

19



Octrooiraad
Nederland

11 194003

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8902892

22 Ingediend: 22.11.1989

51 Int.Cl.⁷
C08F297/04, C08F8/04

30 Voorrang:
25.11.1988 IT 0002273288

43 Ter inzage gelegd:
18.06.1990 I.E. 1990/12

44 Openbaargemaakt:
01.12.2000 I.E. 2000/12

47 Dagtekening:
03.04.2001

45 Uitgegeven:
01.06.2001 I.E. 2001/06

73 Octrooihouder(s):
EniChem Elastomeri S.p.A. te Palermo, Italië
(IT).

74 Gemachtigde:
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 Lineaire copolymeren met afwisselende blokken. Lineaire copolymeren met afwisselende blokken en werkwijze ter bereiding daarvan.

Lineaire copolymeren met afwisselende blokken en werkwijze ter bereiding daarvan

De uitvinding heeft betrekking op lineaire copolymeren met vier afwisselende blokken, weergegeven met de formule:

5 $B_1-A_1-B_2-A_2$,

waarin A_1 en A_2 polyvinylaromatische blokken voorstellen, B_1 en B_2 polydiënische blokken voorstellen, en de blokken B_1 en A_1 met elkaar zijn verbonden door een copolymeersegment van statistisch verknoopte monomeereenheden van de blokken B_1 en A_1 ,

10 waarbij het copolymeer een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht bezit tussen 20.000 en 300.000, waarbij het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van blok A_1 varieert van 0,25 tot 2,0 keer dat van blok A_2 , en het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van blok B_1 varieert van 0,05 tot 0,5 keer dat van blok B_2 , en het copolymeer van totaal gehalte van vinylaromatische eenheden tussen 10 en 60 gew.% bezit.

Dergelijke lineaire copolymeren worden vermeld in de niet-tijdig voorgepubliceerde Nederlandse octrooiaanvraag nr. 8702674.

15 De laatste jaren hebben blokcopolymeren, die zijn verkregen door copolymerisatie van geconjugeerde dieenmonomeren met vinylaromatische monomeren, zoals polybutadieen/polystyreen- en polyisopreen/polystyreen-blokcopolymeren, een aanzienlijke ontwikkeling ondergaan. Deze copolymeren kunnen in hun oorspronkelijke toestand worden gebruikt als bestaande anionische syntheseproducten of na hun gedeeltelijke of volledige hydrogenering.

20 Het vereiste voor hydrogenering van de onverzadigingen, die in blokcopolymeren aanwezig zijn, in het bijzonder die van de elastomere polydieenfase, vloeit voort uit de synthese van de copolymeren zelf, doordat hun stabiliteit in hoge mate afhankelijk is van de onverzadigingen in het dieenblok en deze wordt overduidelijk verbeterd door hun gedeeltelijke of volledige opheffing.

In dit opzicht leidt zelfs gedeeltelijke hydrogenering van de onverzadigingen in het polydieenblok tot een
25 aanzienlijke toename van de weerstand tegen thermische oxidatie.

Wanneer het elastomere blok uit lineair polybutadieen bestaat, is hydrogenering van de thermo-elastomere materialen niet zonder nadelen, als gevolg van in het bijzonder een vermindering van de verwerkbaarheid en thermo-elastomere eigenschappen van het gehydrogeneerde polymeer, dat wil zeggen dat hydrogenering leidt tot een polyetheenblok met hoofdzakelijk plastische eigenschappen.

30 Dit nadeel wordt overwonnen door de blokcopolymeersynthese uit te voeren met een blok dat bestaat uit gedeeltelijk 1,2-gebonden polybutadieen. Dit is omdat hydrogenering van de polybutadieenvinylonverzadigingen leidt tot de vorming van poly(1-buteen)eenheden, zodat de uiteindelijke structuur van het gehydrogeneerde elastomere blok deze van een etheen-1-buteen statistisch copolymeer is.

