



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 289**

51 Int. Cl.:
C07F 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07706178 .6**

96 Fecha de presentación : **02.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1994036**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Nuevo iniciador dicarbaniónico, un procedimiento para su preparación y uso del mismo.**

30 Prioridad: **21.02.2006 IN DE0479/06**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73 Titular/es: **COUNCIL OF SCIENTIFIC AND
INDUSTRIAL RESEARCH
Anusandhan Bhavan Rafi Marg
New Delhi - 110 001, IN**

72 Inventor/es: **Gnanou, Yves;
Rachid, Matmour;
More, Arvind, Sudhakar y
Wadgaonkar, Prakash, Purushottam**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

DESCRIPCIÓN

Nuevo Iniciador Dicarbaniónico, un Procedimiento Para su Preparación y Uso.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo iniciador dicarbaniónico de fórmula (I) y a un procedimiento para su preparación. La presente invención también se refiere al uso del iniciador dicarbaniónico para la preparación de polidienos, poliestirenos y copolímeros de tribloques SBS o SIS α,ω -difuncionales por una ruta aniónica en un disolvente no polar sin usar aditivos.

ANTEDECENTES DE LA INVENCION

La polimerización aniónica "viva" es la técnica más útil para la síntesis de copolímeros de bloques debido a la ausencia de reacciones de transferencia y de terminación. Entre los diferentes copolímeros de bloques, los copolímeros de tribloques ABA son una importante clase siendo, por ejemplo, los mejor conocidos los elastómeros termoplásticos con dos bloques vítreos finales conectados a un bloque amorfo de polidieno. Uno de los métodos más versátiles para la síntesis de tales copolímeros de tribloques es el uso de un iniciador dicarbaniónico con una secuencia de adición de monómeros de dos etapas secuenciales. Sin embargo, la principal dificultad es la limitada solubilidad del iniciador dicarbaniónico en el medio disolvente no polar que se requiere para la preparación de un bloque central de polibutadieno o poliisopreno con una microestructura constituida por un alto porcentaje de unidades de 1,4-polibutadieno o 1,4-cis-polibutadieno, la cual se requiere para obtener óptimas propiedades elastómeras. El último objetivo explica porqué muchas patentes y artículos han reivindicado o intentado la síntesis de varias especies carbaniónicas y particularmente de iniciadores de compuestos orgánicos de litio solubles en disolventes no polares.

El desarrollo de un iniciador de compuesto orgánico de litio difuncional ideal, utilizable en disolventes tipo hidrocarburos para la polimerización aniónica de dienos y/o monómeros diénicos y/o de hidrocarburos aromáticos de vinilo ha sido un esfuerzo continuado desde las últimas cuatro décadas. Debido a la fuerte asociación de los compuestos orgánicos de litio, la mayoría de los iniciadores de dilitio requieren cierta cantidad de aditivos polares para hacerlos solubles en disolventes tipo hidrocarburos. El aducto de 1,3-divinilbenceno con sec-BuLi fue el primer ejemplo de iniciador difuncional estudiado (documento U.S. 3.862.251 (1974), *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **283**, 123 (1976), *Plaste Kautsch.* 26, 262 (1979), *Makromol. Chem.*, 1985, **186**, 2017). Se obtuvo una mezcla de especies solubles mono y dilitadas y oligómeras con una funcionalidad mayor que 2 debido a la posible polimerización del divinilbenceno, lo cual no garantizaba un buen control de la polimerización de dienos. Otro iniciador dianiónico fue un bis-aducto de BuLi sobre m-diisopropenilbenceno, el cual fue un iniciador bifuncional eficiente en disolventes apolares que tenía un buen control sobre el peso molecular y una estrecha distribución de pesos moleculares incluso en presencia de una mezcla de multiaductos, diaductos y BuLi sin reaccionar (*Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 551; *Polymer*, 1892, **23**, 1953). Para evitar la precipitación del iniciador se añadió un agente polar σ -complejante tal como trietilamina (*Macromolecules*, 1977, **10**, 287; *Polymer*, 1979, **20**, 1129). Sin embargo, incluso en presencia de trietilamina todavía se observó una mezcla de especies después de la reacción entre m-diisopropenilbenceno y sec-BuLi. Se encontró que algunos otros agentes polares σ -complejantes tales como éter de dietilo, terc-butil metil éter, N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina (TMEDA) y THF eran aditivos polares, pero conducían a una alta 1,2-microestructura del bloque de polibutadieno (*Macromolecules*, 1997, **30**, 4254). Se observó que fue necesaria la combinación de la técnica de siembra del iniciador y de aditivos débilmente polares tales como terc-BuOLi y anisol para impedir la presencia de iniciador residual y conseguir idéntica reactividad de ambos centros activos finales para obtener copolímeros de tribloques SBS con un alto contenido de unidades 1,4-polibutadieno (*Macromolecules*, 1997, **30**, 4254; *Macromolecules*, 1997, **30**, 7356). Para llevar a cabo la disociación de los agregados orgánicos de litio también se propusieron agentes π -complejantes, tales como 1,2,4,5-tetrametilbenceno (dureno) o tetrafeniletileno (TPhE), los cuales no interaccionan tan fuertemente con el catión Li^+ como los agente σ -complejantes (*Polymer*, 2003, **44**, 4109; *Polymer*, 2003, **44**, 6205, *Polymer*, 2005, **46**, 303). Otros investigadores concentraron sus esfuerzos en la reacción de moléculas dobles del tipo difeniletileno con una cantidad estequiométrica de sec-BuLi en disolventes no polares (*Polym. Prepr.*, 1984, **25** (2) 85). Se demostró que este iniciador difuncional era eficiente en el caso de la polimerización de butadieno, pero sólo a baja conversión del monómero. El iniciador de dilitio basado en 1,3-di(1-feniletetil)benceno (PEB), aunque soluble en disolventes tipo hidrocarburos, condujo a una distribución bimodal de pesos moleculares para pesos moleculares menores que 50.000 y 150.000 g.mol^{-1} en los casos de poliestireno y polibutadieno, respectivamente (*Polym. Int.*, 1991, **24**, 197). Se han desarrollado iniciadores de dilitio basados en diferentes derivados de moléculas dobles tipo difeniletileno que son solubles en disolventes no polares. Aunque se encontró que las reacciones de adición de estos derivados sec-BuLi eran limpias y rápidas, los iniciadores de dilitio resultantes fueron insolubles formando suspensiones finas, las cuales coagulaban en partículas duras después de varias horas (*Macromolecules*, 1994, **27**, 2225; *Macromolecules*, 1994, **27**, 1680; *Macromolecules*, 1994, **27**, 2219).

