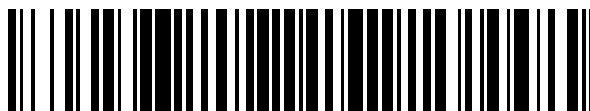


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 158**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2006** E 11189378 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** EP 2452962

54 Título: **Copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es:

SASAGAWA, MASAHIRO y
NITTA, KATSUNORI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 623 158 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

Copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un copolímero de bloques copolimerizando un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático por el uso de un iniciador de litio, y también se refiere al copolímero de bloques o uno de sus productos hidrogenados. Según el procedimiento de producción de la presente invención, se puede obtener con alta productividad un copolímero de bloques que tiene una porción de bloques que comprende principalmente un dieno conjugado con un alto contenido de enlace vinílico y una porción de bloques que comprende el monómero de vinilo aromático con una estrecha distribución de peso molecular y que exhibe una estrecha distribución de peso molecular. La expresión "contenido de enlace vinílico" se refiere a la proporción de los monómeros de dieno conjugado incorporados en el polímero con un enlace 1,2 y un enlace 3,4 basado en los monómeros de dieno conjugado incorporados con enlace 1,2, enlace 3,4, y enlace 1,4 en la presente invención.

Antecedentes de la técnica

15 Un copolímero de bloques que comprende un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático exhibe elasticidad a temperatura ambiente incluso sin vulcanización, siendo la elasticidad comparable a la del caucho natural vulcanizado y caucho sintético. Adicionalmente, a alta temperatura, el copolímero muestra procesabilidad similar a la de una resina termoplástica. De este modo, el copolímero de bloques se usa mucho en aplicaciones tales como calzado, modificación de plástico, modificación de asfalto, un área de adhesivos, artículos del hogar, materiales de envase para electrodomésticos y componentes industriales, juguetes, y similares. Adicionalmente, el producto hidrogenado del copolímero de bloques tiene excelente resistencia a la intemperie y resistencia térmica. Por lo tanto, además de las aplicaciones anteriormente mencionadas, el producto hidrogenado se usa mucho para piezas de automóviles, dispositivos médicos, y similares.

25 En los últimos años, se han investigado substitutos para una resina blanda de cloruro de vinilo. Como material substituto que tiene flexibilidad, se describe una composición de un copolímero de bloques hidrogenado y una resina de polipropileno (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1), siendo obtenido el copolímero de bloques hidrogenado hidrogenando un copolímero que comprende un bloque que tiene un hidrocarburo de vinilo aromático y un bloque en el que el contenido de enlace vinílico es la porción de dieno es 62% o mayor. El copolímero de bloques usado aquí debe tener el alto contenido de enlace vinílico en la porción de dieno conjugado para mejorar su compatibilidad con polipropileno. Sin embargo, en el caso de polimerización aniónica, el contenido de enlace vinílico de la porción de dieno está relacionado con la temperatura de polimerización, y para obtener el alto contenido de enlace vinílico, la polimerización se tiene que efectuar a baja temperatura. Por consiguiente, la productividad del copolímero de bloques con el alto contenido de enlace vinílico ha sido extremadamente baja.

35 Como procedimiento para producir un copolímero de bloques de estireno que tiene tan alto contenido de enlace vinílico, se emplea generalmente un método, por el que se añade un material polar tal como tetrahidrofurano durante la polimerización aniónica. Sin embargo, incluso cuando se emplea tal procedimiento, había un límite al contenido de enlace vinílico de la porción de dieno. Además, la distribución de peso molecular del bloque que comprende el hidrocarburo de vinilo aromático es tan ancha que solo se podría obtener el copolímero de bloques con baja resistencia.

40 Adicionalmente, como procedimiento para producir caucho de polibutadieno que tiene un alto contenido de enlace vinílico apropiado para aplicaciones de neumáticos, se describe un método para polimerizar 1,3-butadieno en presencia de alcóxido de sodio y un material polar (véase, por ejemplo, los Documentos de Patente 2 y 3). Sin embargo, este método tenía el problema de que ocurre una reacción de dimerización durante la polimerización, dando como resultado una ancha distribución de peso molecular.

