(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 467 366**

(51) Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2007 E 07104009 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1834970**

(54) Título: **Un proceso de producción de copolímeros en bloque de poliolefina y polivinilaromáticos**

(30) Prioridad:

15.03.2006 EP 06111149

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2014

(73) Titular/es:

STYROLUTION GMBH (100.0%)
Erlenstrasse 2
60325 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es:

STEININGER, HELMUT;
KNOLL, KONRAD;
MÜLHAUPT, ROLF y
WEISER, MARC-STEPHAN

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 467 366 T3

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

Un proceso de producción de copolímeros en bloque de poliolefina y polivinilaromáticos

La presente invención se refiere a un proceso de producción de copolímeros en bloque que comprenden al menos un bloque de poliolefina y al menos un bloque polivinilaromático mediante la polimerización secuencial de monómeros olefínicos y monómeros vinilaromáticos, con una estructura isotáctica en el bloque de poliestireno.

Los catalizadores metálicos del Grupo IV han demostrado ser reactivos excelentes para la preparación de poliolefinas de alta estereoselectividad con actividades muy elevadas. Los complejos metálicos post-metaloceno del Grupo IV como catalizadores para la polimerización de olefinas vivas han concitado mucho interés investigador en los últimos años. La polimerización viva permite el acceso a polímeros de muy alto peso molecular de baja distribución de pesos moleculares, condiciones de reacción controladas y la síntesis secuencial de copolímeros en bloque.

Los copolímeros de etileno y estireno con contenidos de estireno de hasta el 6,7 % molar usando bispiridimina de circonio y catalizadores de alcoxiimina se describen en los documentos JP-A 2001-048909 y JP-A 2003-342326.

Los interpolímeros aleatorios de etileno/estireno, que se pueden polimerizar en presencia de complejos de indenilo de circonio o titanio, tal como dimetilsilil (indenil)(terc-butilamido)$TiCl_2$ se conocen, por ejemplo, del documento WO 98/09999.

Los copolímeros en bloque de estireno y butadieno con un bloque de poliestireno altamente sindiotáctico se obtienen mediante polimerización en presencia de compuestos lantánidos homolépticos (DE-A 103 49 481). Se pueden hidrogenar en una etapa distinta usando un catalizador de hidrogenación. Los documentos de Estados Unidos 4.310.639, Estados Unidos 6.248.837, y Estados Unidos 4.365.045 desvelan procesos para copolímeros en bloque que pueden comprender unidades de olefina/estireno formadas en presencia de catalizadores metálicos del Grupo IV.

Los copolímeros estirénicos en bloque con etileno y propileno normalmente se preparan usando polimerización aniónica viva de estireno y butadieno o isopreno, respectivamente, seguido por hidrogenación de los dobles enlaces restantes del butadieno. Por lo general constan de una estructura separada de fase de bloques de poliestireno duros y un bloque blando tipo caucho y, por tanto, son una clase importante de elastómeros termoplásticos en los que se combinan las propiedades duras y quebradizas del poliestireno con las propiedades blandas y elásticas de la poliolefina. Debido a los grupos vinilo colgantes formados durante la inserción 1,2 de butadieno, no se pueden obtener copolímeros en bloque puros de estireno y etileno incluso después de la hidratación de los dobles enlaces.

Vías alternativas a los copolímeros en bloque de poliolefinas y poli(estireno) con frecuencia consisten en diferentes procedimientos de polimerización, combinados con un mecanismo de transformación del sitio activo, o la síntesis de macromonómeros, que incluyen diversas etapas de purificación. Se ha estudiado una síntesis directa sobre catalizadores metálicos de las tierras raras, que tienen bajas actividades y no son económicamente importantes.

Es un objeto de la presente invención encontrar un proceso simple para la producción de copolímeros en bloque que comprenden al menos un bloque de poliolefina y al menos un bloque polivinilaromático con una estructura isotáctica, que se pueda llevar a cabo en un solo reactor sin modificar el catalizador para la polimerización de cada bloque o la necesidad de una etapa de hidrogenación adicional.

