



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 320 873**

(51) Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

C08F 12/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03720470 .8**

(96) Fecha de presentación : **15.04.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1501879**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la polimerización aniónica.**

(30) Prioridad: **23.04.2002 DE 102 18 161**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2009

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Desbois, Philippe;**
Schade, Christian;
Deffieux, Alain;
Menoret, Stephane y
Demeter, Jürgen

(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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la polimerización aniónica.

5 La invención se refiere a una composición de iniciador para la polimerización aniónica, que contiene, al menos, un hidruro de metal alcalino elegido entre el LiH, NaH y KH y, al menos, un organilo de aluminio.

10 Por otra parte, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de la composición de iniciador y a un procedimiento para la homopolimerización aniónica o para la copolimerización aniónica de monómeros de estireno o de monómeros diénicos en presencia de la composición de iniciador, así como al empleo de la composición de iniciador para la obtención de polímeros. Por último, la invención se refiere a los polímeros que pueden ser obtenidos según el procedimiento, a su empleo para la fabricación de cuerpos moldeados, de láminas, de fibras y de espumas y a los cuerpos moldeados, a las láminas, a las fibras y a las espumas constituidas por los polímeros.

15 La polimerización aniónica transcurre, por regla general, de una manera muy rápida de tal manera que es difícil un control a escala industrial debido al considerable desprendimiento del calor. Si se reduce la temperatura de la polimerización, aumenta de una manera muy pronunciada la viscosidad, especialmente en el caso de las soluciones concentradas. Una disminución de la concentración en iniciador aumenta el peso molecular del polímero formado. Un control de la reacción, por medio de la dilución correspondiente de los monómeros, conduce a una necesidad mayor de disolventes y a menores rendimientos espacio-tiempo.

20 Por lo tanto, se han propuesto diversos aditivos para los iniciadores de la polimerización aniónica, que influyen sobre la velocidad de la polimerización.

25 Se ha informado, en la publicación Welch, Journal of the American Chemical Society, Vol. 82 (1960), páginas 6000-6005, sobre el influjo de los ácidos de Lewis y de las bases de Lewis sobre la velocidad de la polimerización aniónica del estireno. De este modo, se ha encontrado que pequeñas cantidades de bases de Lewis, tales como éteres y aminas aceleran la polimerización del estireno, a 30°C, en benceno, iniciada por medio de n-butilitio, mientras que, por el contrario, los ácidos de Lewis tales como los alquilos de cinc y los alquilos de aluminio reducen la velocidad de la polimerización o bien detienen la polimerización en cantidades mayores que las estequiométricas.

30 La publicación US-PS 3655790 describe complejos de organomagnesio-hidruro de metales alcalinos $M_nMgR^1R^2H_n$ con $M = Na, K, Li, Cs$; R^1 y $R^2 =$ alquilo con 3 hasta 15 átomos de carbono, arilo con 3 hasta 15 átomos de carbono, aralquilo con 3 hasta 15 átomos de carbono; $n = 1/2, 1, 2, 3$, y su empleo como agentes reductores y para la metalización.

40 Las publicaciones US-PS 3691241 y 3817955 divulgan un procedimiento para la polimerización de diversos monómeros, entre otros el butadieno, el isopreno y el estireno, mediante el empleo de los complejos de organomagnesio-hidruros de metales alcalinos que han sido descritos en la publicación US-PS 3655790.

45 En contra de lo que ocurre con los complejos metálicos, que han sido divulgados precedentemente, las composiciones de iniciador, de conformidad con la invención, no contienen magnesio ni contienen organilos de magnesio.

50 En la publicación DE-A 19806772 se divulgan composiciones de iniciador constituidas por un organilo de metal alcalino (es decir alquilo de metal alcalino, arilo de metal alcalino o aralquilo de metal alcalino) tal como, por ejemplo, el sec.-butilitio, y un organilo de aluminio tal como, por ejemplo, el triisobutilaluminio (TIBA), así como su empleo para la polimerización de hidrocarburos vinilaromáticos y dienos.

