

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 631**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2004 E 04784675 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 1709090**

54 Título: **Diiniciadores de la polimerización aniónica y a un procedimiento para preparar la misma**

30 Prioridad:

24.09.2003 US 505670 P

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

08.07.2016

73 Titular/es:

**KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)
16400 Park Row
Houston, Texas 77084, US**

72 Inventor/es:

**WILLIS, CARL, L.;
GOODWIN, DANIEL, E.;
HADDIX, GRANT, W.;
TUTUNJIAN, PIERRE, N.;
COCCHIARA, JOY, P.;
ATWOOD, HARVEY, E. y
STEVENS, CRAIG, A.**

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 576 631 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

Diiniciadores de la polimerización aniónica y procedimiento para preparar la misma.

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a diiniciadores de la polimerización aniónica y a un procedimiento para preparar la misma. La presente invención se refiere en particular a iniciadores que resultan útiles en la producción de copolímeros de bloque aromáticos vinílicos.

2. Antecedentes de la técnica

15 Resulta muy conocida la utilización de iniciadores aniónicos para preparar copolímeros de bloque. En un procedimiento de síntesis, se utiliza un compuesto iniciador para empezar la polimerización de un monómero. Se deja que proceda la reacción hasta que se ha consumido todo el monómero obteniéndose un homopolímero en crecimiento. Para ello se añade al homopolímero en crecimiento un segundo monómero que es químicamente distinto del primero. El extremo en crecimiento del primer polímero sirve de sitio para continuar la polimerización, incorporando por consiguiente el segundo monómero como bloque distinto en el polímero lineal. El polímero de bloque que crece de este modo sigue en crecimiento hasta que se finaliza.

25 La finalización convierte el extremo vivo del copolímero de bloque en una especie no propagada, por lo que el polímero se vuelve no reactivo con respecto a los monómeros adicionales. Habitualmente se hace referencia a un polímero finalizado de este modo como copolímero de dibloque. Los iniciadores son normalmente monofuncionales. Es decir, presentan únicamente un sitio que puede iniciar la polimerización de tal modo que, en efecto, el iniciador se encuentra en un extremo de la cadena polimérica que crece en una única dirección, alejándose dicha dirección del iniciador. Los ejemplos de monoiniciadores comprenden, por ejemplo, sec-butil-litio.

30 La preparación de un polímero utilizando un diiniciador puede proporcionar ventajas con respecto a una preparación de un polímero similar utilizando un monoiniciador. Cuando se utiliza un diiniciador, el polímero puede crecer en ambas direcciones al mismo tiempo, reduciendo de este modo la duración de la polimerización. Pero la utilización de dichos diiniciadores puede presentar algunos problemas. Por ejemplo, la patente US n. 3.734.973, a nombre de Farrar, describe la producción de diiniciadores de la polimerización aniónica haciendo reaccionar compuestos de diisopropenilbenceno con compuestos de organomonolitio y realizando a continuación la copolimerización aniónica de estireno y butadieno utilizando diiniciadores.

35 Desafortunadamente, la química implicada en la reacción del diisopropenilbenceno y el alquilo de litio tiende a adolecer de una reacción secundaria contraria que forma oligómeros de diisopropenilbenceno. Los oligómeros agotan el diisopropenilbenceno y ese limita el rendimiento del iniciador de litio. Además y posiblemente de mayor importancia, los oligómeros presentan más de dos centros de litio por molécula. Si todos los centros de litio de los oligómeros inician la polimerización, se obtendrá un polímero no lineal, radial o en estrella. La ramificación de dichos polímeros radiales o en estrella provoca un aumento de la viscosidad de fusión del polímero. Ello resulta inaceptable si el polímero pretendido es un polímero aniónico lineal bifuncional.

45 Una posible solución al problema de los oligómeros con una pluralidad de sitios de iniciación se da a conocer en la patente US n. 6.217.798 B1 a nombre de Willis, *et al.* En la misma se da a conocer que al combinar los componentes en un orden particular, realizar la reacción dentro de un rango estrecho de temperaturas y realizar la reacción en presencia de la cantidad apropiada de éter dietílico proporciona la ventaja de disminuir la oligomerización del diisopropenilbenceno.

50 La patente US n. 2002/198.343 se refiere a la mejora de un procedimiento de polimerización aniónica de monómeros al poner los mismos en contacto con un iniciador de la polimerización aniónica que es un compuesto de un metal alcalino en presencia de unas cantidades bajas de un acelerador/activador y/o un modificador de la microestructura muy activo. La mejora comprende la adición de entre 0,1 y 1,0 equivalentes de un compuesto de alquilo metálico por equivalente de iniciador de metal alcalino en el que los grupos alquilo del compuesto de alquilo metálico se seleccionan de tal modo que no se intercambiarán con los sustituyentes del compuesto de metal alcalino. El iniciador preferido para utilizar en la presente memoria es el aducto de sec-butil-litio y diisopropenilbenceno, y el alquilo metálico es trietilaluminio.

55 En la patente US n.º 5.750.055 se da a conocer un procedimiento para la preparación de un diiniciador de organolitio industrial eficiente que comprende la reacción de dos equivalentes de un iniciador de monoorganolitio con un equivalente de 1,3-diisopropenilbenceno a una temperatura comprendida entre -20 y 60 °C, en un disolvente hidrocarbúrico apolar y en presencia de una amina terciaria monofuncional en una proporción con respecto al iniciador de monoorganolitio comprendida entre 0,5 y 2, seguido por la adición a la mezcla de la reacción de una

pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado, a una temperatura comprendida entre 0 y 30 °C, para formar una disolución de α , Ω -dilíto poli(dieno conjugado), que presenta un peso molecular aparente comprendido entre 1000 y 3000.