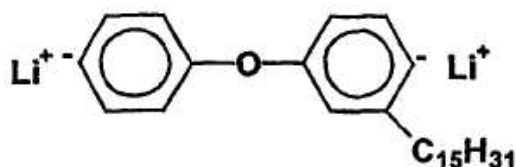
Finalmente, desarrollaron precursores más complicados tales como α,ω -bis(fenilvinilidenil)alcanos, 1,2-bis(isopropenil-4-fenil)etano o (1,1,4,4-tetrafenil)butano y se encontró que eran efectivos para la polimerización de

dienos, pero son difíciles de sintetizar (*Polymer*, 1981, **22**, 1724; *Polymer*, 1982, **23**, 73, *Polymer*, 1987, **28**, 2093; *Makromol. Chem.*, 1983, **184**, 1983). El documento US 3.377.404 describe un procedimiento mediante el cual pueden emplearse iniciadores de dilio preparados en un medio disolvente polar para la preparación de polímeros diénicos conjugados que tengan un bajo contenido de vinilo. Dicho documento describe 4,4'-ditiobifenilo.

Siempre que se deseen altos contenidos de unidades 1,4-polibutadieno o 1,4-cis-poli-isopreno, la polimerización aniónica de dienos tiene que llevarse a cabo en medios de disolventes no polares, y con litio como contraión. El sec-butil-litio ha probado ser un excelente iniciador monofuncional. Sin embargo, hasta ahora ningún iniciador bifuncional que exhiba enlaces carbono-litio, y sea soluble en medios de disolventes no polares sin aditivos, ha demostrado realmente ser satisfactorio para la síntesis de polímeros tales como los elastómeros termoplásticos SBS o SIS y polidienos α,ω -difuncionales con una alta microestructura 1,4-polidieno. Por lo tanto, es de gran interés e importancia sintetizar nuevos iniciadores bifuncionales tipo compuestos orgánicos de litio solubles en disolventes no polares y su uso como iniciadores en la síntesis de polidienos y poliestirenos y copolímeros SBS o SIS de tribloques telequéricos mediante una ruta aniónica con un alto contenido de unidades 1,4 en polidienos sin aditivos en un disolvente no polar.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo iniciador dicarbaniónico de fórmula (I):



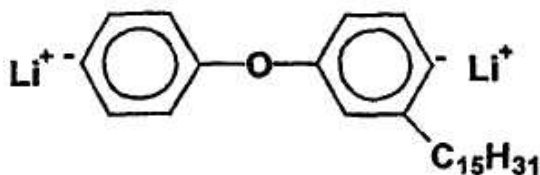
Fórmula (I)

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación del iniciador dicarbaniónico de fórmula (I).

