

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 165**

(51) Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01) **C08F 4/64** (2006.01)
C08F 236/20 (2006.01) **C08F 214/00** (2006.01)
C08F 216/02 (2006.01) **C08F 230/08** (2006.01)
C08F 226/00 (2006.01) **C08F 257/02** (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) **C08L 53/00** (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) **C08F 290/04** (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) **C08F 293/00** (2006.01)
C08G 61/04 (2006.01) **C08G 61/08** (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01) **C08F 8/08** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08750145 .8**(96) Fecha de presentación : **07.05.2008**(97) Número de publicación de la solicitud: **2152770**(97) Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**(54) Título: **Poliestireno isotáctico con grupos reactivos.**(30) Prioridad: **23.05.2007 EP 07108764**(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.02.2011(72) Inventor/es: **Steininger, Helmut;**
Gall, Barbara;
Knoll, Konrad;
Mulhaupt, Rolf;
Pelascini, Frederic y
Pfahler, Axel(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.02.2011(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

POLIESTIRENO ISOTÁCTICO CON GRUPOS REACTIVOS**DESCRIPCIÓN**

La presente invención se refiere a un proceso para preparar poliestireno isotáctico funcionalizado, 5 poliestireno isotáctico funcionalizado que puede prepararse por el proceso de la invención, el uso del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención en calidad de macromonómero, un proceso para preparar un macroiniciador, un macroiniciador que puede prepararse mediante el proceso nombrado previamente, el uso del macroiniciador para polimerización por radicales libres controlada, el uso del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención como macromonómero, preferiblemente en 10 copolimerización con olefinas, ROMP con cicloolefinas o para acoplamiento con segmentos de silicona, un proceso para epoxidar el poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención, poliestireno isotáctico epoxidado preparado según el proceso nombrado previamente así como un proceso para preparar elastómeros termoplásticos blandos (TPE, por sus siglas en inglés) mediante 15 polimerización de metátesis del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención con polímeros adecuados que tienen enlaces dobles terminales y elastómeros termoplásticos blandos que pueden prepararse mediante el proceso de la invención.

Existe un gran interés en polímeros funcionalizados estructuralmente definidos que pueden usarse, por ejemplo, como macroiniciadores o macromonómeros para producir materiales novedosos.

En el estado de la técnica se conocen macroiniciadores y macromonómeros a base de poliestireno. La 20 síntesis de macromonómeros requiere regularmente un proceso de etapas múltiples, por ejemplo polimerización aniónica de estireno y terminación de cadena con reactivos funcionalizadores. La mayor cantidad de polímeros de estireno producidos es atáctica.

En Lutz et al., Macromol. Rapid Commun. 2004, 25, 1010 a 1014 se divulga la homopolimerización 25 de macromonómeros de ω -estiril-poliestireno en presencia de catalizadores de titanoceno. Los macromonómeros se producen por polimerización aniónica de estireno y terminación de cadena.

En Lutz et al., Macromol. Symp. 2004, 213, 253 a 263 se divulga la homo- y copolimerización de grupos terminales de macromonómeros funcionalizados de poliestireno, en cuyo caso se obtienen polímeros del tipo de peine. También en este caso se producen los macromonómeros mediante polimerización aniónica y finalización de cadena con reactivos funcionalizadores adecuados.

30 Sin embargo, la polimerización aniónica de estireno no es adecuada para la producción de poliestireno altamente isotáctico (véase Cazzaniga et al. Macromolecules 1989, 22, 4125 a 4128, Makino et al. Macromolecules 1999, 32, 5712 a 5714).

La preparación de poliestireno isotáctico es posible, por ejemplo, sobre catalizadores a base de Nd 35 (Liu et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1998, 36, 1773 a 1778). Además, es posible una polimerización isoespecífica de estireno con catalizadores ansa-circonoceno (Arai et al. Olefin Polymerisation, 2000, Vol. 749) y con complejos de níquel (Ascenso et al., Makromolecules 1996, 29, 4172 a 4179, Crossetti et al., Macromol. Rapid Commun. 1997, 18, 801, Po et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1998, 36, 2119 a 2126). Estos enfoques están limitados por la estereoregularidad incompleta de los productos y por los bajos pesos moleculares en el caso de catalizadores de níquel.

40 Otro proceso para preparar poliestirenos isotácticos se divulga en Proto, Mühlhaupt, Okuda et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4964 a 4965. Allí se divulga la producción de poliestireno isotáctico por medio de catalizadores de bis(fenolato) de metal del grupo IV C₂-simétricos.

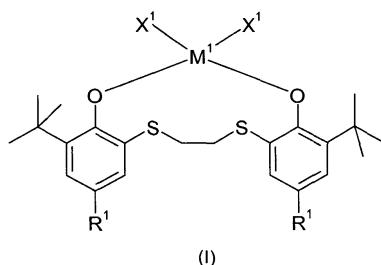
El poliestireno isotáctico obtenido hasta ahora no tiene importancia comercial debido a su cristalinidad fuertemente inhibida por la cinética, a pesar de que su punto de fusión de cerca de 220°C

lo hace un material industrial interesante o un material de partida interesante para producir materiales novedosos.

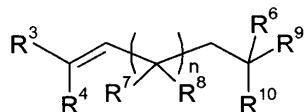
En la disertación de H. Ebeling "Katalytische Styrol-Homo- und Copolymerisation und neue Cycloolefinpolymere auf der Basis von 1,3-Cyclohexadien" (Homo- y co-polimerización catalítica de

- 5 estireno a base de 1,3-ciclohexadieno), Freiburg i. Br. 2004, se investiga la regulación del peso molecular en la preparación de iPS mediante polimerización catalítica de estireno en presencia de 1-hexeno. Además, se describen copolímeros de 1,3-ciclohexadieno con estireno. La preparación de iPS funcionalizado que puede servir como macroinicializador, macromonómero o reactivo de acoplamiento no se divulga en la disertación.
- 10 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es suministrar poliestireno altamente isotáctico que pueda servir como macroiniciador, macromonómero o reactivo de acoplamiento para la preparación de materiales novedosos mediante funcionalización adicional o reacción adicional. Para hacer posible una funcionalización adicional o reacción adicional el poliestireno altamente isotáctico debe tener grupos funcionales.
- 15 De esta manera, con la presente invención deben suministrarse polímeros estereoregulares de estireno que son adecuados como macromonómeros, macroiniciadores o reactivos de acoplamiento para el control de arquitecturas moleculares. Estos pueden emplearse para la preparación de copolímeros novedosos (por ejemplo copolímeros en bloques o de injerto) y materiales novedoso de poliestireno isotáctico.
- 20 Este objeto se logra mediante un proceso para la producción de poliestireno isotáctico funcionalizado que comprende el paso:
- (i) polimerización catalítica de estireno en presencia de al menos un catalizador metaloorgánico isoselectivo y al menos una olefina de C₅-C₃₀, la cual presente otra función además del enlace doble.
- Se ha encontrado que la incorporación de las olefinas de C₅-C₃₀ que presentan otra función además del
- 25 enlace doble se efectúa esencialmente en los extremos de cadenas del poliestireno. En general se incorpora máximo el 15% molar, preferible máximo el 10 % molar, particularmente preferible máximo el 5 % molar de las olefinas a la cadena de poliestireno. Las olefinas de C₅-C₃₀ empleadas en el método de la invención sirven simultáneamente para la funcionalización así como para el control del peso molecular por lo cual representa un reactivo efectivo para transferencia de cadena.
- 30 La funcionalización adicional de la olefina de C₅-C₃₀ es, por ejemplo, un enlace doble más que en general no está conjugado con el enlace doble ya presente en la olefina de C₅-C₃₀. Además, la función adicional puede ser un grupo OH, un grupo amino, halógeno, un grupo alquilsililo. Por lo general, estos grupos funcionales no se encuentran dispuestos en la posición de vinilo con respecto al enlace doble ya presente. Preferiblemente, el enlace doble ya presente en la olefina de C₅-C₃₀ está ubicado en
- 35 un extremo de la cadena de la olefina (en α-posición) y los otros grupos funcionales están en el otro extremo de cadena de la olefina (en w-posición).
- En lo sucesivo por la expresión "olefina de C₅-C₃₀" debe entenderse una olefina de C₅-C₃₀, que además del enlace doble ya presente presenta otra función, en cuyo caso ya se han nombrado previamente las funciones preferidas.
- 40 En el proceso de la invención la concentración de estireno es en general de 0,1 a 8 mol/l, preferida 0,5 a 5 mol/l, particularmente preferida 1,0 a 2,5 mol/l. La concentración de la olefina de C₅-C₃₀ empleada según la invención depende de la masa molar deseada y puede determinarse sin problema por parte de la persona técnica en la materia.