5 Aunque los diiniciadores preparados según la patente US n. 6.217.798 B1 son claramente superiores a los diiniciadores de la técnica anterior, presentan algunos problemas y hacen falta tanto tiempo como recursos para producirlos. Sería conveniente, en la técnica de la preparación de diiniciadores para utilizar en la polimerización aniónica, desarrollar diiniciadores que resulten más estables, menos nucleófilos y más básicos, y preparar diiniciadores que presenten sitios primarios de polimerizaciones aniónicas y una reactividad sustancialmente igual.

10

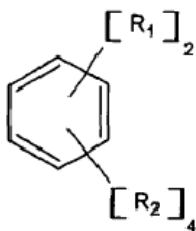
SUMARIO DE LA INVENCION

En un aspecto, la presente invención es un diiniciador de la polimerización aniónica que comprende un diiniciador preparado mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno seleccionado de entre el grupo 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-diisopropenilbenceno; 3,4,5,6-tetrametil-1,2-diisopropenilbenceno; 2,4,5,6-tetraetil-1,3-diisopropenilbenceno; 2,3,5,6-tetra-n-hexil-1,4-diisopropenilbenceno; 3,4-diciclohexil-1, 2-diisopropenilbenceno; 5-(3-metilciclopentil)-1,3-diisopropenilbenceno; 3-ciclopentilmetil-6-n-propil-1,4-diisopropenilbenceno; 4-(2-ciclobutil-1-etil)-1,2-diisopropenilbenceno; 3-(2-n-propilciclopropil)-1,4-diisopropenilbenceno; 2-metil-5-n-hexil-1,3-diisopropenilbenceno; 4-metil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-etil-1,3-diisopropenilbenceno; 3-metil-1,4-diisopropenilbenceno; y mezclas de los mismos, con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C en unas condiciones de reacción suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio.

En un aspecto adicional, la presente invención es un diiniciador de la polimerización aniónica que presenta la fórmula general:

25

30

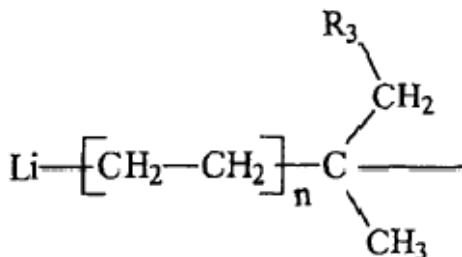


35

en la que R_1 presenta la fórmula general:

40

45



50 en la que R_3 es un radical hidrocarbúrico aromático sustituido por un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y aproximadamente 20, siendo cada n independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, y R_2 es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6.

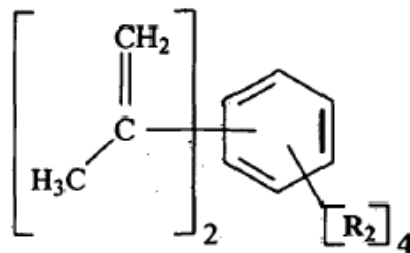
55 En otro aspecto adicional, la presente invención es un procedimiento para preparar un diiniciador de la polimerización aniónica que comprende un diiniciador preparado mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno seleccionado de entre el grupo 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-diisopropenilbenceno; 3,4,5,6-tetrametil-1,2-diisopropenilbenceno; 2,4,5,6-tetraetil-1,3-diisopropenilbenceno; 2,3,5,6-tetra-n-hexil-1,4-diisopropenilbenceno; 3,4-diciclohexil-1, 2-diisopropenilbenceno; 5-(3-metilciclopentil)-1,3-diisopropenilbenceno; 3-ciclopentilmetil-6-n-propil-1,4-diisopropenilbenceno; 4-(2-ciclobutil-1-etil)-1,2-diisopropenilbenceno; 3-(2-n-propilciclopropil)-1,4-diisopropenilbenceno; 2-metil-5-n-hexil-1,3-diisopropenilbenceno; 4-metil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-etil-1,3-diisopropenilbenceno; 3-metil-1,4-diisopropenilbenceno; y mezclas de los mismos, con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C en unas condiciones de reacción suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio.

65

Otro aspecto adicional de la presente invención es un copolímero de bloque preparado utilizando un diiniciador preparado mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C en unas condiciones de reacción suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

Al aplicar el procedimiento de la presente invención, se prepara un diiniciador de polimerización aniónica mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno con éter dietílico y un disolvente. Los compuestos de diisopropenilbenceno utilizados en la presente invención presentan la fórmula general:



en la que R₂ es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6. Los ejemplos de compuestos de diisopropenilbenceno comprenden: 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-diisopropenilbenceno; 3,4,5,6-tetrametil-1,2-diisopropenilbenceno; 2,4,5,6-tetraetil-1,3-diisopropenilbenceno; 2,3,5,6-tetra-n-hexil-1,4-diisopropenilbenceno; 3,4-diciclohexil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-(3-metilciclopentil)-1,3-diisopropenilbenceno; 3-ciclopentilmetil=6-n-propil-1,4-diisopropenilbenceno; 4-(2-ciclobutil-1-etil)-1,2-diisopropenilbenceno; 3-(2-n-propilciclopropil)-1,4-diisopropenilbenceno; 2-metil-5-n-hexil-1,3-diisopropenilbenceno; 4-metil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-etil-1,3-diisopropenilbenceno; 3-metil-1,4-diisopropenilbenceno; y similares. Se prefiere el 1,3-diisopropenilbenceno. Se pueden utilizar asimismo en la presente invención mezclas de compuestos de diisopropenilbenceno.