45 Documento de Patente 1: Publicación internacional No. WO 00/15681

Documento de Patente 2: Patente de EE.UU. No. 5.654.384.

Documento de Patente 3: Patente de EE.UU. No. 5.906.956.

Descripción de la invención**Problemas a resolver por la invención**

50 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un copolímero de bloques con alta productividad, por polimerización aniónica por el uso de un iniciador de litio, y además proporcionar el copolímero de bloques y uno de sus productos hidrogenados, teniendo el copolímero de bloques una porción de bloques de dieno conjugado con un alto contenido de enlace vinílico y una porción de bloques de vinilo aromático con una estrecha distribución de peso molecular y exhibiendo una estrecha distribución de peso molecular y alta

resistencia.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores realizaron una diligente investigación para resolver el anteriormente mencionado objetivo y, como resultado, encontraron que el objetivo se puede conseguir efectivamente haciendo coexistir un compuesto de amina terciaria y una cantidad diminuta de alcóxido de sodio en la copolimerización de bloques por el uso de un iniciador de litio. Este hallazgo condujo a la terminación de la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a lo siguiente:

1. Un copolímero de bloques obtenible copolimerizando en bloques un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático por el uso de un iniciador de litio, en coexistencia con las sustancias, (1) y (2):

(1) un compuesto de amina terciaria; y

(2) alcóxido de sodio;

en el que la copolimerización es una polimerización discontinua, y

en el que (2)/(1) (una relación molar) = de 0,01 o más a menos de 0,1;

comprendiendo dicho copolímero de bloques un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático, o uno de sus productos hidrogenados, en el que un contenido de enlace vinílico derivado del monómero de dieno conjugado es 50% o más, un contenido de monómero de vinilo aromático en el copolímero de bloques es 30% en peso o más, y una distribución de peso molecular, definida como una relación de un peso molecular promedio en peso a un peso molecular promedio en número de un solo pico tal como se mide por cromatografía de permeación de gel (GPC), es 1,3 o menos.

2. Un copolímero de bloques según 1, en el que el monómero de dieno conjugado se escoge de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

3. Un copolímero de bloques según 1 o 2, en el que el monómero de vinilo aromático se escoge de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno.

4. Un copolímero de bloques según cualquiera de 1 a 3 en el que el copolímero de bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000.

Ventaja de la invención

El procedimiento de producción de la presente invención puede hacer, en el copolímero de bloques, alto el contenido de enlace vinílico de la porción de bloques de dieno conjugado y estrecha la distribución de peso molecular de la porción de monómero de vinilo aromático, y también proporcionar el procedimiento de producción para producir el copolímero de bloques que tiene una estrecha distribución de peso molecular y alta resistencia con alta productividad.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Aquí a continuación, se describirá con detalle la presente invención.

El procedimiento de producción de la presente invención es un procedimiento para producir un copolímero de bloques que comprende un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático con alta productividad.

El monómero de dieno conjugado usado en la presente invención es una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados. Los ejemplos de monómero pueden incluir 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, siendo especialmente preferible 1,3-butadieno. Estos monómeros se pueden usar no solo individualmente sino también en combinación de dos o más monómeros.

Adicionalmente, los ejemplos del monómero de vinilo aromático usado en la presente invención pueden incluir estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno, N,N-dietil-p-aminoetilestireno, siendo especialmente preferible el estireno. Estos monómeros se pueden usar no solo individualmente sino también en combinación de dos o más monómeros.

En la presente invención, el copolímero de bloques se obtiene por polimerización viva aniónica en un disolvente hidrocarbonado por el uso de un iniciador de litio. Los ejemplos del disolvente hidrocarbonado pueden incluir hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, y n-octano; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano, cicloheptano, y metilcicloheptano; e hidrocarburos aromáticos tales como

benceno, tolueno, xileno, y etilbenceno.