Aún otro objeto es proporcionar un procedimiento para la preparación de polidienos, poliestirenos y copolímeros de tribloques SBS o SIS, telequéricos, bien definidos con un alto contenido de unidades 1,4 en los polidienos, en un disolvente no polar sin aditivos usando un iniciador bifuncional basado en un compuesto orgánico de litio de fórmula (I).

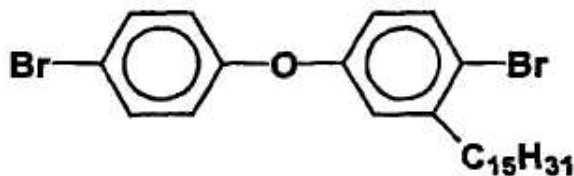
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Por consiguiente, la invención proporciona un nuevo iniciador dicarbaniónico de fórmula (I):



Fórmula (I)

La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación del iniciador dicarbaniónico de fórmula (I) que comprende hacer reaccionar 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno de fórmula (II)



Fórmula (II)

con un compuesto de alquil-litio para efectuar una reacción de intercambio halógeno-litio en presencia de un disolvente no polar, a una temperatura en el intervalo de 0 a 25°C.

En una realización de la presente invención, en primer lugar se mezcla el 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno liofilizado con un disolvente no polar seguido por la adición del compuesto de alquil-litio.

En aún otra realización de la presente invención, el compuesto de alquil-litio usado está representado por la fórmula general R_1Li , en la que R_1 es un alquilo primario, secundario o terciario, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono por molécula.

En aún otra realización, el compuesto de alquil-litio usado se selecciona del grupo que consiste en etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, pentil-litio, hexil-litio y terc-octil-litio.

En aún otra realización, el disolvente no polar usado se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno y ciclohexano.

La presente invención proporciona a además un procedimiento para la preparación de un polímero y un copolímero de tribloques α,ω -difuncionales usando el iniciador dicarbaniónico de fórmula (I), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) polimerizar el monómero usando el iniciador dicarbaniónico de fórmula (I) en un disolvente no polar a una temperatura en el intervalo de 5 a 25°C, durante un período de aproximadamente 24 horas, para obtener el polímero α,ω -difuncional deseado en disolución,

(b) rematar la reacción de polimerización anteriormente dicha añadiendo un exceso de óxido de etileno y desactivar la reacción usando metanol acidificado desgasificado, seguido por concentración de la mezcla de reacción y separación por precipitación del producto deseado de polímero α,ω -difuncional usando metanol; o

(c) copolimerizar, además, con estireno el polímero α,ω -difuncional obtenido en la etapa (a) añadiendo estireno a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y diluyéndolo con una mezcla de disolvente no polar y permitiendo que la reacción continúe durante un período de 2-6 horas, a una temperatura en el intervalo de 20 a 30°C, seguido por rematado, desgasificación, concentración y precipitación del copolímero de tribloques deseado mediante el mismo procedimiento que se da en la etapa (b).

En una realización de la presente invención, el polímero α,ω -difuncional obtenido se selecciona de polibutadienos, poli-isoprenos y poliestirenos α,ω -difuncionales.

En aún una realización, el copolímero de tribloques obtenido se selecciona de estireno-butadieno-estireno y estireno-isopreno-estireno.

En aún una realización, el disolvente no polar usado en la etapa (a) se selecciona de benceno, tolueno y ciclohexano.

En aún una realización, la mezcla de disolventes no polares usada en la etapa (c) es una mezcla de ciclohexano y tetrahidrofurano.

En aún otra realización, la concentración de tetrahidrofurano en una mezcla de ciclohexano y tetrahidrofurano es aproximadamente 1% en volumen.

En aún otra realización, el rendimiento de α,ω -difuncional obtenido está en el intervalo de 98 a 99%.

En todavía otra realización, el rendimiento de de estireno-butadieno-estireno está en el intervalo de 98 a 99%.

En todavía otra realización, el rendimiento de de estireno-isopreno-estireno es 97 a 98%.

Los polímeros aniónicamente polimerizados de dienos conjugados y/o hidrocarburos vinil aromáticos y/u otros monómeros pueden fabricarse con iniciadores de dilitio según la práctica convencional descrita en la patente de EE.UU. nº 3.734.973. Los polímeros aniónicos funcionalizados en los que la funcionalización es terminal y/o interna se producen usando iniciadores de dilitio tal como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.393.843.