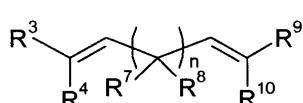
- El peso molecular de los poliestirenos isotácticos funcionalizados, preparados según la invención, depende de la proporción de concentración entre la concentración de la olefina de C₅-C₃₀ empleada y la concentración de estireno. Cuanto mayor sea la proporción c(olefina)/c(estireno), tanto más bajo será el peso molecular. Además, se ha encontrado que son bajos los efectos de la proporción de concentración entre olefina de C₅-C₃₀ y estireno sobre la distribución del peso molecular del poliestireno isotáctico funcionalizado.
- Como catalizador en la polimerización catalítica de estireno es adecuado fundamentalmente cada uno de los catalizadores organometálicos isoselectivos. Tales catalizadores organometálicos isoselectivos habitualmente son catalizadores que presentan una simetría C₂.
- En el proceso de la invención se prefiere usar un catalizador bisfenolato de metal del grupo IV C₂-simétrico. De manera particularmente preferible los catalizadores empleados en el proceso de la invención tienen la fórmula general I:



- donde M¹, R¹, X¹ significan en el fórmula I:
- M¹ Ti, Zr, Hf, preferido Ti;
- R¹ Alquilo de C₁-C₆, alquilo(de C₁-C₆)-O, preferible alquilo de C₁-C₆, alquilo(de C₁-C₄)-O, particularmente preferible metilo, t-butilo, O-metilo, muy particularmente preferible t-butilo;
- X¹ Halógeno, alquilo(de C₁-C₄)-O, aralquilo, preferible F, Cl, O(iPr)₂, CH₂Ph, particularmente preferible Cl.
- En el proceso de polimerización de la invención se prefiere usar un catalizador de la fórmula I. Muy particularmente se prefiere un catalizador de la fórmula I donde M¹ significa Ti, X¹ significa Cl y R¹ significa metilo o t-butilo.
- El catalizador de la fórmula I y su método de preparación se divulga, por ejemplo, en Proto, Mülhaupt, Okuda et al. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4964 a 4965 y en las referencias allí mencionadas.
- La concentración del catalizador empleado en el proceso de la invención es en general de 10 a 200 μmol/l, preferible 20 a 100 μmol/l, particularmente preferible 30 a 80 μmol/l
- En general, el proceso de polimerización se realiza en un solvente. Solventes adecuados son hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, o hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, diclorometano. El proceso de polimerización de la invención se realiza preferiblemente en tolueno como solvente. Básicamente también es posible realizar la polimerización en estireno sin adicionar otro solvente.
- La temperatura de reacción en el proceso de la invención es en general de 20 a 80 °C, preferible 20 a 60 °C.
- La olefina de C₅-C₃₀ empleada en el proceso de la invención, que además del enlace doble tiene otra función, tiene preferiblemente la fórmula general IIIa o IIIb:



(IIIa)



(IIIb)

donde:

R³, R⁴, R¹⁰, R⁷, R⁸, R⁹ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H, alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible H;

- 5 R⁶ significa OH, amino, halógeno o alquilsililo, preferible OH, halógeno o alquilsililo
n significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8.

Grupos amino adecuados son grupos NR'R'', donde R' y R'', independientemente uno de otro, significan H o alquilo de C₁-C₆.

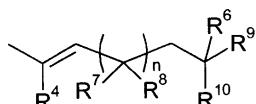
Grupos halógeno adecuados son F, Cl, Br, I, preferible Cl o Br.

- 10 Grupos alquilsililo adecuados son grupos SiR''R'''R''''', donde R'', R''' y R'''''', independientemente uno de otro, significan alquilo de C₁-C₆.

En la olefina de C₅-C₃₀ con al menos un enlace doble no conjugado terminal, de las fórmulas IIIa o IIIb, muy particularmente se prefieren los residuos R³, R⁴, R¹⁰, R⁷, R⁸ y R⁹ iguales a H y n igual a 4 hasta 8, muy particularmente se prefiere que R⁶ en la 1-olefina de la fórmula IIIa sea igual a OH.

- 15 De esta manera en una forma de realización del proceso de la invención se emplean 1-olefinas con 5 a 30 átomos de carbono que están sustituidos con un grupo OH, un grupo amino, un halógeno o un grupo alquilsililo.

En tal caso se obtienen poliestirenos isotácticos funcionalizados que tienen al menos un grupo IVa en un extremo de la cadena:

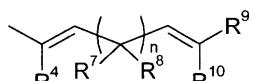


(IVa)

20

1-Olefinas preferidas son 1-olefinas con 8 a 12 átomos de carbono, por ejemplo dec-1-en-10-ol, 10-bromo-dec-1-eno, 10-cloror-dec-1-eno, undec-1-en-11-ol, 11-bromo-undec-1-eno, 11-cloro-undec-1-eno o 11-alquilsilil-undec-1-eno.

- En otra forma de realización del proceso de la invención se emplean dienos de C₅-C₃₀ con enlaces dobles no conjugados. En tal caso se obtiene poliestireno isotáctico que tiene un grupo vinilo en al menos un extremo de cadena (poliestireno isotáctico terminado en vinilo). Preferiblemente el poliestireno funcionalizado tiene en esta forma de realización un grupo IVb en al menos un extremo de cadena:



(IVb)

30

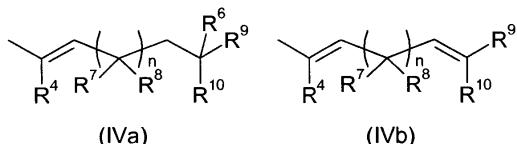
Dienos de C₅-C₃₀ preferidos con enlaces dobles no conjugados son dienos con 8 a 12 átomos, por ejemplo 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno y 1,11-dodecadieno.

El proceso de polimerización de la invención descrito previamente que comprende el paso (i) se caracteriza porque con ayuda del proceso de la invención pueden volverse accesibles

macromonómeros, macroiniciadores, copolímeros de bloques y de injerto, así como hidruros inorgánicos/orgánicos con segmentos de poliestireno estereoregulares, distribuidos estrechamente.

De esta manera, con ayuda del proceso de la invención son accesibles poliestirenos isotácticos funcionalizados novedosos.

- 5 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es poliestireno isotáctico funcionalizado que se



donde R³, R⁴, R⁵, R¹⁰, R⁷, R⁸ significan, independientemente uno de otro H, alquilo de C₁-C₆, preferible H; alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible H;

- 10 R⁶ significa OH, amino, halógeno o alilsililo, preferible OH, halógeno o alquilsililo;

n significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8;

el cual puede prepararse según el proceso de la invención.

Los residuos preferidos R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ y los índice n preferidos corresponden a los residuos e índices nombrados previamente respecto de los compuestos de las fórmulas IIIa y IIIb.

- 15 Se prefiere un extremo de cadena del poliestireno isotáctico funcionalizado con un grupo IVa o IVb.

De esta manera, en una forma de realización, la presente invención se refiere a poliestireno isotáctico funcionalizado que puede prepararse mediante reacción con 1-olefinas funcionalizadas con 5 a 30 étenos de carbono, esterificando el compuesto IV con el monómero en el transcurso de la reacción.

Grupos IVa muy particularmente preferidos se derivan de 1-olefinas funcionalizadas muy particularmente preferidas, por ejemplo dec-1-en-10-ol, 10-bromo-dec-1-eno, 10-cloro-dec-1-eno, 10-alquilsilil-dec-1-eno, un-dec-1-en-11-ol, 11-bromo-undec-1-eno, 11-cloro-undec-1-eno o 11-alquilsililundec-1-eno.