Hemos comprobado que este objeto se consigue mediante un proceso de producción de copolímeros en bloque que comprenden al menos un bloque de poliolefina y al menos un bloque polivinilaromático con una estructura isotáctica mediante la polimerización secuencial de monómeros olefínicos y monómeros vinilaromáticos, donde la polimerización de los monómeros olefínicos y los monómeros vinilaromáticos se lleva a cabo en presencia de un complejo metálico del Grupo IV de una fenoxiimina como catalizador.

Los catalizadores adecuados y su preparación se describen en el documento EP-A 874.005. El catalizador puede contener titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf) como metal del Grupo IV y una o más fenoxiiminas como ligandos quelantes. El metal preferentemente está en el estado de oxidación +IV y comprende más ligandos, tales como ligandos de cloro, flúor o yodo. Se da preferencia a un complejo de titanio (IV) que comprende una o dos fenoxiiminas como ligandos quelantes, tales como dicloruro de bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-difluoroanilina)titanio (IV), dicloruro de bis-(N-(3'-terc-butil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV), dicloruro de bis-(N-(3'-trimetilsilil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV) o dicloruro de bis-(N-(3'-cumil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV). Lo más preferentemente como catalizador se usa dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV).

Normalmente el catalizador se usa junto con un ácido de Lewis como cocatalizador. Se da preferencia al uso de un cocatalizador que no contenga halógenos unidos iónicamente. Los ejemplos de cocatalizadores adecuados son compuestos de aluminoxano cíclicos o de cadena abierta, tales como metilaluminoxano (MAO), boranos,

preferentemente fenilboranos sustituidos por flúor o grupos fluoroalquilo, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)borano, y borato, tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de contraiones no coordinantes, preferentemente, N,N-dimetil-anilinio

El catalizador generalmente se usa en una relación molar de entre 1:100.00 a 1:1000, en función del metal del catalizador a los monómeros.

La relación molar de catalizador a cocatalizador por lo general es de 1:0,5 a 1:10.000, preferentemente de 1:20 a 1:5000.

Preferentemente como monómeros olefínicos se utilizan etileno y/o propileno. Los monómeros vinilaromáticos adecuados, son por ejemplo, estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno o 1,1-difeniletileno o sus mezclas. Como monómero vinilaromático se prefiere el estireno.

La polimerización de olefinas vivas puede funcionar como nueva vía sintética para la preparación de copolímeros en bloque de tipo PE-bloque-PS. Estos copolímeros en bloque se pueden obtener mediante la adición secuencial de monómeros partiendo de la síntesis del bloque de polietileno. Cuando se usa dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)/MAO se pueden obtener polímeros de alto peso molecular con una distribución estrecha de masas molares. Después de la polimerización del primer bloque, los monómeros gaseosos se retiran de la mezcla de reacción y se añade estireno. Generalmente son necesarios tiempos de polimerización más prolongados para la síntesis del bloque de poli(estireno). En caso de que no todas las cadenas de polietileno comiencen la copolimerización en bloque de estireno, se obtendrá una mezcla del copolímero en bloque y poliolefina. En general, el bloque de poliestireno producido de acuerdo con la presente invención tiene estructura isotáctica. Como producto secundario se forma poli(estireno) atáctico con altas concentraciones de estireno. Se puede retirar completamente de la mezcla polimérica mediante la extracción de Soxhlet con tBME.

Si el contenido de estireno es bajo, es decir, por debajo del 4,5 % molar para polímeros de alto peso molecular, la solubilidad y el comportamiento de cristalización del copolímero en bloque no difieren significativamente del PE puro. Las imágenes de MTE muestran una separación microfásica entre los dominios de PE puro y micelas de copolímero en bloque de diámetros que oscilan entre 10 y 65 nm, embebidas en una matriz de PE.