Voorbeelden van gehydrogeneerde blokcopolymeren, die zijn verkregen door hydrogeneren van
35 blokcopolymeren, waarin de elastomere fase gedeeltelijk bestaat uit 1,2-gebonden polybutadieen, zijn vermeld in de Amerikaanse octrooischriften 3.431.323, RE 27.145 en het Britse octrooischrift 1.264.741.

Echter, zelfs wanneer de gedeeltelijke of volledige hydrogenering van de dieenonverzadigingen het mogelijk heeft gemaakt dat de thermische oxidatiebestendigheid wordt verhoogd, en het gebruik van bindingen van het eerdergenoemde type de nadelen van verminderde verwerkbaarheid en elastomere
40 eigenschappen van het polymeer heeft verminderd, bestaat alsnog het grotere probleem van het vormen van de copolymeren met een goed evenwicht tussen rheologische en mechanische eigenschappen.

Volgens de onderhavige uitvinding is nu gevonden dat bepaalde lineaire blokcopolymeren met de in de aanhef genoemde basisstructuur, een onverwacht goed evenwicht van de genoemde, gewenste eigenschappen vertonen.

45 De onderhavige lineaire blokcopolymeren worden volgens de uitvinding hierdoor gekenmerkt, dat de na polymerisatie aanwezige alkenische onverzadigingen zijn gehydrogeneerd.

De aldus gehydrogeneerde blokcopolymeren vinden wijdverspreid toepassing op technisch gebied, bijvoorbeeld in kleefmiddelen en afdichtingsmiddelen, in samenstellingen met bitumen, in motorsmeer-
50 middelen en gemengd met andere kunststofmaterialen zoals polyalkenen en de meeste technische polymeren (zoals polycarbonaat, polyfenyleenoxide, ABS), waarvan zij bepaalde basiseigenschappen verbeteren.

Uit de eerdergenoemde Nederlandse octrooiaanvraag nr. 8702674 is eveneens een werkwijze ter bereiding van lineaire copolymeren met vier afwisselende blokken bekend, welke werkwijze omvat, dat men ter bereiding van lineaire copolymeren met vier afwisselende blokken volgens conclusie 1,

55 a. een tevoren bepaalde hoeveelheid van een geconjugeerd dieenmonomeer en van een vinylaromatisch monomeer in een alifatisch of cycloalifatisch, organisch oplosmiddel, polymeriseert tot in hoofdzaak volledige monomeeromzetting is verkregen; zodanig dat de gevormde polymeerblokken met elkaar zijn

verbonden door een polymeersegment van statistisch verknoopte uitgangsmonomeereenheden;
 b. een tevoren bepaalde hoeveelheid van een geconjugeerd dieneenmonomeer toevoegt aan het in trap a. verkregen product en het verkregen mengsel volgens op zichzelf gebruikelijke wijze polymeriseert tot ten minste in hoofdzaak volledige omzetting van het toegevoegde diene is verkregen;

- 5 c. een tevoren bepaalde hoeveelheid vinylaromatisch monomeer toevoegt aan het in trap b. verkregen product en het mengsel volgens op zichzelf gebruikelijke wijze polymeriseert tot ten minste in hoofdzaak volledige omzetting van het toegevoegde monomeer is verkregen; en
 d. het in trap c. gevormde copolymeer wint.

10 Gevonden is nu dat men blokcopolymeren kan verkrijgen, die de genoemde gewenste eigenschappen bezitten door de onverzadigingen van de blokcopolymeren selectief te hydrogeneren.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt hierdoor gekenmerkt, dat men het in trap d. gewonnen copolymeer oplost in een alifatisch of cycloalifatisch oplosmiddel en onderwerpt aan hydrogenering bij een druk gelijk aan of hoger dan atmosferische druk onder toepassing van een hydrogeneringskatalysator ter verkrijging van een partieel gehydrogeneerd blokcopolymeer.

- 15 Hydrogenering van het in trap d. gewonnen copolymeer kan derhalve worden uitgevoerd onder toepassing van elk van de bekende werkwijzen volgens de stand van de techniek voor het hydrogeneren van alkenische onverzadigingen, tezamen met de overeenkomstige katalysatoren.