Adicionalmente, los ejemplos de iniciador de litio pueden incluir compuestos de hidrocarbilo-litio alifáticos y aromáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los compuestos de litio incluyen un compuesto que tiene un litio en la molécula y un compuesto de dilitio, un compuesto de trilitio, o un compuesto de tetralitio, que tienen una pluralidad de átomos de litio en la molécula. Sus ejemplos específicos pueden incluir n-propillitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, n-pentillidio, n-hexillitio, bencillitio, fenillitio, tollitio, el producto de reacción de diisopropilbenceno y sec-butillitio, y adicionalmente, el producto de reacción de divinilbenceno, sec-butillitio, y una pequeña cantidad de 1,3-butadieno. Entre estos, son preferibles n-butillitio y sec-butillitio desde un punto de vista de la actividad de polimerización.

La cantidad del iniciador de litio usado depende del peso molecular deseado del copolímero de bloques pero es generalmente de 0,01 a 0,5 phm (partes por cien partes de monómero en peso), preferentemente de 0,01 a 0,2 phm, más preferentemente de 0,02 a 0,15 phm.

En la presente invención, se añade un compuesto de amina terciaria cuando el monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático se copolimerizan en bloques con el iniciador de litio como iniciador de polimerización. Los ejemplos de compuesto de amina terciaria pueden incluir un compuesto representado por la fórmula general $R^1R^2R^3N$ (en la fórmula, R^1 , R^2 , y R^3 son un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo que comprende un grupo amino terciario, teniendo ambos grupos de 1 a 20 átomos de carbono). Sus ejemplos pueden incluir trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetraetiletilendiamina, 1,2-dipiperidinoetano, trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N',N'',N'''-pentametiletilentriammina, N,N'-dioctil-p-fenilendiamina. Entre estos, es especialmente preferible N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

El compuesto de amina terciaria se usa para hacer más alto el contenido de enlace vinílico de la porción de bloques de dieno conjugado. La cantidad del compuesto de amina usada se puede ajustar dependiendo del contenido de enlace vinílico deseado de la porción de dieno conjugado. El contenido de enlace vinílico deseado de la porción de bloques de dieno conjugado en la presente invención es 50% o más. De este modo, la cantidad del compuesto de amina terciaria usada es, basada en el iniciador de litio, preferentemente de 0,1 a 4 (mol/Li), más preferentemente de 0,2 a 3 (mol/Li).

En la presente invención, se hace coexistir alcóxido de sodio durante la copolimerización. El alcóxido de sodio usado es un compuesto representado por la fórmula general NaOR (en la fórmula, R es un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono). Entre ellos, es preferible el alcóxido de sodio con un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. Son especialmente preferibles t-butóxido de sodio y t-pentóxido de sodio.

La cantidad de alcóxido de sodio usado en la presente invención es, basada en el compuesto de amina terciaria, de 0,01 o más a menos de 0,1 (una relación molar), preferentemente de 0,01 o más a menos de 0,08 (una relación molar), más preferentemente de 0,03 o más a menos de 0,08 (una relación molar), adicional y preferentemente de 0,04 o más a menos de 0,055 (una relación molar). Cuando la cantidad de alcóxido de sodio está en este intervalo, se puede obtener con alta productividad un copolímero de bloques que tiene una porción de bloques de dieno conjugado con un alto contenido de enlace vinílico y una porción de bloques de vinilo aromático con una estrecha distribución de peso molecular, y que exhibe una estrecha distribución de peso molecular y alta resistencia.

En la presente invención, el procedimiento para copolimerizar en bloques el monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático con el iniciador de litio como iniciador de polimerización es una polimerización discontinua. La temperatura de polimerización es generalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 30°C a 120°C, más preferentemente de 50°C a 100°C. El tiempo requerido para la polimerización varía dependiendo de las condiciones pero es generalmente 24 horas o menos, especial y preferiblemente de 0,1 a 10 horas. La atmósfera del sistema de polimerización es preferentemente un gas inerte tal como nitrógeno. La presión de polimerización no está particularmente limitada con tal de que la presión se mantenga en un intervalo suficiente para mantener el monómero y disolvente en fase líquida en el anteriormente mencionado intervalo de temperatura de polimerización. Adicionalmente, se tiene que prestar atención de modo que las impurezas que pueden desactivar el iniciador y el polímero vivo, tales como, por ejemplo, agua, oxígeno, y dióxido de carbono, no entren en el sistema de polimerización.