En otra forma de realización la presente invención se refiere a poliestireno isotáctico funcionalizado que puede prepararse por reacción con dienos de C₅-C₃₀ que tienen otro enlace doble no conjugado y está funcionalizado con un grupo IVb en al menos un extremo de cadena. Grupos IVb muy particularmente preferidos se derivan de dienos muy particularmente preferidos como 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno o 1,11-dodecadieno.

El poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención es adecuado mediante la presencia de al menos una función para seguir funcionalizándose con ayuda de reacciones polímero-análogas y para

- 30 servir como macromonomeros, macroiniciadores o como reactivos de acoplamiento en otras reacciones de polimerización. De esta manera son accesible polímeros novedosos como copolímeros en bloque estereoregulares, copolímeros con poliestirenos estereoregulares ubicados lateralmente y

copolímeros en bloques que se producen por medio de reacción de acoplamiento, por ejemplo copolímeros en bloques con segmentos de silicona. En tal caso la propiedad del poliestireno isotáctico de que su cristalización es fuertemente inhibida por la cinética que en el estado de la técnica hasta ahora se considera como una desventaja, representa una ventaja porque la reacción adicional del poliestireno isotáctico funcionalizado se facilita debido a su mejor solubilidad en comparación con el poliestireno sindiotáctico, por ejemplo (mientras no se produzca un cristalización del poliestireno isotáctico).

El poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención tiene preferiblemente una isoespecificidad de $\geq 94\%$, preferible $\geq 96\%$, particularmente preferible $\geq 98\%$. La determinación de la isoespecificidad se efectúa por medio de RMN ^{13}C según métodos conocidos para la persona técnica en la materia.

El poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención tiene en general una distribución de peso molecular M_w/M_n de $\leq 3,1$, preferible $\leq 2,5$, particularmente preferible $\leq 2,0$, muy particularmente preferible $\leq 1,8$.

El peso molecular de los poliestirenos isotácticos funcionalizados de la invención (peso molecular promedio numérico, M_n) depende del propósito deseado de aplicación y alcanza en general 2000 a 900000 g/mol.

10 M_w/M_n y M_n se determinan por medio de mediciones de GPC (cromatografía de permeación en gel) en cloroformo o triclorobenceno.

Mediante los poliestirenos isotácticos funcionalizados de la invención se proporcionan, o bien se hacen accesibles, macromonómeros, macroiniciadores, reactivos de acoplamiento, así como copolímeros en bloques y de injerto – al seguir reaccionando los poliestirenos isotácticos funcionalizados – e híbridos inorgánicos/orgánicos con segmentos de poliestireno estereoregulares, estrechamente distribuidos.

15 Otro objeto de la presente invención es el uso del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención como macromonómero. Además, son posibles otras funciones, por ejemplo al menos un enlace doble del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención de modo que pueda usarse, por ejemplo, como macroiniciador después de halogenación polímero-análoga.

20 En lo sucesivo, a manera de ejemplo se nombran otras funciones preferidas del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención. La persona técnica en la materia conoce que las siguientes otras funciones representan solamente una selección de otras numerosas funciones. Básicamente, los poliestirenos isotácticos funcionalizados de la invención pueden funcionalizarse con ayuda de todos 25 los métodos conocidos por la persona técnica en la materia. Siguiendo con la funcionalización son accesibles (co)polímeros novedosos, en particular copolímeros en bloques, los cuales pueden emplearse para la producción de materiales novedosos, por ejemplo.

a) Halogenación polímero- análoga

30 Otra funcionalización posible es la halogenación polímero-análoga del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención. El poliestireno de la invención que se funcionaliza con un grupo IVa o con un grupo IVb en al menos un extremo de la cadena, fundamentalmente puede seguir funcionalizándose. Una funcionalización más del poliestireno de la invención se efectúa preferiblemente con un grupo IVa en al menos un extremo de la cadena. Particularmente se prefiere que en este caso R^6 en el grupo IVa no sea un grupo OH.

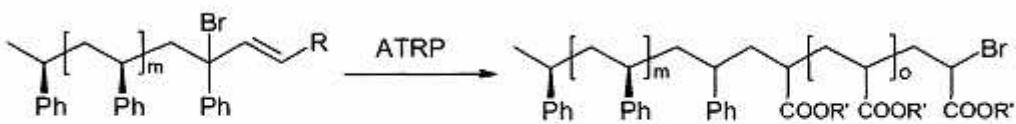
35 De esta manera, otro objeto de la presente invención es un proceso para la producción de un macroiniciador mediante halogenación polímero-análoga del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención.

Además, la presente invención se refiere a un macroiniciador que puede prepararse de acuerdo con el 40 proceso de halogenación según la invención, nombrado previamente, y al uso del macroiniciador de la invención como macroiniciador para la polimerización radical controlada (ATRP).

Las halogenaciones polímero-análogas, las condiciones de reacción adecuadas y los agentes de halogenación son conocidos para la persona técnica en la materia.

Según la invención se prefiere realizar una bromación polímero-análoga. Para la persona técnica en la materia son conocidos los agentes adecuados de bromación y las condiciones de reacción. A manera

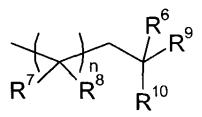
de ejemplo la bromación puede efectuarse con N-bromo-succinimida como agente de bromación en presencia de un iniciador radical, por ejemplo AIBN, en condiciones de reacción conocidas para la persona técnica en la materia. Después de elaborar la mezcla de reacción de acuerdo con métodos conocidos por la persona técnica en la materia se obtiene un derivado bromado del poliestireno de la invención que es adecuado como macroiniciador, por ejemplo, en la polimerización radical controlada (ATRP). Copolímeros adecuados para la ATRP son, por ejemplo, acrilatos como t-butilacrilato, metacrilatos, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, acrilnitrilo, dienos como butadieno y otros monómeros empleados habitualmente en la polimerización radical. Las condiciones de reacción de la ATRP son conocidas para la persona técnica en la materia. Usando el derivado halogenado, mediante la ATRP se vuelven accesibles copolímeros en bloque estereoregulares novedosos, por ejemplo, tal como a manera de ejemplo se representa en el siguiente esquema 1:



Esquema 1

En el esquema 1 los índices y los residuos tienen los siguientes significados:

R es



15

En cuyo caso los residuos y los índices R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y n tienen los significados nombrados respecto del grupo IVa:

R' es t-butilo o H;

m es el número de las unidades de repetición a base de monómeros de estireno;

20

o es el número de unidades de repetición a base de monómeros de acrilato de t-butilo- o ácido acrílico.
b) Uso como macromonómeros – homopolimerización o copolimerización con olefinas.

25

El poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención, en otra forma de realización de la presente invención, puede emplearse como macromonómero, por lo cual también se hacen accesibles (co)policímeros novedosos. Se prefiere emplear un poliestireno isotáctico de la invención como macromonómero que esté funcionalizado con un grupo IVb al menos en un extremo de la cadena, es decir que el poliestireno isotáctico de la invención empleado como macromonómero preferiblemente esté terminado con vinilo.

30

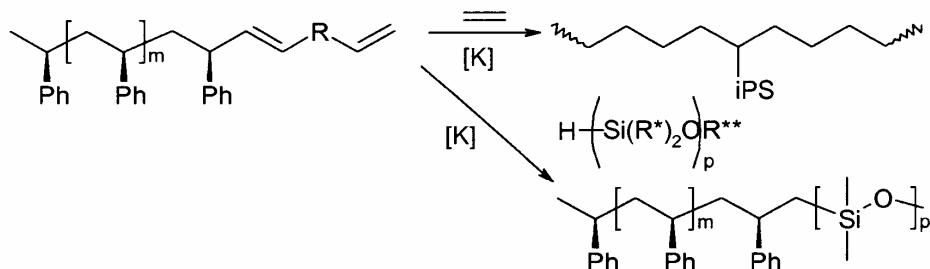
Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención, que tiene un grupo IVb en al menos un extremo de cadena, en calidad de macromonómeros terminados con vinilo preferiblemente en la co-polymerización con olefinas.