Bijvoorbeeld kunnen katalysatorsystemen worden gebruikt, die zijn gebaseerd op nikkel- of kobaltcarboxylaten met aluminiumalkylen, zoals is beschreven in de octrooischriften DE 1.924.745, US 3.415.759,
 20 GB 1.156.346 en US 3.531.450, of gebaseerd op nikkel of kobaltalcoholaten en aluminiumalkylen zoals bijvoorbeeld is beschreven in de octrooischriften US 3.664.588 en US 3.113.986, of het nikkelacetylacetaaluminium trialkylsysteem, dat bijvoorbeeld is beschreven in de octrooischriften US 3.415.759 en US 3.700.748. Net zo geschikt voor het doel zijn katalysatorsystemen die zijn gebaseerd op aluminium- en nikkeldiisopropylsalicylaaat of op lithiumalkylen of -arylen zoals is beschreven in de octrooischriften
 25 GB 1.030.306 en US 3.541.064, of op een drager aangebrachte katalysatoren gebaseerd op nikkel en Raney-nikkel, koperchromiet etc., zoals bijvoorbeeld is beschreven in de octrooischriften US 2.842.504, US 2.864.809 en US 3.023.201.

Welke de gekozen hydrogeneringskatalysator en/of werkwijze ook is, het is uitermate belangrijk dat de hydrogeneringsomstandigheden niet zodanig zijn dat het polymeer afbreekt of verbruikt wordt, in die zin dat
 30 dit eveneens leidt tot volledige of gedeeltelijke hydrogenering van de aromatische centra van het moeder-copolymeer.

Om uitsluitend hydrogenering van de onverzadigingen van de butadien- of isopropeneenheden te verkrijgen, wordt de werkwijze in het algemeen uitgevoerd in een temperatuurgebied tussen 30 en 200°C en bij een waterstofdruk tussen 28 en 1000 psi (0,19 en 6,89 MPa).

- 35 In de voorkeursuitvoeringsvorm is het temperatuurgebied 50–130°C en het waterstofdrukgebied 140–560 psi (0,97–3,86 MPa).

De volgende experimentele voorbeelden worden ter toelichting gegeven.

Voorbeeld 1

- 40 5 g 1,3-butadien (zuiverheid 99,5%), 15 g styreen (zuiverheid 99,5%), 600 g watervrij n-hexaan en 0,128 g sec-butyllithium werden achtereenvolgens in een geïsoleerde stalen reactor met een inhoud van 1000 ml gevoerd, die was voorzien van een mechanische roerder.

De massa werd verwarmd op 50°C en bereikte na 40 min. adiabatisch een temperatuur van 75°C. Onder deze omstandigheden was de monomeeromzetting nagenoeg volledig.

- 45 4 g tetrahydrofuran en 65 g 1,3-butadien werden aan de verkregen polymeeroplossing toegevoegd en polymerisatie werd uitgevoerd gedurende 20 min, tijdens welke de temperatuur spontaan steeg tot ongeveer 95°C.

Na beëindiging, was de butadienomzetting nagenoeg volledig. 15 g styreen werd aan de verkregen polymeeroplossing toegevoegd en polymerisatie werd uitgevoerd gedurende 15 min., tijdens welke de
 50 temperatuur spontaan steeg tot ongeveer 100°C. Na beëindiging was de styreenomzetting nagenoeg volledig.

De eigenschappen van het op deze wijze bereide polymeer zijn in tabel 1 gegeven.

TABEL 1

	Styreen	MGx10 ⁻³	Butadieen
5	gew.%		% 1,2-eenheden
	30	52	37

De oplossing van het blokcopolymeer werd onder een waterstofatmosfeer in een geïsoleerde stalen reactor met een inhoud van 1200 ml overgebracht, die eerder was behandeld met waterstof en voorzien was van een meerbladige mechanische roerder en de massa werd op 60°C verwarmd. De oplossing van het polymeer werd gehydrogeneerd onder een waterstofdruk van 400 psi (2,76 MPa) gedurende 3 uur.