Con el proceso de la presente invención es posible obtener copolímeros en bloque de olefina/estireno en una síntesis en un solo reactor. Para los copolímeros en bloque de menor masa molar, es posible la incorporación de hasta el 23 % en peso de estireno. Se puede obtener una mezcla en el reactor del copolímero en bloque y de homo-PE o P(E-co-P) respectivamente. Los polímeros en bloque formados *in situ* son compatibilizadores de mezcla eficaces, que mejoran la dispersión y adhesión interfacial de los componentes inmiscibles de la mezcla de PE y PS. La nueva vía catalítica en un solo reactor y la copolimerización en bloque de la suspensión catalítica proporcionan copolímeros en bloque de una elevada masa molar que no son factibles en la polimerización en solución de estireno/dieno convencional en dos etapas combinada con la posterior hidrogenación debido a los problemas de incremento de la viscosidad encontrados cuando se disuelven copolímeros en bloque de alto peso molecular.

Con el proceso de la presente invención se obtienen copolímeros en bloque con la estructura PE-bloque-PS o P(E-co-P)-bloque-PS mediante la adición secuencial del monómero durante la polimerización viva, es decir, etileno o una mezcla de etileno y propileno seguido por la adición de estireno. El catalizador de fenoxiimina, dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV), se preparó específicamente para producir copolímeros en bloque de alto peso molecular que contienen tanto segmentos de poliolefina como segmentos de poliestireno. De acuerdo con el análisis cromatográfico y los estudios morfológicos de MTE, se forman mezclas de copolímeros en bloque y homopolímeros de PE (o P(E-co-P), respectivamente). El bloque vivo de olefina/estireno sobre los catalizadores de fenoxiimina representa una nueva vía sintética atractiva en un solo reactor a los copolímeros estirénicos en bloque, que por lo general sólo se pueden obtener mediante la copolimerización aniónica en bloque de estireno/dieno seguido por hidrogenación. La copolimerización viva en bloque de olefina/estireno supone masas molares muy elevadas de los copolímeros en bloque resultantes.

Los copolímeros en bloque producidos mediante el proceso de la presente invención se pueden usar para suelas de zapatos, juguetes, equipos deportivos y como aditivos en diversos productos formulados tales como adhesivos y recubrimientos. Como compatibilizadores en mezclas poliméricas se pueden usar tanto copolímeros dibloque como tribloque. Los copolímeros dibloque también se pueden usar para mejorar la humectabilidad de las superficies.

Ejemplos

Disolventes y compuestos químicos

Se destiló tolueno en sodio/potasio, se destiló heptano en sodio. Ambos se mantuvieron en atmósfera de argón. Todos los demás disolventes eran de calidad de laboratorio y se usaron tal y como se recibieron. El etileno (3,0) y propileno (2,5) se obtuvieron en Messer-Griesheim. El estireno (Sigma-Aldrich Chemicals) se destiló sobre hidruro de calcio. El Irganox 1010 se obtuvo en Ciba y se usó como estabilizante. El metilaluminoxano se adquirió como

solución en tolueno (10 % g/v; 5,24 % en peso de Al) en Crompton GmbH. La síntesis y caracterización del precursor del catalizador [dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV) (1)] se produjo de acuerdo con e-Polymers 2005, no.E_002MACRO 2004 y M.-S. Weiser, M. Wesolek, R. Mülhaupt; A new phenoxyimine catalyst for living polymerisation of ethylene and propene; J. Organomet. Chem.; 2006. Otros catalizadores de fenoxiimina se adquirieron en MCat GmbH.

Caracterizaciones:

Los espectros de RMN a alta temperatura se registraron en un espectrómetro Brucker ARX 300 (299,87 MHz) usando los picos de disolvente de acuerdo con la referencia para el espectro ^{1}H y el espectro ^{13}C a 120 °C. La cromatografía de exclusión molecular a alta temperatura se llevó a cabo en un PL-220 usando una serie de tres columnas (PLgel de lecho mixto) y 1,2,4-triclorobenceno que contiene 2 mg/ml de un fenol estéricamente impedido (Irganox® 1010 de Ciba) como disolvente estabilizante a 145 °C. Las distribuciones de pesos moleculares se analizaron por dispersión de luz, viscosimetría e índice de refracción. La calibración se llevó a cabo frente a patrones lineales de PS. Las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión de los polímeros obtenidos se detectaron usando un Seiko 6200.