En la presente invención se puede llevar a cabo una reacción de copulación añadiendo una cantidad necesaria de un agente de copulación que tiene dos o más grupos funcionales a la terminación de la anteriormente mencionada polimerización. No hay limitación particular de los agentes de copulación bifuncionales y se puede emplear cualquier agente conocido. Sus ejemplos pueden incluir compuestos de dihalógeno tales como dimetildiclorosilano y dmetildibromosilano; dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano; ésteres de ácido ftálico; compuestos epoxi de bisfenol A. Adicionalmente, como agentes de copulación que tienen tres o más funcionalidades, se puede usar cualquier material conocido sin limitación particular. Sus ejemplos pueden incluir un polialcohol de (tri- o más)-alcohol; un compuesto epoxi polifuncional tal como un aceite de soja epoxidizado y diglicidilbisfenol A; haluros de silicio representados por una fórmula general R_4-nSiX_n (en la fórmula, R representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de

carbono; X representa un halógeno; n es un número entero de 3 o 4), en el que sus ejemplos pueden incluir tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio, y compuestos bromados de estos; alcoxisilano tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y similares; compuestos de estaño halogenado representados por una fórmula general $R_{4-n}SnX_n$ (en la fórmula R representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X representa un halógeno; n es un número entero de 3 o 4), en el que sus ejemplos pueden incluir un compuesto de polihaluro tal como tricloruro de metilestaño, tricloruro de t-butilestaño, y tetracloruro de estaño. Además, se puede usar carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y similares.

En la presente invención, un agente de modificación que genera un grupo que contiene el grupo funcional se puede hacer reaccionar por adición con el extremo vivo del copolímero de bloques obtenido por el anteriormente mencionado procedimiento. Los ejemplos del grupo que contiene grupo funcional pueden incluir un grupo que comprende por lo menos un grupo funcional seleccionado de, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo amida, un grupo ácido sulfónico, un grupo éster de ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioetoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo sililhaluro, un grupo silanol, un grupo alcoxisililo, un grupo haluro de estaño, un grupo alcoxi-estaño, y un grupo fenilestaño.

Los ejemplos de los agentes de modificación que tienen grupos funcionales pueden incluir tetraglicidil-metaxilendiamina, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, 4-metoxibenzofenona, γ -glicidoxietiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropildimetilfenoxisilano, bis(γ -glicidoxipropil)metilpropoxisilano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, N,N'-dimetilpropileno urea, y N-metilpirrolidona. En la presente invención, la temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 150°C, más preferentemente de 20 a 120°C. El tiempo requerido para la reacción de modificación varía dependiendo de otras condiciones pero es preferentemente 24 horas o menos, especial y preferentemente de 0,1 a 10 horas.

El copolímero de bloques hidrogenado se prepara hidrogenando el copolímero de bloques obtenido anteriormente. El copolímero de bloques hidrogenado con el bajo contenido de compuesto aromático vinílico y el alto contenido de enlace vinílico puede ser efectivo como la composición con polipropileno y similares para material sustituto para la resina blanda de cloruro de vinilo. Por otra parte, el copolímero de bloques hidrogenado con el alto contenido de compuesto de vinilo aromático y el alto contenido de enlace vinílico es muy efectivo como modificador para poliestireno y resinas de éter de polifenileno, y como compatibilizador para poliestirenos y éteres de polifenileno con resinas de polipropileno.

Los ejemplos especialmente preferibles de catalizadores de hidrogenación pueden incluir compuestos de titanoceno, compuestos organometálicos reductores, y mezclas de los compuestos de titanoceno y los compuestos organometálicos reductores. Los ejemplos de los compuestos de titanoceno pueden incluir aquellos descritos en la patente japonesa abierta a consulta pública No. H8-109219. Sus ejemplos específicos pueden incluir compuestos que tienen por lo menos un ligando que tiene una (sustituida) cadena principal de ciclopentadienilo, una cadena principal de indenilo, o una cadena principal de fluorenilo, tales como dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y similares. Adicionalmente, los ejemplos de los compuestos organometálicos reductores pueden incluir compuestos orgánicos de metal alcalino tales como compuestos de organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, o compuestos de organocinc. En la presente invención, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo generalmente en un intervalo de temperatura de 0 a 200°C, más preferentemente en un intervalo de 30 a 150°C.