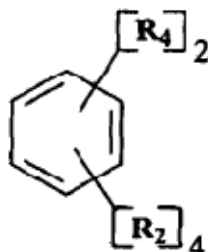
Los diiniciadores de la presente invención se preparan poniendo en contacto el compuesto intermedio de dialqueno con un compuesto de organolitio, en un disolvente apto a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C; preferentemente a una temperatura comprendida entre -25 °C y aproximadamente 50 °C. Resultan particularmente efectivos los compuestos de organolitio que presentan la fórmula general:



en la que R es un radical hidrocarbúrico aromático sustituido por un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y aproximadamente 20. Los ejemplos de compuestos de organolitio son isopropil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, terc-butil-litio, y similares. Se prefieren el sec-butil-litio y el terc-butil-litio para utilizarse en la presente invención. Se pueden utilizar asimismo en el procedimiento de la presente invención mezclas de compuestos de organolitio.

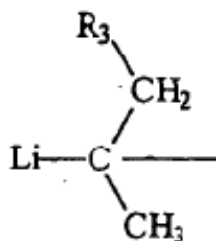
Los disolventes aptos para utilizar con el procedimiento de la presente invención comprenden hidrocarburos de cadena lineal o ramificada tales como pentano hexano heptano octano y similares, así como derivados de los mismos sustituidos con alquilo; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y similares, así como derivados de los mismos sustituidos con alquilo; aromáticos y derivados de los mismos sustituidos con alquilo; aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, naftaleno, tolueno, xileno y similares; hidrocarburos aromáticos hidrogenados tales como tetralina, decalina y similares, éteres lineales y cíclicos tales como éter dimetílico, éter metiletilico, éter dietílico, 1,3-dietoxipropano, tetrahidrofurano y similares. Al aplicar la presente invención, el disolvente es preferentemente ciclohexano. Se pueden utilizar asimismo mezclas de disolventes.

Al aplicar la presente invención, el procedimiento para preparar los diiniciadores pasa por un compuesto intermedio, presentando el compuesto la fórmula general:



5 en la que R_2 es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, y R_4 presenta la fórmula general:

10



15

en la que R_3 es tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria. Es el sitio de reacción terciaria el R_4 que continúa reaccionando con etileno para que se convierta en un sitio de polimerización aniónica primaria y, por lo tanto, más desunido del anillo aromático. Aunque no se pretende limitarse a teoría alguna, se cree que, con la presente invención, alejando el sitio de polimerización del anillo aromático se reduce la interacción electrónica entre los sitios de polimerización. Se observó que en los sitios de polimerización terciaria tales como aquellos en los que el compuesto intermedio tendía a presentar una reactividad desigual, la propagación de la cadena tendía a producirse irregularmente. Dicho de otra manera, la propagación de la cadena se produjo en mayor medida en uno de los sitios de polimerización de los diiniciadores de litio terciario. Se ha observado con los diiniciadores de la presente invención que la propagación de la cadena se produce sustancialmente por igual en ambos sitios de polimerización.

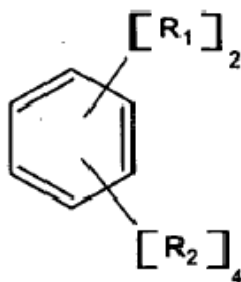
Los diiniciadores de organolitio de la presente invención presentan sitios de polimerización aniónica primaria. Ello constituye una ventaja con respecto a los diiniciadores convencionales que presentan sitios de polimerización aniónica terciarios en los que los diiniciadores de la presente invención son térmicamente más estables. Los aniones de carbono primarios son mucho menos básicos y menos nucleófilos que los aniones carbono terciario. Es por ello que los diiniciadores que presentan un grupo funcional aniónico de carbono primario son menos propensos a extraer protones del disolvente o de los monómeros. La elusión de estas reacciones secundarias permite una mejor estabilidad de almacenamiento y una mejor estabilidad en presencia del monómero.

Esta mejora de la estabilidad térmica aumenta la vida útil de los diiniciadores, lo que les permite almacenarse e incluso enviarse y, de este modo, centralizar la producción de diiniciador. Dicha centralización a menudo permite reducir los costes y aumentar la calidad, lo que permite mejorar los polímeros producidos con la misma. De un modo similar, se prefieren los diiniciadores aniónicos de carbono primario para la polimerización de monómeros tales como acrílicos que son sensibles a reacciones secundarias que implican una sustitución nucleófila.

40

Tras la reacción en el sitio terciario, el diiniciador final presenta la fórmula general:

45

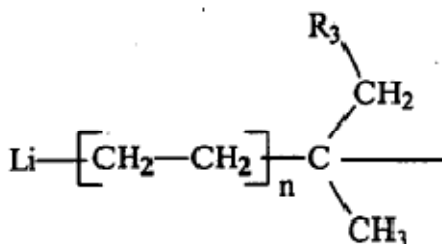


50

en la que R_1 presenta la fórmula general:

55

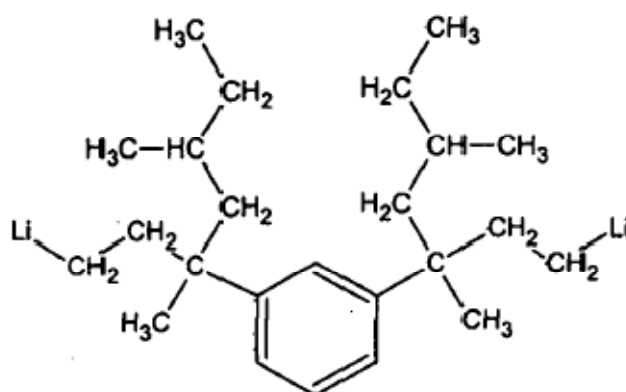
60



65

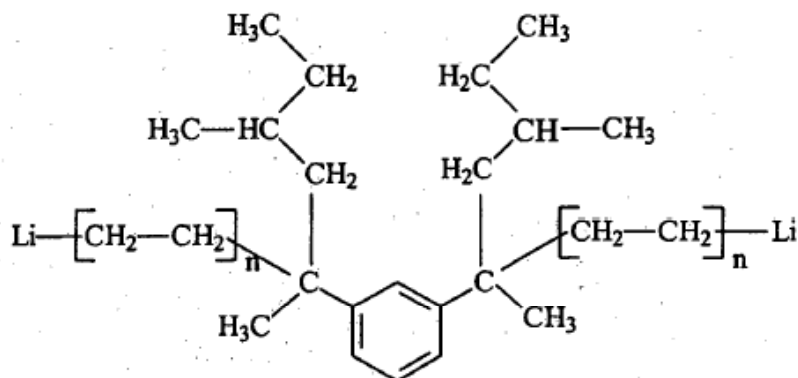
en la que R_3 es un radical hidrocarbúrico aromático sustituido por un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y aproximadamente 20. Preferentemente R_3 es un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 4, prefiriéndose entre ellos 4 átomos de carbono. Cada n del diiniciador es independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5 e incluso más preferentemente n es 1. Los expertos ordinarios en la materia reconocerán que en algunos casos, el valor de cada n será el mismo en el diiniciador, mientras que en otros casos, los valores serán distintos. R_2 es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6. En la forma de realización más preferida, R_2 es hidrógeno.

Aunque se puede utilizar cualquiera de los compuestos de diisopropenilbenceno descritos anteriormente para preparar los diiniciadores de la presente invención, el compuesto de diisopropenilbenceno preferido es 1,3-diisopropenilbenceno. De un modo similar, se puede utilizar en la presente invención cualquiera de los compuestos de organolitio descritos anteriormente, pero preferentemente el compuesto de organolitio utilizado para preparar los diiniciadores de la presente invención es sec-butil-litio. Por consiguiente, un diiniciador más preferido de la presente invención presenta la estructura general:



en la que el diiniciador se prepara utilizando diisopropenilbenceno y sec-butil-litio.

En una forma de realización preferida adicional, los iniciadores de dilitio de la presente invención se preparan haciendo reaccionar un compuesto de alquilo de litio con un compuesto de diisopropenilbenceno con una relación molar entre el diisopropenilbenceno a alquilo de litio comprendida entre aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 0,6: 1, preferentemente entre aproximadamente 0,45:1 y aproximadamente 0,55:1, y más preferentemente de aproximadamente 0,5:1. Se utiliza éter dietílico en la reacción con una relación molar entre el éter dietílico y el compuesto de alquilo de litio comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 1,5:1 para los alquilos de litio secundarios, y aproximadamente de 2: 1 para los alquilos de litio terciarios, preferentemente entre aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 1,1:1, y más preferentemente de aproximadamente 1:1 para los alquilos de litio secundarios y de aproximadamente 2:1 para los alquilos de litio terciarios. Se puede utilizar etileno en exceso y se usa preferentemente con una relación molar entre el etileno y el alquilo de litio comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1, preferentemente entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 9:1 y más preferentemente de aproximadamente 5:1 a 8:1. Por lo tanto, una forma de realización preferida adicional de la presente invención es un diiniciador que presenta la fórmula general:



en la que cada n es independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar mezclando en primer lugar un compuesto de diisopropenilbenceno con éter dietílico y un disolvente, y a continuación con un compuesto de organolitio y añadiendo tras ello etileno a la mezcla. En una forma de realización alternativa, el procedimiento de la presente invención se puede realizar mezclando en primer lugar un compuesto de diisopropenilbenceno con éter dietílico, etileno y un disolvente, y a continuación con un compuesto de organolitio. Los compuestos utilizados en el procedimiento de la presente invención se pueden mezclar en cualquier orden conocido que resulte útil para los expertos ordinarios en la materia de la preparación de diiniciadores de la polimerización aniónica.

En una forma de realización adicional, la presente invención es un copolímero de bloque preparado utilizando un diiniciador preparado mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente en unas condiciones de reacción suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio. Los copolímeros de bloque de la presente invención son preferentemente lineales. Los polímeros lineales presentan normalmente una fórmula general ABA o BABAB. En dicha fórmula general, A es un bloque polimérico termoplástico seleccionado de entre bloques poliméricos aromáticos de vinilo, bloques poliméricos de dieno cíclicos conjugados y bloques poliméricos acrílicos que presentan una $T_g > 25\text{ °C}$; y B es un bloque polimérico elastomérico seleccionado de entre bloques poliméricos acíclicos conjugados de dieno, opcionalmente hidrogenados, y bloques poliméricos acrílicos con una $T_g < 25\text{ °C}$. El peso molecular medio total del copolímero de bloque de la presente invención se encuentra preferentemente comprendido entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 300.000 dalton. Más preferentemente, el número de peso molecular medio se encuentra comprendido entre 3.000 y aproximadamente 250.000 dalton, y más preferentemente entre aproximadamente 30.000 y 250.000 dalton.