Een katalysatormengsel, dat was bereid door 0,1 g nikkellacetylacetaat en 0,14 g triëthylaluminium in 10 ml cyclohexaan te mengen, werd toegevoegd.

De mate van hydrogenering van de butadieeneenheden, die werd bepaald door jodometrische titratie, bedroeg 98,5%. Het katalysatorresidu werd vervolgens door extractie met verdund HCl verwijderd, waarmee met water gewassen werd.

Na het wassen werd 0,2 g 2,6-ditert.-butyl-4-methylfenol antioxidant aan de oplossing van het polymeer toegevoegd. Het gehydrogeneerde polymeer werd door neerslaan met een mengsel van ethyl- en methylalcohol gewonnen en in een vacuümoven bij 60°C gedurende 24 uur gedroogd.

Voorbeeld 2

Het gehydrogeneerde copolymeer van voorbeeld 1 werd gebruikt in de in tabel 2 gegeven hete-smelt-formulering.

TABEL 2

	Bestanddeel	Gewichtsdelen
30	Polymeer	100
	ESCPREX 5380	170
	PRIMOL 352	20
	IRGANOX 565	0,5
	IRGANOX 1076	0,5

Tabel 3 toont de belangrijkste kleefmiddeleigenschappen van de formulering van tabel 2.

TABEL 3

40	Brookfield viscositeit	bij 140°C (kg/m.sec)	9000
	Brookfield viscositeit	bij 160°C (kg/m.sec)	3500
	Brookfield viscositeit	bij 180°C (kg/m.sec)	1000
	Brookfield viscositeit	bij 180°C na 2 dagen	1000
45		(kg/m.sec)	
	Brookfield viscositeit	bij 180°C na 4 dagen	1000
		(kg/m.sec)	
	Polyken kleefsterkte	(g)	160
	Afpellen	(g/2,5 cm; PSTC 1)	1500
50	Vasthoudkracht	(g/2,5 cm; PSTC 7)	85

Voorbeeld 3

10 g 1,3-butadieen (zuiverheid > 99,5%), 20 g styreen (zuiverheid 99,5%), 650 g cyclohexaan en 0,110 g sec-butyllithium werden achtereenvolgens in een geïsoleerde stalen reactor met een inhoud van 1000 ml gevoerd, die was voorzien van een mechanische roerder.

De massa werd verwarmd op 55°C en bereikte na 20 min. adiabatisch een temperatuur van 81°C. Onder

deze omstandigheden was de monomeeromzetting nagenoeg volledig.

3,8 g tetrahydrofuran en 60 g 1,3-butadien werden aan de verkregen polymeeroplossing toegevoegd en polymerisatie werd uitgevoerd gedurende 20 min. Na beëindiging van de reactie was de temperatuur 100°C en was de butadienomzetting nagenoeg volledig.

- 5 10 g styreen werd aan de verkregen polymeeroplossing toegevoegd en polymerisatie werd uitgevoerd gedurende 8 min, tijdens welke de temperatuur spontaan steeg tot 107°C. De omzetting was nagenoeg volledig.

De eigenschappen van het op deze wijze bereide polymeer zijn in tabel 4 gegeven.

TABEL 4

10	Styreen	MGx10 ⁻³	Butadien
	gew.%		% 1,2-eenheden
15	30	59	38

- 20 De oplossing van het in tabel 4 gedefinieerde polymeer werd onder een waterstofatmosfeer in een geïsoleerde stalen reactor met een inhoud van 1200 ml overgebracht, die was voorzien van een meerbladige mechanische roerder, en de massa werd op 60°C verwarmd.

Een katalysatormengsel dat was bereid door 0,15 g nikkel-2-ethyl-hexanoaat en 0,18 g diisobutylaluminiumhydride in 6 ml n-hexaan te mengen, werd toegevoegd en de oplossing van het polymeer werd onder een waterstofdruk van 400 psi (2,76 MPa) gedurende 3 uur gehydrogeneerd.