Los experimentos de microscopía de transmisión electrónica (MTE) se realizaron con un LEO EM 912 Omega (120 kV). La muestra se cortó usando un cuchillo de diamante Diatome a -45 °C usando un ultramicrotomo (Ultracut E, Reichert & Jung) equipado con una cámara de criogenización. Las muestras se tiñeron usando RuO_4.

Para el fraccionamiento se usó un aparato CRYSTAF, modelo 200 de PolymerChar S. A. Las muestras (20 mg) se disolvieron en 30 ml de 1,2-diclorobenceno destilado a 160 °C. Después de la disolución, la temperatura se redujo a una velocidad de 0,1 °C/min.

Se usó un prototipo de un sistema HPLC PL XT-200 de gradiente a alta temperatura (Polymer Laboratories). La fase estacionaria consistía en LiChrosorb 100. La salida de la columna se conectó a un detector de evaporación por dispersión de luz adaptado (ELSD, modelo PL-ELS 1000, Polymer Laboratories) que trabaja a una temperatura de nebulización de 160 °C, una temperatura de evaporación de 270 °C y con una velocidad del aire de 1,5 l/min. El caudal del eluyente fue de 1 ml/min. Se aplicó un sistema de manipulación de muestras robótico PL-XTR (Polymer Laboratories) para la preparación e inyección de la muestra. El compartimento de la columna se fijó a 140 °C, el puerto de inyección y la línea de transferencia entre el cromatógrafo y el muestreador automático se ajustó a 150 °C, mientras que la temperatura del bloque de muestra y la punta del brazo robótico estaba a 160 °C. Para la recolección y procesamiento de los datos se usó el paquete de *software* "WinGPC-Software" (Polymer Standards Service GmbH). Se usó decalina como fase móvil durante la inyección. Durante el modo de elución el disolvente se cambió a ciclohexanona usando un gradiente lineal.

Ejemplos 1 a 4:

Se sintetizó PE-bloque-PS en un reactor Büchi Miniclave de 200 ml usando en total 120 ml de tolueno y monómero de estireno. La polimerización del bloque de etileno se llevó a cabo a 25 °C a 2 bar. Se usó MAO como cocatalizador, usando una relación de Ti/Al = 1:2500. El reactor se rellenó con tolueno y una parte de la cantidad necesaria de cocatalizador y ajustada a una temperatura de a 25 °C. Se disolvieron 7,5 µmol del catalizador en tolueno y se activó por la cantidad restante de la MAO. La solución del catalizador activado se inyectó con una jeringa. A continuación, la polimerización se inició mediante alimentación de etileno. Después de un cierto período de tiempo se añadió estireno y la atmósfera en el reactor se evaporó a 0,2 bar y se purgó con argón varias veces. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se agitó durante otras 6 horas. A continuación, el reactor se despresurizó y se drenó el contenido del reactor y el polímero se precipitó vertiendo la mezcla de reacción en metanol/HCl ac. (5 % en v/v)/unos pocos mg de Irganox ® 1010. El polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó al vacío durante la noche a 60 °C.

Para la síntesis de los copolímeros en bloque de PE-bloque-PS se usaron los siguientes catalizadores de fenoxiimina:

(1): Dicloruro de bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-difluoroanilina)titanio (IV)
(2): Dicloruro de bis-(N-(3'-terc-butil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV)
(3): Dicloruro de bis-(N-(3'-trimetilsilil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV)
(4): Dicloruro de bis-(N-(3'-cumilo-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV) (cumilo = $C(CH_3)_2$-C_6H_5)

La Tabla 1 proporciona una visión general de los resultados obtenidos por la modificación del catalizador. Todos los experimentos se llevaron a cabo usando condiciones similares. Únicamente, para el primer bloque, el tiempo de polimerización se modificó entre tres y cinco minutos.