La presión de hidrógeno usada en la reacción de hidrogenación se recomienda que esté en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, preferentemente de 0,2 a 10 MPa, más preferentemente de 0,3 a 5 MPa. Adicionalmente, el tiempo de reacción para la hidrogenación es generalmente de 3 minutos a 10 horas, preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo por cualquiera de un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo, o una combinación de ambos.

De una disolución de copolímero de bloques obtenida de una manera descrita anteriormente, se puede retirar un residuo de catalizador si es necesario y se puede separar el copolímero. Los métodos para separar un disolvente incluyen un método por el que el disolvente se recupera precipitando el copolímero con la adición a una disolución de reacción de un disolvente polar tal como acetona o un alcohol y similares, que funciona como mal disolvente del copolímero, un método por el cual la mezcla de reacción se vierte en agua caliente con agitación y se retira y recupera el disolvente por extracción con vapor de agua, o un método por el que la disolución de polímero se calienta directamente para separar el disolvente por destilación.

La estructura del copolímero de bloques de estireno producido según la presente invención no está particularmente limitada y la presente invención e puede aplicar a copolímeros de cualquier estructura. Sus ejemplos pueden incluir copolímeros que tienen estructuras representadas por las siguientes fórmulas generales:



en las que A es un bloque de polímero de vinilo aromático, B es un bloque de polímero de dieno conjugado o un bloque de copolímero al azar de un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático. El borde de cada bloque no está necesariamente definido claramente. Adicionalmente, n es un número entero de 1 o más, preferentemente un número entero de 1 a 5, y m es un número entero de 2 o más, preferentemente un número entero de 2 a 11. X representa un residuo de un agente de copulación o un residuo de un iniciador polifuncional.

El peso molecular promedio en peso de un copolímero de bloques obtenido en la presente invención se recomienda que esté en el intervalo de 50.000 a 500.000, preferentemente de 70.000 a 300.000. Además, el copolímero de bloques tiene una característica de que su distribución de peso molecular es estrecha. Cuando el contenido de un compuesto de vinilo aromático en el copolímero de bloques, obtenido por un procedimiento de polimerización discontinuo, es 30% en peso o más, una distribución de peso molecular de un solo pico medido por cromatografía de permeación de gel (GPC) es 1,3 o menos. Cuando el copolímero de bloques se obtiene por una reacción de copulación, un solo pico se refiere al pico del polímero que permaneció sin reaccionar en la reacción de copulación. Adicionalmente, la distribución de peso molecular del polímero que contiene el monómero de compuesto de vinilo aromático es 1,2 o menos, preferentemente 1,17 o menos. Además, el peso molecular del copolímero de bloques y del bloque de polímero que comprende el monómero de compuesto de vinilo aromático es un peso molecular promedio en peso obtenido convirtiendo el peso molecular del pico del cromatograma, medido por cromatografía de permeación de gel (GPC), según una curva de calibración (preparada por el uso del peso molecular del pico de muestras de poliestireno estándar comercial). La distribución de peso molecular del copolímero de bloques y del bloque de polímero que comprende el monómero de compuesto de vinilo aromático se pueden obtener similarmente de la medida de GPC y es una relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio numérico.

Ejemplos

Aquí a continuación, la presente invención se describirá específicamente respecto a los Ejemplos pero la presente invención no está limitada de ningún modo por estos Ejemplos.

Adicionalmente, en los siguientes Ejemplos, las medidas y análisis de copolímeros se llevaron a cabo como sigue.

I-1) Medida de la conversión de cada monómero

La medida se efectuó por el uso de un cromatógrafo de gases (GC-14B, fabricado por Shimadzu Corp.). Además, el relleno de la columna era grasa Apiezon. Se midió el butadieno a una temperatura constante de 90°C y se midió el estireno con una elevación de la temperatura de 90°C a 150°C.

I-2) Contenido de estireno en el copolímero de bloques

La medida se efectuó por el uso de un espectrómetro de ultravioleta (UV-2450, fabricado por Shimadzu Corp.).

