155 g de agua oxigenada a 50% en el agua.

La mezcla de reacción es calentada bajo agitación a 200 giros/min hasta 65°C. Se comienza entonces la colada simultánea de hidrato de hidracina a un flujo de 40 g/h y de agua oxigenada a un flujo de 38,75 g/h. La consigna de temperatura es fijada a 75°C y es regulada por la temperatura de doble envoltura.

A final de la colada del agua oxigenada, al cabo de 4 horas, el medio de reacción es llevado a 80°C durante 45 minutos. Luego se enfría el medio a temperatura bajando la temperatura de consigna.

Se obtiene una dispersión estable de poliuretano a base de polibutadieno hidroxilado telequérico hidrogenado de extracto seco 17,5% y de tamaño de partículas 100 nm. La estructura hidrogenada del producto es confirmada en una película obtenida por secado de la dispersión por análisis infrarrojo y por RMN del sólido, siendo superior a 99%.

3. Hidrogenación de un copolímero con bloque Estireno-Butadieno-Metacrilato de metilo

Se prepara de acuerdo con EP 524054 o EP 749987 de la sociedad ATOFINA un terpolímero de bloques que contiene 38% en masa de estireno, 38% en masa de butadieno y 24% en masa de metacrilato de metilo.

ES 2 301 644 T3

Se introducen 60 g de este terpolímero, 300 g de etil benceno y 30 g de agua desmineralizada en el mismo reactor que en el ejemplo 1, provisto de una turbina, con 17 g de hidrato de hidracina a 64% en el agua y el equivalente de

2 g de ácido acético puro. Se carga en las ámpulas de alimentación de las bombas por una parte 17 g de hidrato de hidracina a 64% en masa en el agua, y por otra parte 64 g de agua oxigenada a 50% en el agua.

La mezcla de reacción es calentada bajo agitación a 250 giros/min hasta 65°C. Se inicia entonces la colada simultánea del hidrato de hidracina a un flujo de 17 g/h y del agua oxigenada a un flujo de 16 g/h. La consigna de temperatura es fijada a 75°C y regulada por la temperatura de doble envoltura.

Al finalizar la colada del agua oxigenada, al cabo de 4 horas, el medio de reacción es llevado a 80°C durante 45 minutos. Luego se enfría el medio a temperatura bajando la temperatura de consigna e introduciendo 400 ml de etanol técnico.

El terpolímero hidrogenado forma entonces un polvo blanco en dispersión, que es filtrado, lavado en el etanol, centrifugado, luego secado al vacío.

El análisis por RMN del protón en el cloroformo deuterado permite dosificar un índice de hidrogenación de 99,6% del bloque polibutadieno. El análisis RMN confirma igualmente la conservación de los bloques estireno y metacrilato de metilo.

4. Hidrogenación de un copolímero de bloque Estireno-Butadieno-Estireno

Se introducen 60 g de Finapreno 602, 300 g de etil benceno y 30 g de agua desmineralizada en el mismo reactor que en el ejemplo 1, provisto de una turbina, con 27 g de hidrato de hidracina a 64% en el agua y el equivalente a 3 g de ácido acético puro. Se carga en las ámpulas de alimentación de las bombas por una parte 26 g de hidrato de hidracina a 64% en masa en el agua, y por otra parte 101 g de agua oxigenada a 50% en el agua.

La mezcla de reacción es calentada bajo agitación a 250 giros/min hasta 65°C. Se comienza entonces la colada simultánea del hidrato de hidracina a un flujo de 26 g/h y del agua oxigenada a un flujo de 25 g/h. La consigna de temperatura es fijada a 75°C y regulada por la temperatura de doble envoltura.

Al finalizar la colada del agua oxigenada, al cabo de 4 horas, el medio de reacción es llevado a 80°C durante 45 minutos. Luego se enfría el medio a temperatura bajando la temperatura de consigna.

El Finapreno 602 hidrogenado es precipitado por colada en 1 litro de etanol técnico en forma de filamentos, que son centrifugados, luego secados al vacío.

El análisis por RMN del protón en el cloroformo deuterado permite dosificar un índice de hidrogenación de 95% del bloque polibutadieno. El análisis RMN confirma igualmente la conservación de los bloques estireno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrogenación de polímeros no saturados que contienen enlaces etilénicos dobles mediante la utilización de un agente reductor, de un agente oxidante y de un ácido carboxílico.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidrogenación es realizada en dispersión acuosa estable tal como un látex o no estable tal como una dispersión mecánica.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque:

- la relación molar agente reductor/insaturaciones a hidrogenar está comprendida entre 1 y 2, y de preferencia entre 1,5 y 2;
- la relación molar agente oxidante/agente reductor está comprendida entre 1 y 2, y de preferencia entre 1 y 1,5;
- la cantidad de ácido está comprendida entre 0 y 20% molar con respecto al agente reductor.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción es realizada a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, y de preferencia entre 50 y 100°C.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agente reductor es seleccionado entre la hidracina o uno de sus derivados.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque los derivados son seleccionados entre el hidrato de hidracina, los mono- y dihidrohaluros de hidracina, los carboxilatos de hidracina.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agente oxidante es seleccionado entre el oxígeno o un peróxido R-OO-R' donde R y R' pueden ser el hidrógeno o residuos alquilo saturados lineares, cíclicos o ramificados.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque el peróxido R-OO-R' es seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el hidroperóxido butílico o el dicumilperóxido.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el ácido carboxílico es seleccionado entre los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tal como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido benzoico, el ácido esteárico o sus sales alcaloides.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el ácido carboxílico es el ácido acético.