Tabla 1: Síntesis de copolímeros en bloque de PE-bloque-PS [a)]

Ejemplo	1	2	3	4
Catalizador	(1)	(2)	(3)	(4)
Tiempos de polimerización/min. b)	3	5	5	3
% en moles de estireno c)	2,4	3	7,5	2
% en peso de estireno c)	8	11	23	7
Mn (kg/mol) c)	735	170	120	180
Mw/Mn c)	1,6	1,2	1,2	1,3
Mn (kg/mol) (1er bloque) d)	670	150	90	165
Mn (kg/mol) (2º bloque) d)	65	20	30	15
Tm/°C c)	135	135	135	135
ΔHm/J/g c)	101	173	162	156
Conversión de estireno/% e)	0,7	1,0	0,6	0,6
% en peso de PSa f)	6	35	8	11,5

a) 62,5 µmol/l de catalizador, 80 ml de tolueno, MAO: Al/Ti = 2500:1, RT, 2 bar de etileno, después: 40 ml de estireno (2,9 mol/l), 50 °C, 6h. Catalizador 1: Dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)
b) Tiempo de polimerización para el bloque de polietileno.
c) después de la extracción del PSa.
d) longitudes de bloque calculadas a partir de los resultados de GPC y del contenido de estireno (RMN ^{1}H).
e) conversión total de estireno incluyendo la formación del producto secundario.
f) determinado por extracción de PSa usando terc-butilmetiléter.

En todos los experimentos se forma poli(estireno) atáctico como producto secundario debido a la autopolimerización térmica. El producto se puede purificar mediante extracción de Soxhlet usando terc-butilmetiléter. El poliestireno atáctico se puede separar completamente puesto que ni el polietileno ni el copolímero en bloque son solubles en tBME en ebullición. Los experimentos con CRYSTAF muestran que después de la extracción no se detectan más compuestos solubles. El pico rectangular detectado a 29 °C no aparece, la concentración del polímero en solución cae hasta 0. Se obtiene el mismo resultado en la elución de HPLC20 en gradiente de HT. Los cromatogramas de la muestra purificada no muestran el pico a un volumen de elución de 2,9 ml, que es típico para el poli(estireno). El polietileno y el copolímero en bloque se eluyen a 1,7 ml en los dos casos.

Las imágenes de MTE se han obtenido de diversas muestras purificadas para analizar las morfologías de los polímeros obtenidos. Debido a la tinción con RuO_4, los dominios que contienen estireno parecen oscuros. Las imágenes de todas las muestras muestran que hay presente una separación de fase de morfologías diferentes. Se puede distinguir entre dominios muy homogéneos y lisos que consisten en polietileno puro y zonas en las que son visibles micelas del copolímero en bloque. Esto proporciona una buena prueba de que en la muestra hay presente una mezcla de polietileno y el copolímero en bloque. Durante la polimerización del segundo bloque únicamente tendrá lugar la polimerización de estireno sobre algunas de las cadenas de polietileno.

Las micelas en la imagen muestran diámetros por debajo de 65 nm. El tamaño medio estadístico de las micelas es de 23,3 nm. La distribución se puede ajustar a una representación de Gauss con un valor de R^2 de 0,89. El máximo de la representación de Gauss viene dado por un diámetro de 21,6 nm.

Los valores de los análisis de DSC en la Tabla 1 muestran que el poli(estireno) no tiene un efecto significativo sobre el punto de fusión del bloque de polietileno. La longitud del bloque de PS parece ser demasiado baja. Debido a la baja incorporación de estireno, se pueden formar grandes dominios de polietileno, de forma que sólo se puede observar una influencia muy baja sobre la cristalinidad. Todas las muestras presentan índices de polidispersidad estrechos de 1,2 <Mw/Mn <1,7, lo que demuestra que sólo se forman bloques de PS cortos, puesto que el estireno ya no se polimeriza sobre todas las cadenas de polietileno obtenidas de la síntesis del primer bloque.

En el caso de la síntesis de copolímeros en bloque sobre dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)/MAO se obtuvieron copolímeros en bloque de peso molecular ultra elevado con una masa molar media en número de Mn > 600 kg/mol y longitudes de bloque de estireno de Mn > 40 kg/mol. Además, la cantidad de producto secundario formado durante la copolimerización en bloque de dicloruro de bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-difluoroanilina)titanio (IV)/MAO fue la más baja para todos catalizadores de fenoxiimina estudiados.