I-3) Contenido de enlace vinílico en el copolímero de bloques (porción de dieno)

La medida se efectuó por el uso de un espectrómetro de infrarrojos (FT-IR-230, fabricado por JASCO Corp.). El contenido de enlace vinílico se calculó por el método de Hampton.

I-4) Peso molecular y distribución de peso molecular del copolímero de bloques

La medida se efectuó por GPC (el instrumento fue fabricado por Waters Corp.). Se usó tetrahidrofurano como disolvente y se efectuó la medida a 40°C. El peso molecular promedio en peso se calculó basado en una curva de calibración preparada por el uso de muestras comerciales de poliestireno estándar con pesos moleculares promedio en peso conocidos. Además, la distribución de peso molecular es la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio numérico (Mn).

I-5) Peso molecular y distribución de peso molecular del bloque de estireno del copolímero de bloques.

El copolímero de bloques se descompuso por medio de un método de ácido de tetróxido de osmio descrito en I.M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946). Además, se usó para la descomposición una disolución de 0,1 g del ácido de osmio en 125 ml de terc-butanol. La disolución resultante que contiene el bloque de estireno se midió por GPC de la misma manera que en I-4) anteriormente.

I-6) Grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad de monómero de dieno conjugado del copolímero de bloques hidrogenado (relación de hidrogenación)

El copolímero hidrogenado después de la hidrogenación se midió por medio de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (DPX-400, fabricado por Bruker Corp. (Alemania)).

I-7) Medida de la resistencia a la tracción del copolímero de bloques hidrogenado

Se midió la resistencia a la tracción según la JIS K6251.

La velocidad de elongación era de 500 mm/min, y la temperatura de la medida era 23°C.

Ejemplo de referencia 1

- Se llevó a cabo una polimerización discontinua usando un recipiente de reacción de 10 l equipado con un agitador y una camisa. Primero, se cargó 1 l de ciclohexano, seguido de n-butilitio (de aquí en adelante denominado Bu-Li) en una cantidad de 0,06 partes en peso basado en 100 partes en peso del monómero total, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (de aquí en adelante denominada TMEDA) en una cantidad de 1,8 mol basado en 1 mol de Bu-Li, y t-pentóxido de sodio (de aquí en adelante denominado NaOAm) en una cantidad de 0,055 mol basado en TMEDA. Como primera etapa, se cargó una disolución de ciclohexano (concentración, 20% en peso) que contiene 7 partes en peso de estireno durante un periodo de tiempo de 10 minutos, seguido de polimerización adicional durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70°C durante la polimerización). En este momento, se tomó una muestra de la disolución de polímero y se midió la conversión de estireno para dar un valor del 100%. A continuación, como segunda etapa, se cargó una disolución de ciclohexano (la concentración era de 20% en peso) que contiene 86 partes en peso de butadieno durante un periodo de tiempo de 100 minutos, seguido de polimerización adicional durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70°C durante la polimerización). En este momento, se tomó una muestra de la disolución de polímero y se midió la conversión de butadieno para dar un valor de 100%. A continuación, como tercera etapa, se cargó una disolución de ciclohexano (la concentración era del 20% en peso) que contiene 7 partes en peso de estireno durante un periodo de tiempo de 10 minutos, seguido de polimerización adicional durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70°C durante la polimerización). En este momento, se tomó una muestra de la disolución de polímero y se midió la conversión de estireno para dar un valor de 100%.
- El copolímero de bloques obtenido tenía un contenido de estireno de 14,0% en peso, un contenido de enlace vinílico de la porción de bloques de butadieno de 76,8%, un peso molecular promedio en peso de 188.000, y una distribución de peso molecular de 1,06. Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1. Adicionalmente, la medida del peso molecular y la distribución de peso molecular del bloque de estireno del copolímero mostraron un peso molecular promedio en peso de 12.900 y una distribución de peso molecular de 1,10.
- A continuación, al copolímero de bloques obtenido se añadió el siguiente catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en forma de titanio en 100 partes en peso del copolímero de bloques y se efectuó la reacción de hidrogenación con una presión de hidrógeno de 0,7 MPa a una temperatura de 70°C. A continuación, se añadió metanol y, sucesivamente, propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como estabilizante en una cantidad de 0,3 partes en masa basado en 100 partes en masa del copolímero de bloques.
- El grado de hidrogenación del copolímero hidrogenado obtenido era 98% y su resistencia a la tracción era de 124 kg/cm².