El método de síntesis del nuevo iniciador dicarbaniónico y su aplicación en la síntesis de polibutadienos, poliisoprenos y poliestirenos y copolímeros de tribloques SBS y SIS α,ω -difuncionales en un disolvente no polar sin aditivos se describe a continuación en la presente memoria con referencia a los ejemplos, los cuales son sólo ilustrativos y no debe pretenderse que limiten el alcance de la presente memoria de ninguna manera cualquiera que sea.

EJEMPLO 1

En un matraz de tres bocas tratado a la llama y secado a vacío se liofilizaron 75,0 mg ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno. Se añadieron 3,0 mL de ciclohexano para obtener una concentración del precursor en la disolución de $5,3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. A la disolución se añadieron 0,43 mL ($5,56 \cdot 10^{-4}$ mol) de sec-butil-litio en una concentración de 1,3 M. Después de 20 minutos de reacción se añadieron 11,5 mL (7,3 g) de butadieno sobre un gel físico formado por el iniciador dicarbaniónico a una temperatura de 5°C. Se permitió que la polimerización transcurriera durante 24 horas a temperatura ambiente y luego el polímero se remató en sus extremos mediante la adición de un gran exceso de óxido de etileno. La reacción se desactivó mediante metanol acidificado (3 mL de HCl concentrado en 50 mL de metanol) desgasificado. La mezcla de reacción se concentró en un evaporador rotatorio. Finalmente, el polibutadieno α,ω -dihidroxi fue precipitado usando metanol para dar 7,1 g de un producto (98%). M_n (SEC en THF) = 51.900 g/mol; M_w/M_n = 1,08; % de 1,4-polibutadieno = 90%.

EJEMPLO 2

En un matraz de tres bocas tratado a la llama y secado a vacío se liofilizaron 75,0 mg ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno. Se añadieron 3,0 mL de ciclohexano para obtener una concentración del precursor en la disolución de $5,3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. A la disolución se añadieron 0,43 mL ($5,56 \cdot 10^{-4}$ mol) de sec-butil-litio en una concentración de 1,3 M. Después de 20 minutos de reacción se añadieron 15,5 mL (9,7 g) de butadieno a una temperatura de 5°C. Se permitió que la polimerización transcurriera durante 24 horas a temperatura ambiente. Después del consumo completo del monómero el medio de reacción se diluyó con 120 mL de una mezcla de ciclohexano/THF (1% en volumen de TFH). Tras la adición de 4,0 mL (3,6 g) de estireno el color del medio cambió instantáneamente del amarillo característico de los carbaniones de polibutadienil-litio al color naranja de los carbaniones de poliestiril-litio. Se permitió que la polimerización transcurriera durante 4 horas a temperatura ambiente. La reacción se desactivó mediante metanol desgasificado. La mezcla de reacción se concentró en un evaporador rotatorio. Finalmente, el copolímero de tribloques SBS fue precipitado usando metanol para dar 13,0 g de un producto (98%). $M_{n,(PB)_2}$ (SEC en THF) = 67.400 g/mol; M_w/M_n = 1,1; $M_{n,SBS}$ (SEC en THF) = 110.900 g/mol; M_w/M_n = 1,2. M_n (¹H-RMN) = 93.500 g/mol; % de 1,4-polibutadieno = 91%.

EJEMPLO 3

En un matraz de tres bocas tratado a la llama y secado a vacío se liofilizaron 75,0 mg ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno. Se añadieron 3,0 mL de ciclohexano para obtener una concentración del precursor en la disolución de $5,3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. A la disolución se añadieron 0,43 mL ($5,56 \cdot 10^{-4}$ mol) de sec-butil-litio en una concentración de 1,3 M. Después de 20 minutos de reacción se añadieron 14,1 mL (9,6 g) de isopreno a temperatura ambiente. Se permitió que la polimerización transcurriera durante 8 horas a temperatura ambiente. Después del consumo completo del monómero el medio de reacción se diluyó con 120 mL de una mezcla de ciclohexano/THF (1% en volumen de TFH). Tras la adición de 3,5 mL (3,2 g) de estireno el color del medio cambió instantáneamente del amarillo característico de los carbaniones de polibutadienil-litio al color naranja de los carbaniones de poliestiril-litio. Se permitió que la polimerización transcurriera durante 4 horas a temperatura ambiente. La reacción se desactivó mediante metanol desgasificado. La mezcla de reacción se concentró en un evaporador rotatorio. Finalmente, el copolímero de tribloques SIS fue precipitado usando metanol para dar 12,4 g de un producto (97%). $M_{n,(PI)_2}$ (SEC en THF) = 69.100 g/mol; M_w/M_n = 1,1; $M_{n,SIS}$ (SEC en THF) = 108.900 g/mol; M_w/M_n = 1,2. M_n (¹H-RMN) = 92.300 g/mol; % de 1,4-polibutadieno = 90%.