55 La publicación US-PS 3716495 enseña composiciones de iniciador constituidas por a) compuestos de organolitio RLi_x con $R =$ alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, cicloalquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, alcarilo con 1 hasta 20 átomos de carbono o aralquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono tal como, por ejemplo, el n-butilitio o el sec.-butilitio, b) organilos metálicos R_nM con R como se ha definido precedentemente y $M =$ metal de los grupos 2a (metales alcalinotérreos), 2b (grupo del cinc) y 3a (grupo del boro), tales como, por ejemplo, el dietilcinc o el organilo de aluminio, y c) compuestos polares tal como el tetrahidrofurano (THF). Éstos son empleados para la polimerización de dienos y de hidrocarburos vinilaromáticos.

60 El inconveniente del empleo de los iniciadores, que contienen compuestos de organolitio (organilos de litio) tales como el n-butilitio, el sec.-butilitio o el terc.-butilitio, consiste en el elevado precio de los organilos de litio, que encarecen el producto final polímero.

65 A diferencia de lo que ocurre con las dos composiciones de iniciador, que han sido divulgadas precedentemente, los iniciadores, de conformidad con la invención, contienen hidruros de metales alcalinos sin restos de organilo.

La publicación WO-A 98/07765 divulga iniciadores para la polimerización aniónica, que contienen los organilos metálicos

R^1M^1 con

$M^1 =$ Li, Na, K

5 $R^1 =$ hidrógeno, alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, arilo con 6 hasta 20 átomos de carbono, arilo con 7 hasta 20 átomos de carbono substituido por alquilo, y

$R^2_nM^2$ con

10 $M^2 =$ elemento de valencia n de los grupos 2a, 2b o 3a del Sistema Periódico,

$R^2 =$ hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo con 6 hasta 20 átomos de carbono.

15 Al mismo tiempo, se divulga un procedimiento de polimerización correspondiente para los monómeros de estireno o para los monómeros diénicos.

20 La presente invención representa una invención de selección frente a la publicación WO-A 98/07765, en la que se ha elegido para R^1 solamente hidrógeno y para M^2 se ha elegido solamente aluminio.

Existía la tarea de proporcionar composiciones de iniciador alternativas para la polimerización aniónica (especialmente de los monómeros del estireno o de los monómeros diénicos). De igual manera, debía proporcionarse un procedimiento para la polimerización aniónica, alternativa, para los estirenos y para los dienos. Las composiciones de iniciador o bien el procedimiento debían presentar una mejor economía que la de los procedimientos del estado de la técnica.

Por lo tanto, se encontraron las composiciones de iniciador, los procedimientos y los empleos, que han sido citados al principio. Por otra parte se encontraron los polímeros, su empleo, así como los cuerpos moldeados, las láminas, las fibras y las espumas, allí citados.

30 En las reivindicaciones dependientes pueden verse formas preferentes de realización de la invención.

La composición de iniciador, de conformidad con la invención, contiene, al menos, un hidruro de metal alcalino elegido entre el hidruro de litio LiH, el hidruro de sodio NaH y el hidruro de potasio KH, así como, al menos, un organilo de aluminio (compuesto organoaluminico).

40 Existe la idea de que el hidruro de metal alcalino actúa como iniciador de la polimerización aniónica, por ejemplo de los monómeros del estireno, en tanto en cuanto se presente disuelto en disolventes (usualmente hidrocarburos inertes, apolares). El organilo de aluminio mejora la solubilidad del hidruro de metal alcalino en el disolvente, probablemente mediante la formación de complejos y, de este modo, mejora la actividad del hidruro de metal alcalino. Por otra parte, el organilo de Al ralentiza la velocidad de la polimerización de los monómeros (efecto denominado retardador).

45 Los hidruros de los metales alcalinos pueden ser preparados de forma en sí conocida a partir de los correspondientes metales y de hidrógeno gaseoso bajo presión y a temperatura elevada. Sin embargo también pueden ser adquiridos en el mercado de los productos químicos, por ejemplo en forma de producto sólido puro o suspendidos en un disolvente.

50 La cantidad necesaria de hidruro de metal alcalino depende, entre otras cosas, del peso molecular (masa molar) deseado para el polímero que debe ser preparado, del tipo y de la cantidad de los organilos de aluminio empleados y de la temperatura de la polimerización. Por regla general se emplea desde un 0,0001 hasta un 10, de manera preferente desde un 0,001 hasta un 1 y, de manera especialmente preferente, desde un 0,01 hasta un 0,2% en moles de hidruro de metal alcalino, referido a la cantidad total de los monómeros empleados.