Ejemplo 5 a 9:

Se modificó la concentración de estireno usando dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)/MAO como catalizador para evitar la formación del producto secundario PSa. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Variación de la concentración de estireno durante la síntesis de PE-bloque-PS

Ejemplo	5	6	7	8	9
c (estireno)/mol/l	4,3	2,9	1,9	1,5	2,9
temperatura/°C b)	50	50	50 c	50	RT
% en moles de estireno d)	4,5	2,4	1,0	2,2	0
% en peso de estireno d)	15	8	3,6	7	0
Mn (kg/mol) d)	630	735	900	600	390
Mw/Mn d)	1,8	1,6	1,5	1,5	1,7
Mn (kg/mol) (1er bloque) e)	540	670	850	560	390
Mn (kg/mol) (2º bloque) e)	90	65	50	40	0
Tm/°C d)	135	135	134	136	137
ΔHm/J/g d)	117	101	117	118	133
% en peso de PSa	13	6	11	0	6

a) 62,5 µmol/l de dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV); 120 ml de cantidad total de disolvente después de la adición de estireno; MAO: Al/Ti = 2500:1; 2 bar de eteno (RT, 3 min.); después: adición de 15 a 60 ml de estireno (6 h).
b) temperatura de polimerización para el bloque de poli(estireno).
c) temperatura de polimerización para el bloque de polietileno: 50 °C.
d) valores tomados después de la extracción de Soxhlet del PSa.
e) longitudes del bloque calculadas a partir de los resultados de GPC y del contenido de estireno (RMN ^{1}H).

Los resultados de la Tabla 2 muestran que se puede incorporar un máximo del 4,5 % molar de estireno al producto. Por tanto, se debe seleccionar condiciones "semi-densas" (estireno/tolueno = 1:1, % en volumen) para la síntesis del segundo bloque (Ejemplo 5, Tabla 2). Simultáneamente, como producto secundario se forma una mayor cantidad de poli(estireno) atáctico. La formación del producto secundario se puede suprimir en caso de menor concentración de estireno (Ejemplo 7, Tabla 2). No se puede suprimir en caso de una menor temperatura de polimerización. Como se puede observar en el Ejemplo 9, en la Tabla 2, la ausencia de calentamiento para la síntesis del segundo bloque da lugar a la formación del 6 % en peso de PS atáctico, pero sin formación de copolímero en bloque. En todos los demás casos se obtiene una mezcla de polietileno y el copolímero en bloque.

Ejemplo 10 a 14

Se sintetizó P(E-co-P)-bloque-PS en 1600 ml de un reactor de polimerización Parr (reactor de polimerización polivalente) de Labeq AG usando un caudal constante de la mezcla gaseosa de monómero para garantizar unas condiciones constantes para la preparación del primer bloque (copolímero aleatorio de etileno y propeno). La polimerización del primer bloque se llevó a cabo a 25 °C, en 500 ml de tolueno 2 bar. Como cocatalizador se usó MAO, usando una relación de Ti/Al = 1:2500. El reactor se rellenó con tolueno y una parte de la cantidad de cocatalizador. A continuación, la atmósfera se saturó con 2 bar de la mezcla gaseosa deseada de etileno y propileno y la temperatura del reactor se fijó a 25 °C. Se disolvieron 15 µmol (16,3 mg) de 1 en unos pocos ml de tolueno y se activaron con la cantidad restante de la MAO. La solución del catalizador activado se inyectó con una jeringa usando una ligera sobrepresión de argón. Después de un cierto período de tiempo, se añadió estireno y la atmósfera del reactor se evaporó varias veces a 0,2 bar y se purgó con argón. El reactor se calentó a 50 °C y la mezcla de reacción se agitó durante otras 5 horas. A continuación, el reactor se despresurizó y se drenó el contenido del reactor y el polímero se precipitó vertiendo la mezcla de reacción en metanol/HCl ac. (5 % en v/v)/unos pocos mg de Irganox 1010. El polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó al vacío durante la noche a 60 °C.