- 25 De mate van hydrogenering van de butadieneenheden, die was bepaald door jodometrische titratie, bedroeg 98.0%.

Het katalysatorresidu werd vervolgens door extractie met een waterige oplossing van H₂O₂ en azijnzuur verwijderd, gevolgd door wassen met water. Na het wassen werd 0,25 g 2,6-ditert.butyl-4-methylfenol antioxidant aan de oplossing van het polymeer toegevoegd.

- 30 Het gehydrogeneerde polymeer werd door neerslaan met een mengsel van ethyl- en methylalcohol gewonnen en in een vacuümoven bij 60°C gedurende 24 uur gedroogd.

Voorbeeld 4

Het gehydrogeneerde polymeer van voorbeeld 3 werd gebruikt in het in tabel 5 gegeven afdichtingsmengsel.

TABEL 5

35	Bestanddeel	Gewichtsdelen
40	Polymeer	100
	REGALREZ 1018	250
	ENDEX 160	50
	INDOPOL H 300	20
	IRGANOX 1010	0,8
45	TINUVIN 327 UV	1,0
	SILANE Z6020	4

Tabel 6 toont de belangrijkste eigenschappen van het hete-smelt-afdichtingsmengsel.

TABEL 6

50	Directe hardheid (shore A)	31
55	Uiteindelijke trekspanning (MPa)	11,76
	Uiteindelijke verlenging (%)	500

TABEL 6 (vervolg)

	Brookfield viscositeit bij 180°C (kg/m.sec)	250
	Afpellen van glas bij 180°C voor onderdompeling in water (g/2,5 cm)	1500
5	Afpellen van glas na onderdompeling in water gedurende 1 week bij 70°C (g/2,5 cm)	500
	Doorzichtigheid	enigszins troebel
	Kleur na UV-blootstelling gedurende 1500 uur bij 40°C in een verweringsmeter	lichtgeel

10

Voorbeeld 5

Door de in voorbeeld 1 beschreven werkwijze doch onder toepassing van:

15	– cyclohexaan	800 g	
	– sec.butyllithium	0,06 g	
	– butadieen	5 g	eerste toevoeging
	– styreen	17 g	monomeren
	– tetrahydrofuran	7 g	tweede toevoeging
20	– butadieen	55 g	monomeren
	– styreen	16 g	derde toevoeging
			monomeren

25 Werd een copolymeer gesynthetiseerd, dat de in tabel 7 gegeven eigenschappen bezat.

TABEL 7

	Styreen	MGx10 ⁻³	Butadieen
30	gew.%		% 1,2-eenheden
	BSBS 33	100	38,5

35 Het in tabel 7 beschreven copolymeer werd in een reactor gehydrogeneerd, die was voorzien van een inrichting die een continue waterstofdoorvoer door de oplossing van het polymeer waarborgde. Niet-gebruikte waterstof werd continu in de onderzijde van de reactor teruggevoerd.

Onder toepassing van deze werkwijze werd 100 g van het moederpolymeer (tabel 7), dat was opgelost in 600 g n-hexaan, gehydrogeneerd (mate van hydrogenering 99%) in 45 min, werkend bij 700 psi (4,83 MPa) in een temperatuurgebied van 50–150°C in aanwezigheid van 0,6 g nikkelnaftenaat en 0,8 g AlEt₃ (waarbij de katalysator eerder was bereid in 5 ml cyclohexaan).

40 De oplossing van het polymeer, die het gehydrogeneerde copolymeer bevatte, werd met 300 cm³ H₂O, dat 0,2 g fosforzuur bevatte, gewassen om het katalysatorresidu te verwijderen.

Na wassen werd 0,6 g 2,6-ditert.butyl-4-methylfenol anti-oxidant aan de oplossing van het polymeer toegevoegd en het polymeer werd door verdamping van het cyclohexaan in een stroom stoom gewonnen. Het gehydrogeneerde copolymeer werd uiteindelijk gedroogd in een vacuümoven bij 60°C gedurende 24 uur.