55 Como organilos de aluminio pueden ser empleados los monoorganilos RH_2Al , los diorganilos R_2HAl y - de manera preferente - los triorganilos R_3Al . En este caso, los restos R pueden ser iguales o diferentes y significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo con 6 hasta 20 átomos de carbono o arilo substituido por alquilo con 7 hasta 20 átomos de carbono. Los organilos de aluminio preferentes son los trialquilo de aluminio tales como el trietilaluminio, el tri-isobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-isopropilaluminio, el tri-n-hexilaluminio. El triisobutilaluminio (TIBA) es empleado de manera especialmente preferente.

60 De igual modo, pueden ser empleados como organilos de aluminio, aquellos, que se forman por medio de la hidrólisis, de la alcoholisis, de la aminólisis o por medio de la oxidación, parcial o completa, de los compuestos de alquilaluminio o de los compuestos de arilaluminio o que portan grupos de alcoholato, de tiolato, de amida, de imida o de fosfida. Ejemplos a este respecto son la dietilaluminio-(N,N-dibutilamida), el etóxido de dietilaluminio, el etóxido de diisobutilaluminio, el diisobutil-(2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenoxi)-aluminio (CAS-Nr. 56252-56-3), el metilaluminóxano, el metilaluminóxano isobutilado, el isobutilaluminóxano, el tetraisobutilaluminóxano o el óxido de bis(diisobutil)aluminio.

ES 2 320 873 T3

Los organilos de aluminio pueden ser obtenidos de manera en sí conocida o pueden ser adquiridos como productos comerciales.

La cantidad necesaria de organilo de aluminio depende, entre otras cosas, del tipo y de la cantidad de los hidruros de metal alcalino empleados y de la temperatura de la polimerización. De manera usual, se emplea desde un 0,0001 hasta un 10, de manera preferente desde un 0,001 hasta un 1 y, de manera especial, desde un 0,01 hasta un 0,2% en moles de organilo de aluminio, referido a la cantidad total de los monómeros empleados.

La relación molar entre el hidruro de metal alcalino (iniciador) y el organilo de aluminio (retardador) puede variar dentro de amplios límites. Esta relación depende, por ejemplo, del efecto retardante deseado, de la temperatura de la polimerización, del tipo y de la cantidad (concentración) de los monómeros empleados y del peso molecular deseado para los polímeros.

De manera conveniente, la relación molar citada se expresa como relación en moles entre el aluminio y el metal alcalino, Al/Li o bien Al/Na o bien Al/K. Esta relación está comprendida entre 0,01:1 y 5:1, de manera preferente está comprendida desde 0,1:1 hasta 2:1 y, de manera especial, está comprendida desde 0,5:1 hasta 1:1.

Para la obtención de la composición de iniciador se lleva a cabo, de manera usual, la mezcla del hidruro de metal alcalino y del organilo de aluminio, de manera preferente mediante el empleo concomitante de un disolvente o bien de un agente de suspensión (según la solubilidad del hidruro de metal alcalino o bien del organilo de aluminio, que se designa a continuación conjuntamente como disolvente).

Como disolventes son adecuados, de manera especial, los hidrocarburos inertes, de una manera más precisa los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el ciclohexano, el metilciclohexano, el pentano, el hexano, el heptano, el isooctano, el benceno, el tolueno, el xileno, el etilbenceno, la decalina o el aceite de parafina, o sus mezclas. El tolueno es especialmente preferente.

En una forma preferente de realización se emplea el hidruro del metal alcalino como tal, es decir en forma de producto sólido seco. En otra forma preferente de realización, el organilo de aluminio se emplea disuelto en un hidrocarburo inerte, por ejemplo en tolueno.

La temperatura a la hora de la obtención de la composición de iniciador depende de la concentración, del tipo del compuesto metálico y del disolvente. Por regla general, es adecuado el intervalo total de temperaturas comprendido entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la mezcla. De manera conveniente, se trabaja en el intervalo comprendido entre 0 y 250°C, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 20 y 200°C.

Es importante la maduración o el envejecimiento de la composición de iniciador recién preparada para el empleo reproducible en la polimerización aniónica. Se ha puesto de manifiesto por medio de ensayos los componentes del iniciador, que son empleados independientemente entre sí o que son mezclados sólo poco antes de llevarse a cabo la iniciación de la polimerización, provocan condiciones de la polimerización y propiedades de los polímeros difícilmente reproducibles. El proceso de envejecimiento observado se debe, con toda probabilidad, a una formación de complejos de los compuestos metálicos que se desarrolla más lentamente que el proceso de formación de la mezcla.