Los copolímeros de bloque de la presente invención pueden presentar una estructura de bloque cónica. Cada bloque debería comprender predominantemente únicamente un componente, A o B. La presencia de otro componente distinto del predominante debe ser inferior al 50 por ciento en peso, más preferentemente inferior al 30 por ciento en peso. Más preferentemente cada bloque comprende única o sustancialmente un componente, es decir, A o B.

Los compuestos aromáticos de vinilo aptos útiles en el procedimiento de la presente invención comprenden aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 8 y 20 y comprenden estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, viniltolueno, vinilxileno, 1,1-difeniletileno, y mezclas de los mismos. Los compuestos aromáticos de monovinilo preferidos son estireno, α -metilestireno y para-metilestireno, siendo el estireno el más preferido. A efectos de la presente invención, un copolímero de bloque estirénico es cualquier copolímero de bloque preparado con un compuesto aromático de vinilo apto.

Los compuestos acrílicos aptos para utilizar en la presente invención, comprenden metacrilatos de alquilo en los que el grupo alquilo presenta hasta 14 átomos de carbono inclusive. Los ejemplos de dichos ésteres de metacrilato son metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de i-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de decilo y metacrilato de dodecilo. Los metacrilatos de alquilo preferidos son metacrilatos de butilo ramificados, es decir, metacrilato de isobutilo y metacrilato de t-butilo. El bloque de poli(metacrilato de alquilo) pretendido se produce mediante polimerización directa del monómero de metacrilato de alquilo correspondiente o, alternativamente, el bloque pretendido se obtiene polimerizando un metacrilato más fácilmente polimerizable y, posteriormente, procediendo a la transesterificación del producto para introducir el grupo alquilo pretendido.

Los dienos conjugados aptos para utilizar con la presente invención comprenden aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8, por ejemplo 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y 1,3-ciclohexadieno. Se pueden utilizar asimismo mezclas de dichos dienos. Los dienos conjugados preferidos son el 1,3-butadieno y el isopreno.

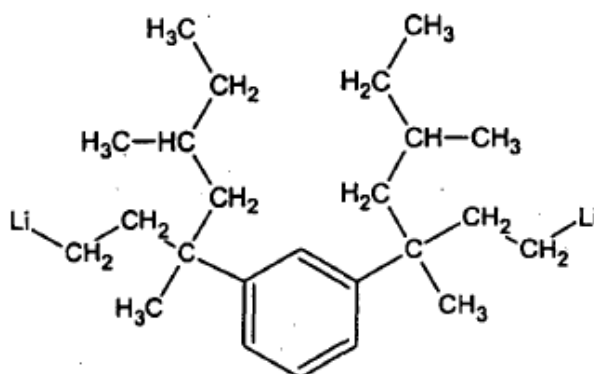
Los polímeros de la presente invención tienen muchos usos, entre ellos usos finales tales como: aditivos para asfalto de carreteras y techos; compuestos obturadores, adhesivos y similares. Además, se pueden utilizar dichos polímeros en compuestos con poliolefinas tales como polipropileno o polietileno. Dichos compuestos resultan útiles en higiene personal, calzado, películas y aplicaciones para automóviles. Los polímeros de la presente invención pueden asimismo, opcionalmente, comprender diversos aditivos, tales como antioxidantes, absorbentes del ultravioleta, estabilizadores de la luz, activadores del flujo, lubricantes o colorantes. Preferentemente, la cantidad de dichos aditivos presentes en la composición polimérica no es superior a 5 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de bloque. Los polímeros de la presente invención se pueden utilizar en aplicaciones en las que se llenan con talco, negro de carbón o diversos silicatos.

EJEMPLOS

El ejemplo siguiente se proporciona para ilustrar la presente invención. El ejemplo no pretende limitar el alcance de la presente invención y no debe interpretarse de este modo. Las cantidades se presentan en partes en peso o porcentajes en peso excepto cuando se indique lo contrario.

5 EJEMPLO 1

Se preparó un diiniciador polimerización aniónico que presentaba centros aniónicos primarios (1°) cargando, en nitrógeno, 8,17 gramos (g) (0,05 mol) de 1,3-diisopropenilbenceno (1,3-DIPB), 22 g (0,79 mol) de etileno, 200 g éter dietílico y 1700 g de ciclohexano en un autoclave de 1 galón (3,78 l) y se puso la mezcla a 30°C . Tras un período de 210 minutos, se añadieron 57,5 g de una disolución con un 11,9 % en peso de sec-butil-litio (s-BuLi) (0,10 mol) en la autoclave. Se dispuso la temperatura de la reacción a menos de 30°C . El color rojo que apareció inicialmente en la mezcla de la reacción cambió a amarillo claro con el tiempo. Ello constituía una indicación de que los aniones bencílicos formados inicialmente 3° (a partir de la adición de s-BuLi a los centros $\text{C}=\text{C}$ del 1,3-DIPB), que proporcionaron una disolución de color rojo intenso, estaba reaccionando con etileno para formar los centros aniónicos pretendidos 1° , con lo que se obtuvo una disolución de color amarillo claro. Para confirmar esta observación, se finalizó una parte alícuota de la disolución de alquilo de litio añadiendo un exceso de D_2O . Este tratamiento sustituyó efectivamente la totalidad de los centros $\text{C}-\text{Li}$ de la muestra finalizada con partes $\text{C}-\text{D}$. El análisis del aducto deuterado mediante un procedimiento de ^{13}C NMR proporcionó una gran cantidad de centros $-\text{CH}_2\text{D}$; se habría esperado dicho grupo funcional de la reacción de la especie del producto de alquilo de litio pretendido, $-\text{CH}_2\text{Li}$, con el medio de enfriamiento de D_2O . No se obtuvo señal alguna de un centro de $-\text{CR}_2\text{Li}$ enfriado con D_2O , y se habría esperado que la adición de etileno al aducto de s-BuLi + 1,3-DIPB formado inicialmente hubiese resultado menos etilada cuantitativamente. El análisis del espectro de ^{13}C NMR integrado proporcionó más de 0,85 centros $-\text{CH}_2\text{D}$ para cada grupo s-Bu que se había añadido al 1,3-DIPB. Se llegó a la conclusión que más del 85 % de los centros $\text{C}-\text{Li}$ que se formaron como resultado de la adición del reactivo de s-BuLi al 1,3-DIPB fueron del tipo anión alquilo 1° pretendido antes de enfriar la muestra. La muestra enfriada con D_2O se continuó caracterizando utilizando una técnica de cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS). Los resultados de esta prueba corroboraron las conclusiones anteriores. El producto principal de la mezcla de la reacción fue la molécula dideuterada que surgió del enfriamiento del diiniciador pretendido que presentaba los centros aniónicos 1° . La estructura del producto antes del enfriamiento con D_2O era:



45 El resto de la nueva disolución de diiniciador se reservó para los estudios de polimerización.

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 y se obtuvieron sustancialmente los mismos resultados. Cuando se hubo finalizado la preparación del nuevo diiniciador, se añadieron 200 g de butadieno al reactor y se produjo la polimerización. Se dispuso la temperatura de polimerización por debajo de 50°C . Cuando se finalizó la polimerización, una parte alícuota del polímero aniónico en crecimiento se retiró del reactor y se finalizó añadiendo MeOH. El análisis del producto polimérico mediante una resonancia magnética nuclear protónica, H-NMR, la técnica permitió encontrar polibutadieno con un valor de peso molecular medio (MN) de 4200 (MN (teórico) = 4000), que concordaba con el valor teórico basado en la cantidad de iniciador y monómero que se utilizaron en el experimento. Más del 41 % del polímero se había formado mediante la adición 1,2 del butadieno a la cadena de polímero aniónico en crecimiento. El análisis adicional de dicha muestra utilizando la técnica de la cromatografía de exclusión por tamaños, GPC, se encontró una distribución de pesos moleculares monomodal de las especies de polibutadieno que concordaba con la iniciación efectiva de la polimerización con el nuevo diiniciador. Se trató el resto de la disolución de polibutadieno en crecimiento con un exceso de óxido de etileno. El análisis del polibutadieno encapsulado con óxido de etileno utilizando un procedimiento con ^{13}C NMR permitió encontrar 2 grupos terminales hidroxilo para cada residuo 1,3-DIPB en el polibutadieno. Básicamente, se obtuvo un rendimiento cuantitativo de un diol de polibutadieno telequérico utilizando el nuevo diiniciador de la polimerización aniónica que presentaba centros aniónicos primarios (1°).

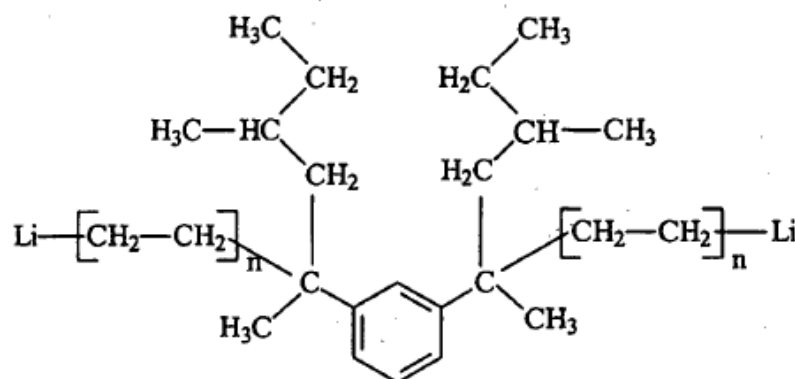
EJEMPLO 3

Se preparó el producto del ejemplo 1, un diiniciador de la polimerización aniónica que presentaba centros aniónicos de carbono primarios (1°), utilizando un orden distinto de adición de los reactivos. En este experimento, se dispusieron en el reactor 372 g de una disolución de un 8,6 % en peso de s-BuLi (0,5 mol) en nitrógeno. Se añadieron aproximadamente 20 g (0,71 mol) de etileno al recipiente de la reacción. Durante un período de 40 minutos, se añadió al reactor una disolución de 39,6 g (0,25 mol) de 1,3-DIPB en un disolvente compuesto por 290 g de ciclohexano y 78 g éter dietílico. Se dispuso la temperatura de la mezcla de la reacción a menos de 30°C . Se dejó proceder la reacción durante 1 h. Se analizó una parte alícuota del producto de la reacción para determinar la especie de C-Li activa utilizando un procedimiento de valoración que emplea ácido difenilacético como reactivo de valoración (Kofron, W.G. y Baclawski, Leona; *A Convenient Method for Estimation of Alkylolithium Concentrations* ["Un método conveniente para la Estimación de las concentraciones de alquilo de litio"], *Journal of Organic Chemistry*, 41(10), 1879-1880); con dicho análisis se encontró que la concentración C-Li era de 0,49 mol/l de disolución. Más del 97% de la actividad del C-Li en el reactivo de S-BuLi reactante se conservó en el nuevo producto de alquilo de litio. Se analizó una parte alícuota de la nueva disolución de alquilo de litio mediante la técnica de H-NMR. Se detectó la presencia del centro de alquilo de litio primario pretendido, $-\text{CH}_2\text{Li}$, en dicho producto directamente mediante una señal amplia entre -0,5 y -2,5 ppm, que se debió a los dos átomos de hidrógeno del de carbono que presentaba el enlace C-Li. El análisis del espectro de H-NMR integrado permitió encontrar 1,97 regiones $-\text{CH}_2\text{Li}$ por centro de 1,3-DIPB del nuevo reactivo de alquilo de litio. Ello demostró que se obtuvo un rendimiento casi cuantitativo del reactivo de litio, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. El resto del nuevo diiniciador de la polimerización aniónica que presentaba centros aniónicos de carbono primarios (1°) se reservó para los estudios de la polimerización aniónica.