Voorbeeld 6

50 Isotactisch polypropyleen met MG 400 000 en het copolymeer van voorbeeld 5 werden met elkaar gemengd in een tweeschroefs extruder bij een temperatuur van 190°C in verschillende gewichtsverhoudingen, zoals in tabel 8 is gegeven.

De verkregen polymereemengsels werden pers-gevormd bij 220°C om proefstukken te vormen voor de bepaling van bepaalde technische eigenschappen, waarvan de resultaten in tabel 8 zijn getoond.

TABEL 8

Mengsel	1	2	3	4
5 Copolymeer van Vb. 5 (gew.%)	0	100	50	25
Polypropreen (gew.%)	100	0	50	75
Uiteindelijke verlenging (%)	860	770	725	715
Uiteindelijke trekspanning (MPa)	39,2	29,4	47,6	40,2
Modulus bij 300% (MPa)	3,9	25,5	12,7	17,7
10 Buigsterkte (MPa)	31,4		8,8	19,1
Hardheid (shore D)	70	38	51	65
Kerfslagproef van Izod bij 23°C (kg.cm/cm)	4,7	geen breuk	geen breuk	geen breuk

15

Conclusies

1. Lineaire copolymeren met vier afwisselende blokken, weergegeven met de formule:
 $B_1-A_1-B_2-A_2$,
 waarin A_1 en A_2 polyvinylaromatische blokken voorstellen, B_1 en B_2 polydiënische blokken voorstellen, en de blokken B_1 en A_1 met elkaar zijn verbonden door een copolymeersegment van statistisch verknoopte monomeereenheden van de blokken B_1 en A_1 ,
 waarbij het copolymeer een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht bezit tussen 20.000 en 300.000, waarbij het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van blok A_1 varieert van 0,25 tot 2,0 keer dat van blok A_2 , en het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van blok B_1 varieert van 0,05 tot 0,5 keer dat van blok B_2 , en het copolymeer een totaal gehalte van vinylaromatische eenheden tussen 10 en 60 gew.% bezit, met het kenmerk, dat de na polymerisatie aanwezige alkenische onverzadigingen zijn gehydrogeneerd.
2. Werkwijze ter bereiding van lineaire copolymeren met vier afwisselende blokken volgens conclusie 1, waarbij men
 - a. een tevoren bepaalde hoeveelheid van een geconjugueerd diëenmonomeer en van een vinylaromatisch monomeer in een alifatisch of cycloalifatisch, organisch oplosmiddel, polymeriseert tot in hoofdzaak volledige monomeeromzetting is verkregen; zodanig dat de gevormde polymeerblokken met elkaar zijn verbonden door een polymeersegment van statistisch verknoopte uitgangs-monomeereenheden;
 - b. een tevoren bepaalde hoeveelheid van een geconjugueerd diëenmonomeer toevoegt aan het in trap a. verkregen product en het verkregen mengsel volgens op zichzelf gebruikelijke wijze polymeriseert tot ten minste in hoofdzaak volledige omzetting van het toegevoegde diëen is verkregen;
 - c. een tevoren bepaalde hoeveelheid vinylaromatisch monomeer toevoegt aan het in trap b. verkregen product en het mengsel volgens op zichzelf gebruikelijke wijze polymeriseert tot ten minste in hoofdzaak volledige omzetting van het toegevoegde monomeer is verkregen; en
 - d. het in trap c. gevormde copolymeer wint,
 met het kenmerk, dat men het in trap d. gewonnen copolymeer oplost in een alifatisch of cycloalifatisch oplosmiddel en onderwerpt aan hydrogenering bij een druk gelijk aan of hoger dan atmosferische druk onder toepassing van een hydrogeneringskatalysator ter verkrijging van een partieel gehydrogeneerd blokcopolymeer.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de hydrogenering uitvoert bij een temperatuur van 30 tot 200°C en bij een waterstofdruk van 0,19 tot 6,89 MPa.
4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat men de hydrogenering uitvoert bij een temperatuur van 50 tot 130°C en bij een waterstofdruk van 0,97 tot 3,86 MPa.