Preparación de un catalizador de hidrogenación

- Se cargó 1 l de ciclohexano purificado seco en un recipiente de reacción, cuya atmósfera fue desplazada con nitrógeno, y se añadieron 100 mmol de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio. Agitando suficientemente, se añadió una disolución de n-hexano que contiene 200 mmol de trimetilalúmina y la mezcla se hizo reaccionar durante alrededor de 3 días a temperatura ambiente.

Ejemplo de referencia 2

- Se preparó un copolímero de bloques de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de TMEDA se cambió a 2,0 mol y la cantidad de NaOAm se cambió a 0,04 mol
- Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1

Ejemplo de referencia 3

- Se preparó un copolímero de bloques de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que se usó t-butóxido de sodio (de aquí en adelante denominado NaOBu) en lugar de NaOAm.
- Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1
- A continuación, el copolímero obtenido se hidrogenó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para dar un copolímero hidrogenado.
- El grado de hidrogenación del copolímero hidrogenado obtenido era 99% y su resistencia a la tracción era de 122 kg/cm².

Ejemplo de referencia 4

- Se preparó un copolímero de bloques de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de Bu-Li se cambió a 0,09 partes en peso y la cantidad de NaOAm se cambió a 0,05 mol.

Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

5 Se obtuvo un copolímero de bloques de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una disolución de ciclohexano (la concentración era de 20% en peso) de 22,5 partes en peso de estireno en la primera etapa, se usó una disolución de ciclohexano (la concentración era de 20% en peso) de 55 partes en peso de butadieno en la segunda etapa, se usó una disolución de ciclohexano (la concentración era de 20% en peso) de 22,5 partes en peso de estireno en la tercera etapa, y se añadieron 0,088 partes en peso de Bu-Li.

El grado de hidrogenación del copolímero hidrogenado obtenido era 99% y su resistencia a la tracción era de 378 kg/cm².

10 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un copolímero de bloques como en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió NaOAm.

En muestras de la disolución de polímero, tomadas de la misma manera que en el Ejemplo 1, estaban presentes monómeros sin reaccionar.

15 Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1. Además, la medida del peso molecular y la distribución de peso molecular del bloque de estireno del copolímero mostraron un peso molecular promedio en peso de 9.600 y una distribución de peso molecular de 1,26.

A continuación, el copolímero obtenido se sometió a una reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 1 para dar un copolímero hidrogenado. El grado de hidrogenación del copolímero hidrogenado obtenido era 98% y su resistencia a la tracción era 38 kg/cm².

20 Ejemplo comparativo 2

25 La polimerización se llevó a cabo en condiciones de polimerización similares al Ejemplo comparativo 1, excepto que, en cada etapa, se alargó el tiempo de polimerización hasta que el monómero desapareció completamente. Como resultado, la polimerización requirió 80 minutos en la primera etapa, 150 minutos en la segunda etapa, y 80 minutos en la tercera etapa, mostrando que la velocidad de polimerización es más baja que en los Ejemplos. (La productividad es 2 o más veces más alta en los Ejemplos que en los Ejemplos comparativos).

El copolímero obtenido mostró un contenido de estireno de 14,0% en peso, un contenido de enlace vinílico de la porción de bloques de butadieno de 67,2%, un peso molecular promedio en peso de 182.000 y una distribución de peso molecular de 1,10.

Ejemplo comparativo 3

30 Se preparó un copolímero de bloques de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de NaOAm se cambió a 0,12 mol.

Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1. En GPC, el copolímero mostró un pico en una región de alto peso molecular y tenía una ancha distribución de peso molecular.

Ejemplo comparativo 4

35 Se preparó un copolímero de bloques de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que la cantidad de NaOAm se cambió a 0,50 mol.