Un ejemplo de la aplicación de los poliestirenos isotácticos terminados con vinilo, de acuerdo con la invención, como macromonómeros es la homopolimerización de los macromonómeros o la copolymerización con olefinas para la producción de poliolefinas novedosas con poliestirenos estereoregulares ubicados en los lados. 1-Olefinas adecuadas son, por ejemplo, eteno, propeno u otras

1-olefinas como 1-hexeno o estireno. Las condiciones adecuadas de reacción y los catalizadores para la copolimerización son conocidos para la persona técnica en la materia.

c) Reacciones de acoplamiento

- Además, los poliestirenos isotácticos terminados con vinilo, de acuerdo con la invención, pueden emplearse en reacciones de acoplamiento. Reacciones de acoplamiento adecuadas son, por ejemplo, reacciones de acoplamiento con grupos SiH. Los reactantes y las condiciones de reacción para tales reacciones de acoplamiento son conocidos para la persona técnica en la materia. Mediante la reacción de acoplamiento del macromonómero de la invención (que se emplea aquí para el acoplamiento) con grupos SiH pueden lograrse, por ejemplo, copolímeros de di- y tribloques con segmentos de silicio.
- 10 En el siguiente esquema 2 se muestran ejemplos en los que el poliestireno terminado con vinilo de la invención se emplea como macromonómero para la copolimerización con olefinas o en reacciones de acoplamiento con siliconas:



Esquema 2

En el esquema 2 se aplican los siguientes significados:

- 15 [K] es catalizador; los catalizadores adecuados son conocidos para la persona técnica en la materia;
m es el número de las unidades de repetición a base de monómeros de estireno;
R es



- en cuyo caso los residuos y los índices R^7 y R^8 y n tienen los significados nombrados respecto del grupo IVb;

20 $\text{R}^*, \text{R}^{**}$ son alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$

p es en general 5 a 400.

d) Epoxidación

- El (los) enlace(s) doble(s) presente(s) en el poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención puede(n) epoxidarse según métodos conocidos para la persona técnica en la materia.

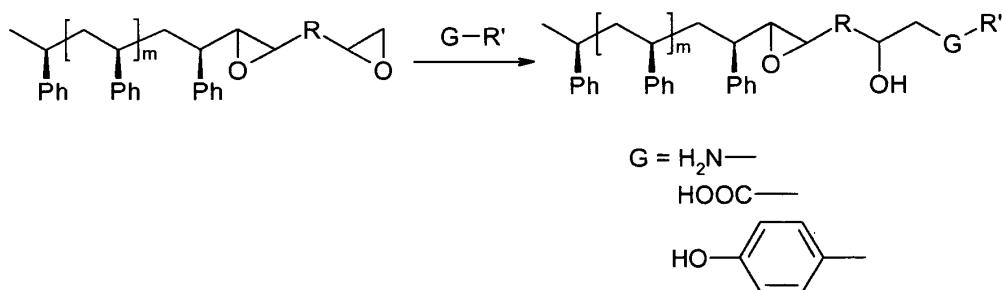
De esta manera, otro objeto de la presente invención es un método para la epoxidación del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención mediante reacción con un agente de epoxidación, así como un poliestireno isotáctico epoxidado que puede prepararse de acuerdo con el proceso de la invención.

- Agentes de epoxidación adecuados son conocidos para la persona técnica en la materia. Ejemplos de agentes de epoxidación adecuados son, H_2O_2 , perácidos y otros.

Mediante epoxidación del (los) enlace(s) doble(s) éstos se vuelven accesibles para el acoplamiento con nucleófilos, tales como por ejemplo aminas, carboxilatos o fenolatos. De esta manera pueden lograrse numerosos copolímeros en bloques, nuevos, estereoregulares.

Preferiblemente se epoxida un poliestireno isotáctico, terminado con vinilo, de la invención, es decir un poliestireno isotáctico según la invención que tiene un grupo IVb en al menos un extremo de la cadena.

- En el siguiente esquema 3 a manera de ejemplo se representan un poliestireno epoxidado de la invención y un acoplamiento siguiente con nucleófilos:



En el esquema 3

m significa el número de las unidades de repetición a base de monómeros de estireno;

R es



10

en cuyo caso los residuos y los índices R^7 y R^8 y n tienen los significados nombrados respecto del grupo IVb;

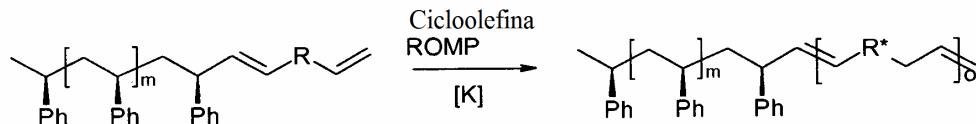
R' es una unidad funcional polar, por ejemplo poliamida, PET, PEO, PPO o poliéster.

e) Aplicación en la ROMP y en la ADMET – Producción de elastómeros termoplásticos blandos

15

Otro ejemplo del uso de los poliestirenos isotácticos es su aplicación en la ROMP de cicloolefinas. Cicloolefinas adecuadas son, por ejemplo, ciclooctadieno, norboneno, diciclopentadieno, así como otras cicloolefinas polimerizables mediante ROMP, conocidas para el versado en la materia (otras cicloolefinas adecuadas se nombran abajo). Las condiciones de reacción adecuadas y los catalizadores para la ROMP son conocidas para la persona versada en la materia. Mediante este método (ROMP, opcionalmente seguida de hidrogenación según métodos conocidos para la persona técnica en la materia) pueden lograrse copolímeros en bloque estereorregulares, tanto saturados como también insaturados.

En el siguiente esquema 4 se representa un ejemplo de una ROMP con cicloolefinas.

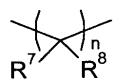


25

En el esquema 4 aplican los significados:

m es el número de las unidades de repetición a base de monómeros de estireno;

R es



En cuyo caso los residuos y los índices R⁷ y R⁸ y n tienen los significados nombrados respecto del grupo IVb;

[K] es un catalizador adecuado; los catalizadores adecuados son conocidos para la persona técnica en la materia (y se nombran abajo);

5 o es el número de las unidades de repetición a base de la cicloolefina empleada en la ROMP;

R* son grupos alquíleno presentes en la cicloolefina usada en la ROMP.

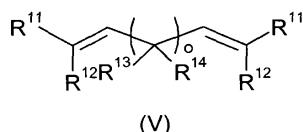
En otra forma preferida de realización el poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención se emplea en la polimerización de metátesis con polímeros que presentan enlaces dobles ubicados en los extremos. De esta manera es posible, por ejemplo, producir materiales novedosos, tales como

10 elastómeros termoplásticos blandos (TPE), los cuales tienen una alta estabilidad de forma al calor.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, un método para producir elastómeros termoplásticos blandos, el cual comprende el paso:

ii) Polimerización de metátesis del poliestireno isotáctico funcionalizado de la invención con compuestos de la fórmula general V:

15



donde:

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H, alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible R¹³ y R¹⁴ y al menos respectivamente un residuo

20 R¹¹ o R¹² significan H y respectivamente el otro residuo

R¹¹ o R¹² significa H o metilo, en especial muy particularmente se prefieren R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ igual a H;

o es 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8, muy particularmente preferible 6; en presencia de un catalizador de metátesis.

25 Se prefiere emplear compuestos de la fórmula V en el proceso de metátesis de la invención, donde R¹², R¹³, R¹⁴ son H;

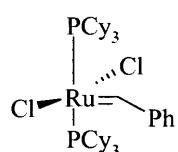
R¹¹ es H o metilo;

o significa 6.

Como catalizadores de de metátesis son adecuados todos los catalizadores de metátesis conocidos para

30 la persona técnica en la materia.