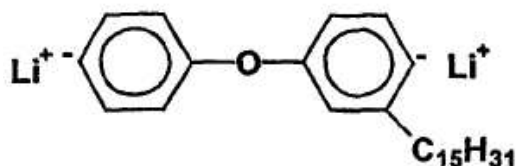
VENTAJAS DE LA INVENCION

La presente invención proporciona la síntesis de un iniciador dicarbaniónico obtenido mediante una reacción de intercambio litio-halógeno de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno con sec-butil-litio y su uso en la

síntesis de polidienos y poliestirenos y copolímeros de tribloques SBS o SIS telequéricos con un alto contenido de unidades de 1,4-polibutadieno o 1,4-cis-poli-isopreno en un disolvente no polar sin aditivos.

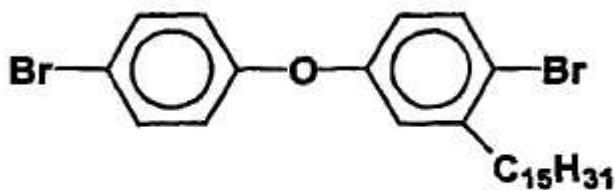
REIVINDICACIONES

1. Un nuevo iniciador dicarbaniónico, de fórmula (I):



Fórmula (I)

2. Un procedimiento para la preparación del iniciador dicarbaniónico de fórmula (I), que comprende hacer reaccionar 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno de fórmula (II)



Fórmula (II)

con un compuesto de alquil-litio para efectuar una reacción de intercambio halógeno-litio en presencia de un disolvente no polar, a una temperatura en el intervalo de 0 a 25°C.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que en primer lugar se mezcla el 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecil benceno liofilizado con un disolvente no polar seguido por la adición del compuesto de alquil-litio.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto de alquil-litio usado está representado por la fórmula general R_1Li , en la que R_1 es un alquilo primario, secundario o terciario, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono por molécula.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto de alquil-litio usado se selecciona del grupo que consiste en etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, pentil-litio, hexil-litio y terc-octil-litio.

6. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el disolvente no polar usado se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno y ciclohexano.

7. Un procedimiento para la preparación de un polímero y un copolímero de tribloques α,ω -difuncionales usando el iniciador dicarbaniónico de fórmula (I), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) polimerizar el monómero usando el iniciador dicarbaniónico de fórmula (I) en un disolvente no polar a una temperatura en el intervalo de 5 a 25°C, durante un período de aproximadamente 24 horas, para obtener el polímero α,ω -difuncional deseado en disolución,

(b) rematar la reacción de polimerización anteriormente dicha añadiendo un exceso de óxido de etileno y desactivar la reacción usando metanol acidificado desgasificado, seguido por concentración de la mezcla de reacción y separación por precipitación del producto deseado de polímero α,ω -difuncional usando metanol; o

(c) copolimerizar, además, con estireno el polímero α,ω -difuncional obtenido en la etapa (a) añadiendo estireno a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y diluyéndolo con una mezcla de disolvente no polar y permitiendo que la reacción continúe durante un período de 2-6 horas, a una temperatura en el intervalo de 20 a 30°C, seguido

por rematado, desgasificación, concentración y precipitación del copolímero de tribloques deseado mediante el mismo procedimiento que se da en la etapa (b).

- 5 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el disolvente no polar usado en la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno y ciclohexano.
9. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la mezcla de disolventes no polares usada en la etapa (c) es una mezcla de ciclohexano y tetrahidrofurano.
- 10 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que la concentración de tetrahidrofurano en una mezcla de ciclohexano y tetrahidrofurano es aproximadamente 1% en volumen.
11. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el polímero α,ω -difuncional obtenido se selecciona de polibutadienos, poli-isoprenos y poliestirenos α,ω -difuncionales.
- 15 12. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el copolímero de tribloques obtenido se selecciona de estireno-butadieno-estireno y estireno-isopreno-estireno.
13. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el rendimiento de compuesto α,ω -difuncional obtenido está en el intervalo de 98 a 99%.
- 20 14. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el que el rendimiento de estireno-butadieno-estireno está en el intervalo de 98 a 99%.
- 25 15. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el rendimiento de estireno-isopreno-estireno es 97 a 98%.