Los resultados del análisis del copolímero obtenido se muestran en la Tabla 1. En la medida de GPC, el copolímero mostró un pico más grande en una región de alto peso molecular que en el Ejemplo comparativo 3 y tenía una más ancha distribución de peso molecular

Tabla 1

	Condiciones de polimerización			Resultados analíticos		Resultados del análisis del copolímero				
	Catalizador de Li (phm)	Amina (mol/Li)	NaOR (relación molar*)	Conversión (%)		Cantidad de estireno en peso (%)	Contenido de enlace vinílico*** (%)	GPC		Mw/Min
				Monómero	Después de 10 minutos **			Mn (diez miles)	Mw (diez miles)	
Ejemplo 1	Bu-Li 0,06	TMEDA 1,8	NaOAm 0,055	Estireno de la 1ª etapa	100	14,0	76,8	18,8	17,8	1,06
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					
Ejemplo 2	Bu-Li 0,06	TMEDA 2,0	NaOAm 0,04	Estireno de la 1ª etapa	100	13,8	76,6	18,6	17,4	1,07
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					
Ejemplo 3	Bu-Li 0,06	TMEDA 1,8	NaOBU 0,055	Estireno de la 1ª etapa	100	13,8	77,0	18,3	17,2	1,06
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					
Ejemplo 4	Bu-Li 0,09	TMEDA 1,8	NaOAm 0,05	Estireno de la 1ª etapa	100	14,0	76,4	12,6	12,0	1,05
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					

Ejemplo 5	Bu-Li 0,088	TMEDA 1,8	NaOAm 0,055	Estireno de la 1ª etapa	100	45,2	74,3	9,5	9,2	1,03
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					
Ejemplo comparativo 1	Bu-Li 0,06	TMEDA 1,8	0	Estireno de la 1ª etapa	75	12,6	66,4	16,2	13,8	1,17
				Butadieno de la 2ª etapa	97					
				Estireno de la 3ª etapa	72					
Ejemplo comparativo 3	Bu-Li 0,06	TMEDA 1,8	NaOAm 0,12	Estireno de la 1ª etapa	100	13,8	77,5	19,6	15,9	1,23
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					
Ejemplo comparativo 4	Bu-Li 0,06	TMEDA 1,8	NaOAm 0,50	Estireno de la 1ª etapa	100	13,8	77,8	21,3	15,7	1,36
				Butadieno de la 2ª etapa	100					
				Estireno de la 3ª etapa	100					

*Relación molar a amina. **Tiempo después de la terminación de la alimentación de monómero. ***Porción de dieno

Aplicabilidad industrial

5 Según el procedimiento de producción de la presente invención, se hace posible obtener con alta productividad un copolímero de bloques que tenga una porción de bloques de dieno conjugado con un alto contenido de enlace vinílico y una porción de bloques de vinilo aromático con una estrecha distribución de peso molecular y que exhiba una estrecha distribución de peso molecular y alta resistencia.

El copolímero de bloques y su producto hidrogenado, obtenido según la presente invención, se puede usar no solo como sustituto para una resina blanda de cloruro de vinilo sino también en varias aplicaciones tales como materiales de envase, piezas de automóviles, y dispositivos médicos. Por lo tanto, la presente invención por la que el copolímero se puede producir fácilmente es muy útil.

10

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques obtenible copolimerizando en bloques un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático por el uso de un iniciador de litio en coexistencia con las sustancias (1) y (2):
- (1) un compuesto de amina terciaria; y
- 5 (2) alcóxido de sodio;
- en el que la copolimerización es una copolimerización discontinua, y
- en el que (2)/(1) (una relación molar) = de 0,01 o más a menos de 0,1;
- comprendiendo dicho copolímero de bloques un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático, o uno de sus productos hidrogenados, en el que un contenido de enlace vinílico derivado del monómero de dieno conjugado es 50% o más, un contenido de monómero de vinilo aromático en el copolímero de bloques es 30% en peso o más, y una distribución de peso molecular, definida como una relación de un peso molecular promedio en peso a un peso molecular promedio en número de un solo pico como se mide por cromatografía de permeación de gel (GPC), es 1,3 o menos.
- 10
2. Un copolímero de bloques según la reivindicación 1, en el que el monómero de dieno conjugado se escoge de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.
- 15
3. Un copolímero de bloques según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el monómero de vinilo aromático se escoge de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietyl-p-aminoetilestireno.
- 20
4. Un copolímero de bloques según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero de bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000.