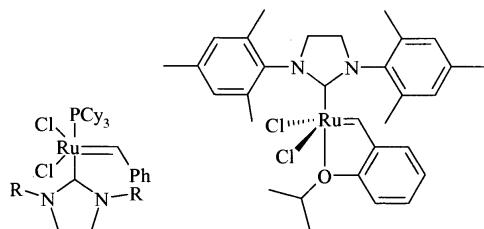
Catalizadores de metátesis preferidos empleados en el proceso de metátesis de la invención son los así llamados catalizadores de "Grubbs", los cuales son complejos de rutenio-carbeno. Tales catalizadores de "Grubbs" son conocidos para la persona técnica en la materia. Un catalizador de "Grubbs" tiene, por ejemplo, la siguiente fórmula:



35

Además del catalizador de rutenio-carbeno nombrado previamente la persona técnica en la materia conoce otros complejos de rutenio-carbeno como catalizadores, los cuales también pueden emplearse

- en el proceso de metátesis de la invención. Además de los complejos de rutenio-carbeno, que tienen ligandos de fosfano además de ligandos haluro y carbeno, pueden además emplearse catalizadores "Grubbs" de la segunda generación, tal como se divultan en R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol. 1, página 128, Wiley-VCH, 2003. Estos catalizadores "Grubbs" de la segunda generación son 5 catalizadores que tienen ligandos heterocílicos de carbeno además o en lugar de los ligandos de fosfano. Ejemplos de adecuados catalizadores "Grubbs" de la segunda generación se representan a continuación:

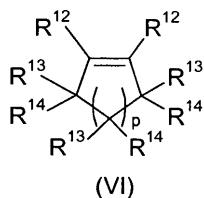


- 10 Estos complejos de rutenio –carbeno nombrados previamente representan solo ejemplo de catalizadores "Grubbs" adecuados. Otros catalizadores "Grubbs" son conocidos por la persona técnica en la materia.

Los compuestos de la fórmula general V pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos por la persona técnica en la materia. Un proceso adecuado para la producción de los compuestos de la fórmula general V es la polimerización de metátesis de monómeros adecuados de cadena abierta o 15 cíclicos.

Monómeros cíclicos adecuados pueden reaccionar en una polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en alemán) en los compuestos correspondientes de la fórmula general V, en cuyo caso se obtienen compuestos de la fórmula V, donde R¹¹ significa H.

Monómeros adecuados para la ROMP para producir los compuestos de la fórmula V tienen la fórmula 20 general VI:



en la cual:

R¹², R¹³, R¹⁴ tienen los significados ya previamente nombrados con respecto a la fórmula V;

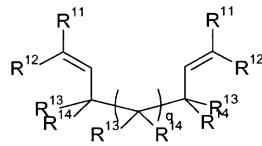
p significa 0 a 8, preferible 0 a 6, particularmente preferible 2 a 4, muy particularmente preferible 4.

25 Para producir compuestos de la fórmula general V, de manera muy particular se prefiere emplear en la ROMP un monómero de la fórmula VI en la que R¹², R¹³ y R¹⁴ significan H o metilo y p es 4.

Las condiciones de proceso adecuadas y los catalizadores para la realización de la ROMP son conocidos para la persona técnica en la materia. Habitualmente se usan los así llamados catalizadores "Grubbs", los cuales son complejos de Ru-carbeno. Los catalizadores empleados preferiblemente son

30 los catalizadores previamente nombrados respecto de la polimerización de metátesis del poliestireno isotáctico funcionalizado con los compuestos de la fórmula (IV) (paso ii)). Las condiciones de proceso adecuadas para realizar la ROMP son conocidas para la persona técnica en la materia.

Además, los compuestos de la fórmula V pueden obtenerse mediante polimerización acíclica de metátesis de dieno (ADMET, por sus siglas en el idioma original). Durante esta polimerización de metátesis se polimerizan dienos de cadena abierta con enlaces dobles olefínicos ubicados en los extremos. Dienos adecuados para ADMET tienen, por ejemplo, la fórmula general VII



(VII)

5

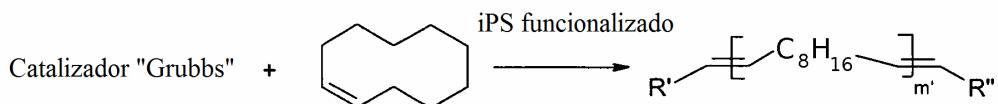
en la cual:

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ tienen los significados nombrados respecto de la fórmula IV;

q significa 0 a 8, preferible 0 a 6, particularmente preferible 2 a 4, muy particularmente preferible 4.

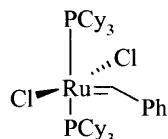
Las condiciones adecuadas de reacción y los catalizadores para realizar la ADMET son conocidos 10 para la persona técnica en la materia. Tal como en la ROMP, como catalizadores se emplean en general catalizadores "Grubbs". Catalizadores empleados de maenra preferida son los catalizadores ya nombrados previamente respecto de la polimerización de metátesis del poliestireno isotáctico funcionalizado con los compuestos de la fórmula (V) (paso ii)).

La producción de compuestos de la fórmula V adecuados para la polimerización de metátesis de la 15 invención se representa en el ejemplo de un compuesto de la fórmula V, empleado de manera preferida , en cuyo caso este ejemplo no debe ser limitante:



donde:

Catalizador "Grubbs" significa un complejo de rutenio-carbeno, por ejemplo



20

R', R'' significan H, Me o iPs funcionalizado, en cuyo caso al menos uno de los residuos R' o R'' es iPs;

m' significa 10 a 100

La cantidad del catalizador de metátesis depende de la masa molar deseada. Cuanto mayor sea la 25 cantidad de catalizador, fundamentalmente es menor la masa molar. En general, el catalizador de metátesis se emplea en el proceso según el paso (ii) en una cantidad de 10 µmol/l a 10 mmol/l.

La proporción molar entre poliestireno isotáctico funcionalizado y los compuestos de la fórmula V depende de cuales productos deben producirse con ayuda del proceso según el paso (ii). Si se produce 30 un copolímero tribloque que comprende entre dos segmentos del poliestireno isotáctico (A) un segmento que se basa en compuestos de la fórmula V (B) (copolímero tribloque ABA), la proporción

molar entre A y B alcanza en general 1 : 5 a 1 : 2000, preferible 1 : 10 a 1 : 1000, particularmente preferible 1 : 100 a 1 : 500.

La realización de la polimerización de metátesis en el paso (ii) se efectúa de manera correspondiente a métodos de polimerización conocidos para la persona técnica en la materia. La realización exacta

- 5 depende del producto deseado. La producción de un copolímero tribloque ABA se efectúa preferiblemente en las siguientes condiciones de reacción:

Como solvente se emplean preferiblemente hidrocarburos aromáticos como tolueno o hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno.

- 10 La temperatura de reacción es en general de 20 a 80 °C, preferible 20 a 60 °C, particularmente preferible 30 a 50 °C.

La duración de la reacción es en general de 0,5 a 100 horas, preferible 1 hora a 48 hora, particularmente preferible 2 horas a 30 horas. Para la persona técnica en la materia es conocido que también son adecuadas duraciones de reacción más cortas o más largas que las nombradas previamente, en cuyo caso opcionalmente se obtienen menos conversión o una mayor cantidad de

- 15 productos secundarios.

El procesamiento de la mezcla de reacción se efectúa según procesos conocidos para la persona técnica en la materia, en general por desactivación, por ejemplo con éter de etilovinilo, precipitación y filtración.

- 20 El producto de reacción obtenido en la polimerización de metátesis (paso (ii)) es un copolímero de bloque que tiene segmentos de poliestireno isotáctico estereoregular estrechamente distribuido así como segmentos que se basan en los compuestos de la fórmula general V (segmentos de tipo caucho). En una forma de realización, después de la polimerización de metátesis se lleva a cabo una hidrogenación parcial del copolímero de bloque obtenido. Condiciones adecuadas de reacción son conocidas para la persona técnica en la materia.