EJEMPLO 4

El procedimiento del ejemplo 3 se modificó para añadir el reactivo de etileno una vez se hubo formado el aducto entre s-BuLi y 1,3-DIPB. Además, se utilizó un exceso sustancial de etileno que originó la oligomerización del etileno en el extremo en crecimiento del diiniciador formado inicialmente que presentaba centros aniónicos primarios (1°).

En este experimento, se dispusieron en el reactor 313 g de una disolución de un 10,2 % en peso de s-BuLi (0,5 mol) en nitrógeno. Durante un período de 10 minutos, se añadió al reactor una disolución de 39,6 g (0,25 mol) de 1,3-DIPB en un disolvente compuesto por 349 g de ciclohexano y 78 g éter dietílico. Se dispuso la temperatura de la mezcla de la reacción a menos de 55°C . A continuación, se añadió etileno (38,1 g (1,36 mol)) al reactor. Tras 3,5 h se analizó una parte alícuota del producto de la reacción el procedimiento de valoración de Kofron. Se probó que la actividad C-Li de la disolución era de 0,46 mol/l, lo que corresponde a un rendimiento del 92 % basándose en la cantidad de s-BuLi utilizada en la preparación. Tal como se había observado en el ejemplo 3, el análisis mediante H-RMN de la misma puso de manifiesto que sustancialmente todos los centros C-Li del aducto s-BuLi + 1,3-DIPB formado inicialmente se había etilado para formar centros aniónicos de carbono primarios. Se finalizó una muestra del nuevo reactivo de alquilo de litio añadiendo MeOH y se analizó utilizando el procedimiento de GC-MS descrito en el ejemplo 1. Se encontró una mezcla de especies que se separó en pesos moleculares con una masa de 28. Se identificaron las moléculas que se obtuvieron con la adición de 2, 3 y 4 unidades de etileno. En la mezcla probablemente había asimismo oligómeros con un peso molecular más elevado, pero se pudieron caracterizar con facilidad. El nuevo diiniciador de la polimerización aniónica que presenta centros aniónicos primarios (1°) podría caracterizarse en una mezcla de especies con la estructura general siguiente:

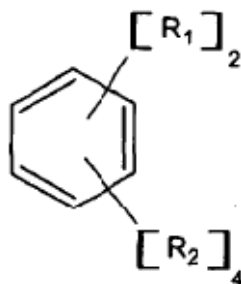


en la que cada n es independientemente un número entero.

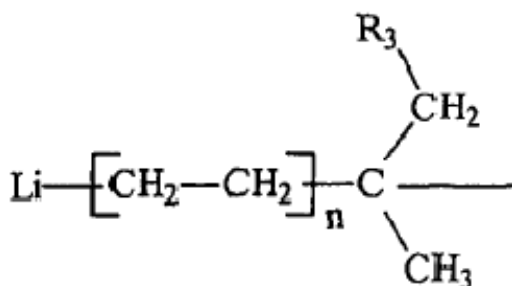
El resto de la disolución se reservó para los experimentos de polimerización aniónica.

REIVINDICACIONES

1. Diiniciador de la polimerización aniónica preparado mediante la mezcla de un compuesto de diisopropenilbenceno seleccionado de entre el grupo que comprende 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-diisopropenilbenceno; 3,4,5,6-tetrametil-1,2-diisopropenilbenceno; 2,4,5,6-tetraetil-1,3-diisopropenilbenceno; 2,3,5,6-tetra-n-hexil-1,4-diisopropenilbenceno; 3,4-diciclohexil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-(3-metilciclopentil)-1,3-diisopropenilbenceno; 3-ciclopentilmetil-6-n-propil-1,4-diisopropenilbenceno; 4-(2-ciclobutil-1-etil)-1,2-diisopropenilbenceno; 3-(2-n-propilciclopropil)-1,4-diisopropenilbenceno; 2-metil-5-n-hexil-1,3-diisopropenilbenceno; 4-metil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-etil-1,3-diisopropenilbenceno; 3-metil-1,4-diisopropenilbenceno y mezclas de los mismos, con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C en unas condiciones suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio.
2. Diiniciador de la polimerización aniónica según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diisopropenilbenceno es 1,3-diisopropenilbenceno.
3. Diiniciador de la polimerización aniónica según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto de organolitio se selecciona de entre el grupo que comprende isopropil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, terc-butil-litio y mezclas de los mismos, preferentemente sec-butil-litio.
4. Diiniciador de la polimerización aniónica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente se selecciona de entre el grupo que comprende ciclopentano, ciclohexano, hexano, cicloheptano, heptano, benceno, naftaleno, tolueno, xileno, tetralina, decalina, éter dimetílico, éter de metiletilo, éter dietílico, 1,3-dietoxipropano, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos, preferentemente ciclohexano.
5. Diiniciador de la polimerización aniónica que presenta la fórmula general:

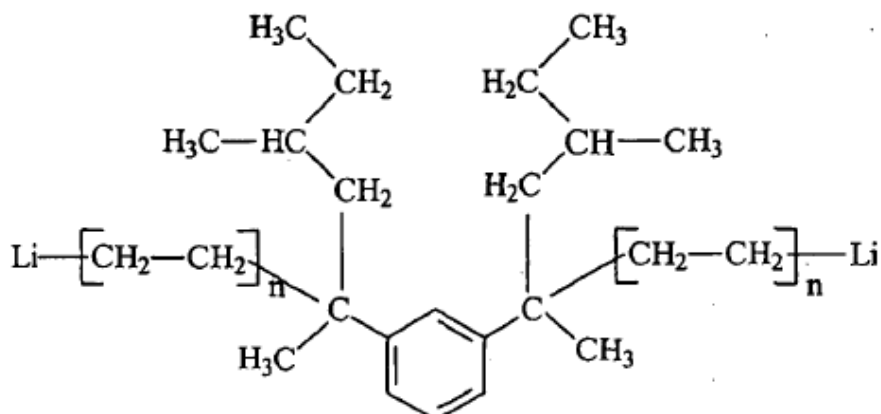


en la que R_1 presenta la fórmula general:



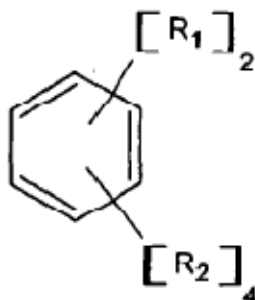
y R_3 es un radical hidrocarbúrico aromático sustituido por un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y aproximadamente 20, siendo cada n independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, y R_2 es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6.

6. Diiniciador de la polimerización aniónica según la reivindicación 5, en el que R_3 es un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, preferentemente 4 átomos de carbono, y R_2 es hidrógeno:
7. Diiniciador de la polimerización aniónica según la reivindicación 5, que presenta la fórmula general:



en la que cada n es independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5, más preferentemente 1.

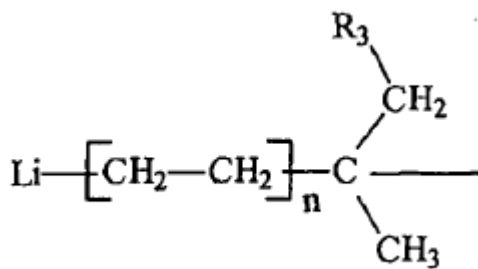
8. Procedimiento para preparar un diiniciador de la polimerización aniónica que, comprende mezclar un compuesto de diisopropenilbenceno seleccionado de entre el grupo que comprende 1,2-diisopropenilbenceno; 1,3-diisopropenilbenceno; 1,4-diisopropenilbenceno; 3,4,5,6-tetrametil-1,2-diisopropenilbenceno; 2,4,5,6-tetraetil-1,3-diisopropenilbenceno; 2,3,5,6-tetra-n-hexil-1,4-diisopropenilbenceno; 3,4-diciclohexil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-(3-metilciclopentil)-1,3-diisopropenilbenceno; 3-ciclopentilmetil-6-n-propil-1,4-diisopropenilbenceno; 4-(2-ciclobutil-1-etil)-1,2-diisopropenilbenceno; 3-(2-n-propilciclopropil)-1,4-diisopropenilbenceno; 2-metil-5-n-hexil-1,3-diisopropenilbenceno; 4-metil-1,2-diisopropenilbenceno; 5-etil-1,3-diisopropenilbenceno; 3-metil-1,4-diisopropenilbenceno y mezclas de los mismos, con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C, y en unas condiciones de reacción suficientes para preparar un diiniciador que presente sitios reactivos primarios de alquilo de litio.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de diisopropenilbenceno es 1,3-diisopropenilbenceno; el compuesto de organolitio es sec-butil-litio; el disolvente es ciclohexano y la proporción molar entre el 1,3 diisopropenilbenceno y el sec-butil-litio está comprendida entre 0,4:1 y 0,6:1, preferentemente entre 0,45:1 y 0,55:1, y más preferentemente de aproximadamente 1:2.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la proporción molar entre el éter dietílico y el sec-butil-litio está comprendida entre 0,1:1 y 1,5:1, y preferentemente de aproximadamente 1:1.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la proporción molar entre el etileno y el sec-butil-litio está comprendida entre 1:1 y 10:1, preferentemente entre 2:1 y 9:1, más preferentemente entre 5:1 y 8:1.
12. Copolímero de bloque aniónico preparado utilizando el diiniciador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
13. Compuesto de organodilitio preparado mediante un procedimiento que comprende mezclar uno o más de los compuestos de diisopropenilbenceno iguales o distintos que presentan la fórmula general:



en la que R₁ presenta la fórmula general:

5

10



15

20

y R_3 es un radical hidrocarbúrico aromático sustituido por un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y aproximadamente 20, siendo cada n independientemente un número entero que presenta un valor comprendido entre 1 y 10, y R_2 es un hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6 con éter dietílico, etileno, un compuesto de organolitio y un disolvente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 150 °C, en unas condiciones suficientes para preparar un compuesto de organodilitio que presenta sitios de reacción de alquilo de litio primarios.