Se llevaron a cabo estudios acerca de la síntesis de copolímeros en bloque de P(E-co-P)-bloque-PS en la misma materia. Se usó dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)/MAO para la preparación de los copolímeros en bloque para dar un alto contenido de propileno y altas masas molares del primer bloque. Se seleccionó una menor concentración de estireno para evitar la formación de los productos secundarios. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Síntesis de P(E-co-P)-bloque-PS sobre dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV)/MAO

Ejemplo	10	11	12	13
% en moles de propileno (polímero) b)	50	40	25	23
% en moles de estireno (polímero) b)	2	1	1	2
% en peso de estireno (total) c)	25	3	3	6
Mn (kg/mol)	700	900	1100	1000
Mw/Mn	1,5	1,5	1,7	1,7
Mn (kg/mol) (1er bloque)	640	870	1090	920
Mn (kg/mol) (2º bloque)	60	30	10	80
Tg/°C	-49	-56	-51	-51

a) 30 µmol/l de dicloruro de (bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-diflouroanilina)titanio (IV); 500 ml de tolueno, MAO: Al/Ti = 2500:1, 2 bar de etileno/propileno (25 °C, 6 min.), a continuación: 80 ml de estireno (1,4 mol/l; 50 °C, 5 h).
b) determinado por RMN ^{1}H, en relación con P(E-co-P)-bloque.
c) determinada por RMN ^{1}H, en relación con el producto total.
d) amplio punto de fusión a 62,7 °C.

Los copolímeros en bloque de P(E-co-P)-bloque-PS se obtuvieron en mezcla con P(E-co-P). Se obtienen polímeros de masa molar ultra elevada (Mn > 700 kg/mol). Incluso a una baja concentración de estireno de 1,4 moles/l se forma poliestireno atáctico como producto secundario en el Ejemplo 10 y 14. El poliestireno atáctico da una señal característica en los análisis de SEC (Mn = 4000-5500 g/mol). A diferencia de las muestras de copolímero en bloque de PE-bloque-PS, no se puede separar del producto en bruto mediante extracción de Soxhlet ya que debido al alto contenido de propileno toda la muestra es soluble en tBME. El efecto del PS atáctico se puede observar en estudios de morfología de MTE puesto que están presentes dominios de PS significativamente más grandes. El diámetro de las micelas de PS está en el intervalo de 120 nm a 300 nm debido al PS atáctico encerrado por el copolímero en bloque. En los polímeros obtenidos mediante los Ejemplos 11 a 13 sin la formación de productos secundarios de PSa no se formaron dominios PS claros debido a la baja incorporación de estireno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción de copolímeros en bloque con una estructura isotáctica en el bloque de poliestireno que comprenden al menos un bloque de poliolefina y al menos un bloque polivinilaromático mediante la polimerización secuencial de monómeros olefínicos y monómeros vinilaromáticos, donde la polimerización de los monómeros olefínicos y los monómeros vinilaromáticos se lleva a cabo en presencia de un complejo metálico del Grupo IV de una fenoxiimina como catalizador.

2. Un proceso como se define en la reivindicación 1, donde el metal del Grupo IV es Ti, Zr o Hf.

3. Un proceso como se define en la reivindicación 1, donde como catalizador se usa dicloruro de bis-(N-(3',5'-diyodo-salicilideno)-2,6-difluoroanilina)titanio (IV), dicloruro de bis-(N-(3'-terc-butil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV), dicloruro de bis-(N-(3'-trimetilsilil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV) o dicloruro de bis-(N-(3'-cumil-salicilideno)-2,6-difluoro-anilina)titanio (IV).

4. Un proceso como se define en las reivindicaciones 1 a 3, donde la polimerización se lleva a cabo en presencia de un ácido de Lewis como cocatalizador.

5. Un proceso como se define en la reivindicación 4, donde el cocatalizador comprende un compuesto de aluminoxano cíclico o de cadena abierta, un borano o un borato.

6. Un proceso como se define en las reivindicaciones 1 a 6, donde se usa etileno y/o propileno como monómero olefínico y se usa estireno como monómero vinilaromático.