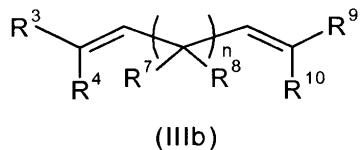
- 25 Como ya se ha mencionado previamente pueden alcanzarse básicamente cualesquiera copolímeros de bloques con ayuda del proceso de la invención. Se prefiere producir un copolímero tribloque que tiene un segmento basado en los compuestos de la fórmula V(B) entre dos segmentos de poliestireno (A) isotáctico, estereoregular, estrechamente distribuido, es decir un copolímero tribloque de la estructura ABA. Este copolímero tribloque se caracteriza porque es elastomérico, termoplástico, blando, con una
- 30 alta estabilidad de forma al calor (TPE, por sus siglas en inglés). Se trata de un material que combina las propiedades de polímeros termoplásticos con aquellas de la goma.

- 35 Puesto que la cristalización de poliestireno isotáctico está inhibida cinéticamente, a la polimerización de metátesis descrita en el paso (ii) a continuación a continuación sigue en general un paso de cristalización, en el cual se cristaliza el copolímero en bloques deseado. Este paso de cristalización se realiza en general por adición de un agente de nucleación a la mezcla de reacción obtenida en el paso (ii). Agentes de nucleación adecuados son los agentes de nucleación empleados habitualmente para la cristalización de poliestireno isotáctico. Se prefiere emplear como agente de nucleación poliestireno sindiotáctico (sPS), en cuyo caso también son adecuados otros agentes de nucleación descritos en la literatura.

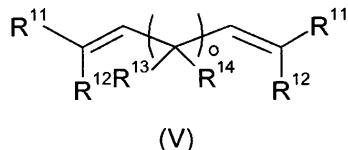
- 40 En general el agente de nucleación se adiciona a la mezcla de reacción obtenida en el paso (ii) en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, preferible 0,1 a 5 % en peso, respecto de la cantidad empleada del poliestireno isotáctico.

Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de elastómeros termoplásticos blandos (TPE), que comprenden los pasos:

(i) Polimerización catalítica de estireno en presencia de al menos un catalizador organometálico isoselectivo y al menos un dieno con enlaces dobles no conjugados, ubicados en los extremos, de la fórmula general IIIb,



- 5 en cuyo caso se obtiene poliestireno isotáctico funcionalizado que tiene un enlace doble olefínico en al menos un extremo de la cadena;
- (ii) polimerización de metátesis del poliestirenoisotáctico funcionalizado obtenido en el paso (i) con compuestos de la fórmula general V



- 10 donde:
 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} significan H, alquilo de (C_1-C_6), preferible H, alquilo de C_1-C_4 , particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible R^{12} , R^{13} y R^{14} significan H y R^{11} significa H o metilo;
o significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8;
- 15 en presencia de un catalizador de metátesis;
- (iii) Cristalización del producto de reacción obtenido en el paso (ii) por adición de un agente de nucleación, preferible por adición de poliestireno sindiotáctico (sPS).
Con ayuda del proceso de la invención pueden lograrse materiales novedosos que combinan las propiedades de polímeros termoplásticos con aquellas de la goma. Por lo tanto, otro objeto de la 20 presente invención son los elastómeros termoplásticos que pueden producirse según el proceso de la invención que comprende los pasos (i), (ii) y (iii).
- Las condiciones individuales de proceso y los reactantes preferidos en los pasos (i), (ii) y (iii) habían sido nombrados previamente.

Los siguientes ejemplo ilustran la invención de manera adicional.

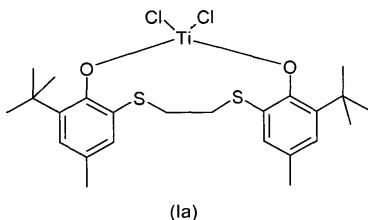
25 Ejemplos

Representación de poliestireno isotáctico terminado con 1,9-decadienilo

En un matraz Schlenk de 250 mL se pusieron 60 mL de tolueno y 23 mL de 1,9-decadieno. Después se adicionó MAO (10 % en peso en tolueno) ($Al:Ti = 1500$) y se revolvió por 5 min a temperatura ambiente (TA). Luego se adicionaron 23 mL de estireno y la mezcla de reacción se calentó a 40 °C. A 30 continuación se disolvieron 4,02 mg del catalizador de la fórmula Ia ($62,5 \mu\text{mol/L}$) en 8 mL de tolueno y se inició la polimerización por adición de la solución de catalizador. Se polimerizó 1 h a 40°C. La reacción se interrumpió por precipitación en MeOH/HCl. El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó a alto vacío a 60 °C por una noche. Se obtuvieron 10,3 g de poliestireno isotáctico terminado con 1,9-decadienilo.

35 $M_n = 1900 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1,3$

Catalizador:



Espectro ^1H NMR de poliestireno isotáctico terminado con 1,9-decadienilo:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,25\text{-}6,50$ (m, br, H ar.), 5,80 (m, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,12 (m, - $\text{CH}=\text{CH}-$), 4,97 (dd, - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,48-1,95 (m, br, CH backbone (esqueleto)), 1,95-0,65 (m, br, CH_2 backbone (esqueleto), alquilo).

Espectro ^{13}C NMR de poliestireno isotáctico terminado con 1,9-decadienilo.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 146,3$ (ipso-C), 139,2 (- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 131,9 (- $\text{CH}=\text{CH}-$), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 42,9 (CH_2 backbone (esqueleto)), 40,5 (CH backbone (esqueleto)), 39,0, 36,6 ($\text{CH}_3\text{-CHPh}-$), 33,8, 32,3, 29,1, 20,8 ($\text{CH}_3\text{-CHPh}-$).

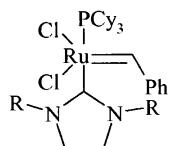
10 Polimerización de metátesis de apertura de anillo de cicloocteno con iPS terminado con 1,9-decadienilo como regulador

Instructivo general de trabajo:

En un matraz Schlenk se pone iPS terminado con 1,9-decadienilo ($M_n = 2000$ g/mol) y se disuelve en tolueno. A la solución se disuelve cicloocteno (COE) ($c = 0,2$ mol/L). El catalizador de la fórmula

- 15 VIII se disuelve en tolueno y se transfiere a los matraces de reacción. Luego se calienta la mezcla de reacción a 55 °C y se revuelve por 24 h bajo argón. Se interrumpe la reacción por adición de éter etilo vinilo. Despues de adicionar BHT se obtiene el polímero por precipitación en metanol. El polímero se filtra, se lava varias veces con metanol y se seca a alto vacío a 60 °C por una noche.

Catalizador:



(VIII)

20

R significa respectivamente mesitilo.

Tabla 1. Parámetros de reacción de la polimerización de metátesis con apertura de anillo de cicloocteno con iPS terminado con 1,9-decadienilo como regulador

Nº	[COE]/[iPS]	[COE]/[Cat]	[g]	V (COE) [mL]	Peso usado [g]	Rendimiento[%]		Estireno/COE (de NMR)
1	20	4000	0,20	0,26	0,14	33		1:1,9
2	50	4000	0,15	0,50	0,38	25		1 : 2,6
3	100	4000	0,073	0,5	0,25	51		1 : 4,3
4	500	4000	0,08	2,6	1,68	56		1 : 9
5	1000	4000	0,07	4,6	2,11	54		1 : 31
6	100	500	0,10	0,65				
7	100	2000	0,10	0,65	0,53	82		1 : 9
8	100	8000	0,10	0,65	0,22	34		1 : 5,4

Espectro ^1H NMR de PCOE/iPS terminado con 1,9-decadienilo.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,25\text{-}6,50$ (m, br, H arom.), 5,80 (m, -CH=CH₂), 5,41 (m, br, -CH=CH- PCOE), 5,03 (m, -CH=CH-, -CH=CH₂ iPS), 2,02 (m, br, =CH-CH-), 1,41 (m, br, =CH-

5 CH₂-CH₂-CH₂-), 2,5 - 0,75 (m, br, backbone (esqueleto) iPS).

Espectro ^{13}C NMR de PCOE/iPS terminado con 1,9-decadienilo

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 146,3$ (ipso-C), 139,2 (-CH=CH₂ iPS), 130,4 (trans-CH=CH- PCOE), 129,9 (cis-CH=CH- PCOE), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (-CH=CH₂ iPS), 42,9 (CH₂ backbone iPS), 40,5 (CH backbone iPS), 35,6, 32,6 (trans-CH₂-CH= PCOE), 29,7 (CH₂ PCOE), 29,1 (CH₂

10 PCOE), 27,2 (cis-CH₂-CH= PCOE).

Epoxidación de iPS terminado con 1,9-decadienilo

En un matraz redondo de 250 mL se pusieron 3,0 g de iPS terminado con 1,9-decadienilo ($M_n = 2000$ g/mol, 1,5 mmol) y se disolvieron en 100 mL de cloroformo. 0,925 g de MCPBA (técn. 70-%, 3,75 mmol) se disolvieron en 20 mL de cloroformo y se adicionaron a gotas lentamente a la solución de polímero. La mezcla de reacción se revolvió a temperatura ambiente bajo argón por una noche. Se adicionaron 50 mL de solución saturada de Na_2CO_3 y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con agua destilada (2 veces 50 mL) y solución saturada de NaCl (50 mL) y se retiró el solvente al vacío. El residuo se tomó con 20 mL de tolueno y se hizo precipitar en metanol. El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó al vacío a 60 °C por una noche. Se obtuvieron 2,65 g de polímero.

Espectro ^1H NMR de iPS epoxidado -decadienilo

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,25\text{-}6,50$ (m, br, H ar.), 5,80 (m, - CH=CH₂), 4,97 (dd, - CH=CH₂), 3,90 - 3,38 (m, diol-CH), 2,79 (m, CH), 2,65 (m, CH), 2,36 (m, CH), 2,48-1,95 (m, br, CH backbone), 1,95-0,65 (m, br, CH₂ backbone, alquilo).

25 Una comparación de muestras que se han hecho reaccionar con diferentes equivalentes MCPBA muestra que primero se epoxida el enlace doble interno. Es posible una epoxidación completa de las muestras de iPS con cierta apertura para formar el diol que ya tiene lugar en 5 eq MCPBA.

Espectro ^{13}C NMR de iPS epoxidado – decadienilo

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 146,3$ (ipso-C), 139,2 (-CH=CH₂), 131,9 (-CH=CH-), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (-CH=CH₂), 71,4 (Diol-CH), 67,0 (Diol-CH), 59,6, 58,7, 57,4, 57,0 (CH epóxido interno), 52,3 (CH, epóxido terminal), 47,0 (CH₂, epóxido terminal), 42,9 (CH₂ backbone), 40,5 (CH backbone), 39,0, 36,6 (CH₃-CHPh-), 32,3, 31,7, 29,1, 25,8, 20,8 (CH₃-CHPh-).

Apertura de epóxido con n-octilamina

0,15 g de iPS epoxidado terminado con 1,9-decadienilo ($M_n = 2000$ g/mol, 0,075 mmol) se cargaron en un tubo de Schlenk y se disolvieron en 1 mL de cloroformo. Luego se adicionaron 1,23 mL de n-octilamina (7,5 mmol, 0,97 g) y la mezcla de reacción se revolvió por 7 días a 45°C bajo argón. La reacción se interrumpió mediante precipitación en metanol. El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó a alto vacío a 60 °C por una noche. Se obtuvieron 0,13 g de polímero.

Espectro ^1H NMR después de apertura de epóxido con octilamina

40 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7,25\text{-}6,50$ (m, br, H ar.), 5,80 (m, - CH=CH₂), 4,97 (dd, - CH=CH₂), 3,60 (m, diol), 2,65 (m, NH-CH₂), 2,48-1,95 (m, br, CH backbone), 1,95-0,65 (m, br, CH₂ backbone, alquilo), 1,28 (m, octilo-CH₂), 0,88 (t, -CH₂CH₃).

Se logra conversión completa de todos los grupos terminales de epóxido, tal como puede reconocerse en las señales características de la octilamina (1,28 y 0,88 ppm).

Espectro ^{13}C NMR de iPS después de la apertura de epóxido con octilamina.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 146,3 (ipso-C), 139,2 (-CH=CH₂), 131,9 (-CH=CH-), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (-CH=CH₂), 71,4 (diol-CH), 67,0 (diol-CH), 59,6, 58,7, 57,4, 57,0 (CH epóxido interno), 52,3 (CH, epóxido terminal), 40,5 (CH backbone), 39,0, 36,6 ($\text{CH}_3\text{-CHPh-}$), 32,3, 31,7, 29,1,

- 5 27,2, 26,4, 23,4, 22,6 (octilo-CH₂), 20,8 ($\text{CH}_3\text{-CHPh-}$), 14,1 (octilo-CH₃).

Hidrosililación de iPS terminado con 1,9-decadienilo con pentametildisiloxano

0,25 g de iPS terminado con 1,9-decadienilo ($M_n \sim 2000$ g/mol, $n = 0,125$ mmol) se cargaron en un tubo de Schlenk y se disolvieron en 15 mL de tolueno. Se adicionaron 0,25 mL

- 10 de pentametildisiloxano (0,125 mmol, 0,0185 g) y se calentó la mezcla de reacción a 40 °C. Luego se adicionaron 0,28 μL de catalizador Karstedt (PT(0)-1,3-divinil-1,1,3,3 tetrametildisiloxano) (3 % en peso en xileno, $2,5 \cdot 10^{-8}$ mol, I, $9 \cdot 10^{-6}$ mol/L) y se revolvió 1 h a 40 °C. La reacción se interrumpió mediante precipitación en metanol. El polímero se separó del metanol y se llevó a diclorometano. Después de retirar el solvente se obtuvieron 0,16 g de iPS-PMDS.

Espectro ^1H NMR de iPS-PMDS

- 15 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7,25-6,50 (m, br, H ar.), 5,80 (m, -CH=CH₂), 5,12 (m, -CH=CH-), 4,97, (dd, -CH=CH₂), 2,48-1,95 (m, br, CH backbone), 1,95-0,65 (m, br, CH₂ backbone, alquilo), 0,58 (m, -CH₂-Si(CH₃)₂-), 0,13 (m, Si(CH₃)₂, Si(CH₃)₃).

De los espectros NMR se concluye una conversión de cerca de 0,8 enlaces dobles terminales del iPS con PMDS. Además, es característico el nuevo pico a 0,58 ppm el cual corresponde al grupo metileno junto con el disiloxano.

Espectro ^{13}C NMR de iPS-PMDS

^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 146,3 (ipso-C), 139,2 (-CH=CH₂), 131,9 (-CH=CH-), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (-CH=CH₂), 42,9 (CH₂ backbone), 40,5 (CH backbone), 39,0, 36,6 ($\text{CH}_3\text{-CHPh-}$), 33,8, 32,3, 29,1, 23,3 (-CH₂-CH₂-Si(CH₃)₂-), 20,8 ($\text{CH}_3\text{-CHPh-}$), 18,4 (CH₂-CH₂-Si(CH₃)₂-), 2,0 ($\text{CH}_3\text{-Si}$), 0,4 (CH₃-Si).

Hidrosililación de iPS terminado con 1,9-decadienil con poli(dimetilsiloxano) di-H -terminado

0,50 g de iPS terminado con decadienilo ($M_n \sim 2000$ g/mol, 0,25 mmol) se cargaron en un tubo de Schlenk y se disolvieron en 10 mL de tolueno. Se adicionaron 0,06 mL de di-H-PDMS ($M = 400 - 500$ g/mol, 0,125 mmol, 0,056 g) y se calentó la mezcla de reacción a 40 °C. Luego se adicionaron

- 30 0,55 μL de catalizador Karstedt (3 % en peso en xileno, $4,9 \cdot 10^{-8}$ mol, $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/L) y se revolvió por 2 h a 40 °C. La reacción se interrumpió mediante precipitación en metanol. El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó a alto vacío a 60 °C por una noche. Se obtuvieron 0,45 g de polímero.

Espectro ^1H NMR de iPS-PDMS-iPS

- 35 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7,25-6,50 (m, br, H ar.), 5,80 (m, -CH=CH₂), 5,12 (m, -CH=CH-), 4,97 (dd, -CH=CH₂), 2,48-1,95 (m, br, CH backbone), 1,95-0,65 (m, br, CH₂ backbone, alquilo), 0,60 (m, -CH₂-Si(CH₃)₂-), 0,13 (m, Si(CH₃)₂).

Una comparación de espectros del educto (sustancia de partida) y del producto muestra la conversión de un enlace doble terminal por cadena de iPS. Además aparece una nueva señal a 0,60 ppm con el integral 2H, el cual puede adjudicarse al grupo metileno además del bloque PDMS. Puesto que se emplearon iPS y PDMS en proporción 2:1 y ya no pueden estar presentes átomos H terminales del bloque PDMS, puede partirse de la formación de un copolímero tribloque iPS-PDMS-iPS.

Espectro ^{13}C NMR de iPS-PDMS-iPS

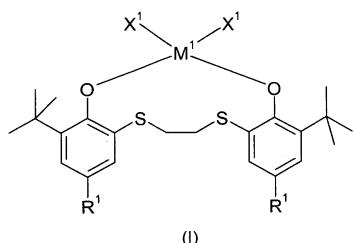
¹³C (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 146,3 (ipso-C), 139,2 (-CH=CH₂), 131,9 (-CH=CH-), 128,2, 127,4, 125,8, 114,1 (-CH=CH₂), 42,9 (CH₂ backbone), 40,5 (CH backbone), 39,0, 36,6 (CH₃-CHPh-), 33,8, 32,3, 29,1, 23,2 (-CH₂-CH₂-Si(CH₃)₂-), 20,8 (CH₃-CHPh-), 18,3 (CH₂-CH₂-Si(CH₃)₂-), 1,1 (CH₃-Si), 0,2 (CH₃-Si).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de poliestireno isotáctico funcionalizado que comprende el paso:
(i) polimerización catalítica de estireno en presencia de al menos un catalizador organometálico isoselectivo y de al menos una olefina de C₅-C₃₀, la cual tiene otra función además del enlace doble.

5 2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la otra función es otro enlace doble que no está conjugado con el enlace doble presente en la olefina de C₅ a C₃₀, o un grupo seleccionado de grupos OH, amino, halógeno y alquilsililo.

3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** como catalizador se emplea un catalizador de la fórmula general I:



10

donde M^1 , R^1 , X^1 en la fórmula I significan independientemente uno de otro:

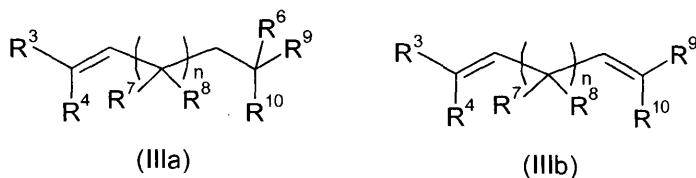
M¹ es Ti, Zr, Hf, preferable Ti;

R¹ significa alquilo de C₁-C₆, alquilo(de C₁-C₆)-O, preferible alquilo de C₁-C₄, alquilo(de C₁-C₄)-O, particularmente preferible metilo, t-

15 butilo, O-metilo, muy particularmente se prefiere metilo, t-butilo;

X^1 significa halógeno, alquilo(de C₁-C₄)-O, aralquilo, preferible F, Cl, O(iPr)₂, CH₂Ph, particularmente preferible Cl.

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la olefina de C₅-C₃₀ tiene las siguientes fórmulas generales IIIa o IIIb



20

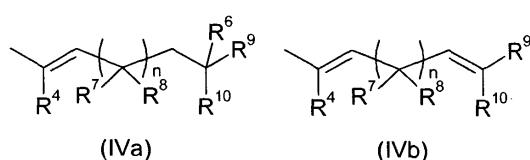
donde:

$R^3, R^4, R^{10}, R^7, R^8, R^9$ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H; alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible H;

R^6 significa OH, amino, halógeno o alquilsililo; preferible OH, halógeno o alquilsililo:

25 n significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8.

5. Poliestireno isotáctico funcionalizado, que está funcionalizado en al menos un extremo de la cadena con un grupo seleccionado de los grupos IVa y IVb



donde

$R^4, R^{10}, R^7, R^8, R^9$ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H; alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible H;

R^6 significa OH, amino, halógeno o alquilsililo, preferible OH, halógeno o alquilsililo;

n significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8;

5 que puede prepararse según la reivindicación 4.

6. Poliestireno isotáctico funcionalizado según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el poliestireno tiene una isoespecificidad de $\geq 94\%$, preferible $\geq 96\%$, particularmente preferible $\geq 98\%$.

7. Poliestireno isotáctico funcionalizado según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado porque** el poliestireno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de $\leq 3,1$, preferible $\leq 2,5$,

10 particularmente preferible $\leq 2,0$, muy particularmente preferible $\leq 1,8$.

8. Poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** el poliestireno tiene un peso molecular promedio en número M_n de 2000 a 900.000 g/mol.

9. Uso de poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las reivindicaciones 5 a 8 como macromonómero.

15 10. Proceso para la producción de un macroiniciador por medio de halogenación polímero-análoga del poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las reivindicaciones 5 a 8.

11. Macroiniciador producible según un proceso de acuerdo con la reivindicación 10.

12. Uso del macroiniciador según la reivindicación 11 como macroiniciador para la polimerización radical controlada.

20 13. Uso del poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las reivindicaciones 5 a 8, el cual tiene un grupo IVb en al menos un extremo de la cadena, como macromonómeros terminados con vinilo, preferible en la copolimerización con olefinas, la ROMP con cicloolefinas o para el acoplamiento con segmentos de silicona.

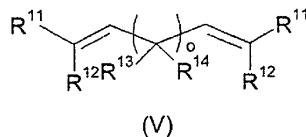
25 14. Proceso para la epoxidación del poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las reivindicaciones 5 a 8 mediante reacción con un agente de epoxidación.

15. Poliestireno isotáctico epoxidado producible según un proceso de acuerdo con la reivindicación 14.

16. Proceso para la producción de elastómeros termoplásticos blandos que comprenden el paso:

(ii) polimerización de metátesis de poliestireno isotáctico funcionalizado según una de las

30 reivindicaciones 5 a 8, en cuyo caso al menos un extremo de cadena está sustituido con un grupo IVb, con compuestos de la fórmula general V



donde:

35 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H, alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible R^{12}, R^{13}, R^{14} significan H y R^{11} respectivamente significa H o metilo;

o significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8;
en presencia de un catalizador metátesis.

40 17. Proceso según la reivindicación 16, **caracterizado porque** los residuos y los grupos en la composición de la fórmula V tienen los siguientes significados:

R^{12}, R^{13}, R^{14} significan H

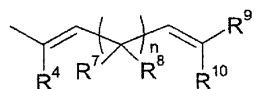
R^{11} significa respectivamente, de manera independiente uno de otro, H, metilo; o es 6.

18. Proceso según la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** el catalizador de metátesis es un complejo de rutenio – carbeno.

5 **19.** Proceso según una de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizado porque** a continuación del paso (ii) se adiciona un agente de nucleación, preferible un poliestireno sindiotáctico (paso (iii)).

20. Proceso según una de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizado porque** antes del paso (ii) se lleva a cabo el paso (i)

10 (i) polimerización catalítica de estireno en presencia de al menos un catalizador organometálico isoselectivo y de al menos un dieno con enlaces dobles no conjugados, ubicados en los extremos, en cuyo caso se obtiene poliestireno isotáctico funcionalizado que tiene un grupo de la fórmula IVb al menos en un extremo de la cadena;



(IVb)

donde

15 R⁴, R¹⁰, R⁷, R⁸, R⁹ significan H, alquilo de C₁-C₆, preferible H; alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible H, metilo, muy particularmente preferible H;

n significa 2 a 10, preferible 2 a 8, particularmente preferible 4 a 8.

21. Elastómero termoplástico blando producible mediante un proceso según una de las reivindicaciones 16 a 20.