Por regla general, es suficiente un tiempo de maduración de aproximadamente 2 minutos para el intervalo que ha sido dado precedentemente para las concentraciones y para las temperaturas. De manera preferente, se deja madurar la mezcla homogénea al menos durante 5 minutos, de manera especial al menos durante 20 minutos. Sin embargo, no es perjudicial si se deja madura la mezcla homogénea durante varias horas, por ejemplo entre 1 y 480 horas.

De la misma manera, es posible aportar adicionalmente estireno a la composición de iniciador. En este caso se obtiene un anión de poliestirilo oligómero, sobre cuyos extremos de la cadena se encuentran los organilos metálicos en forma de complejos. De manera preferente, se emplea el estireno en cantidades situadas en el intervalo comprendido entre un 10 y un 1.000% en moles, referido al hidruro de metal alcalino.

La mezcla de los componentes del iniciador puede llevarse a cabo en cualquier unidad mezcladora, preferentemente en aquellas que puedan ser alimentadas con gases inertes. De manera ejemplificativa, son adecuados los reactores con agitador del tipo que comprende agitadores de ancla o los recipientes sometidos a vibración. Para la obtención en continuo son especialmente adecuados los tubos calentables con elementos mezcladores estáticos. El proceso de mezcla es necesario para obtener una mezcla homogénea de los componentes del iniciador. Durante la maduración puede proseguirse la formación de la mezcla, pero esto no es necesario. Por otra parte, la maduración puede llevarse a cabo en una cuba con agitador, que sea recorrida de manera continua o puede llevarse a cabo en una sección tubular, cuyo volumen fija, junto con la velocidad de flujo, el tiempo de la maduración.

El objeto de la invención está constituido, por lo tanto, también por un procedimiento para la obtención de una composición de iniciador que contiene, al menos, un hidruro de metal alcalino elegido entre LiH, NaH y KH y, al menos, un organilo de aluminio, mezclándose el hidruro de metal alcalino y el organilo de aluminio, disuelto en un hidrocarburo inerte, y la mezcla se deja madura a una temperatura comprendida entre 0 y 120°C durante, al menos, 2 minutos.

Otro objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la homopolimerización aniónica o para la copolimerización aniónica de monómeros de estireno o de monómeros diénicos o de sus mezclas, en presencia de una composición de iniciador, conteniendo la composición de iniciador, al menos, un hidruro de metal alcalino elegido entre LiH, NaH y KH y, al menos, un organilo de aluminio. Por lo tanto se trata de un procedimiento en el que se utiliza la composición de iniciador, de conformidad con la invención.

Como monómeros del estireno son adecuados todos los monómeros vinilaromáticos, por ejemplo el estireno, el p-metilestireno, el p-terc.-butilestireno, el etilestireno, el vinilestireno, la vinilnaftalina y el 1,1-difenoletileno. El estireno es empleado de manera preferente.

Como monómeros diénicos entran en consideración, por ejemplo, el 1,3-butadieno, el 2,3-dimetilbutadieno, el 1,3-pentadieno, el 1,3-hexadieno, el isopreno y el piperileno. Son preferentes el 1,3-butadieno y el isopreno, siendo especialmente preferente el 1,3-butadieno (a continuación abreviadamente butadieno). De manera conveniente, se emplean los monómeros con la pureza necesaria típica para el procedimiento, es decir que se eliminan los productos acompañantes perjudiciales tales como la humedad residual, los productos polares, el oxígeno, inmediatamente antes de llevarse a cabo la polimerización, en forma en sí conocida.

Puede emplearse un tipo de monómero o pueden emplearse varios tipos de monómeros, es decir que el procedimiento es adecuado para la homopolimerización y para copolimerización.

De manera adicional, pueden ser empleados de manera concomitante compuestos polares o bien bases de Lewis en la reacción de polimerización. En principio son adecuados todos los aditivos para la polimerización aniónica, conocidos por la literatura. Éstos contienen, en general, al menos un átomo de O, de N, de S o de P, que dispone de un par de electrones libre. Son preferentes los éteres y las aminas, por ejemplo el tetrahidrofurano, el dietiléter, el tetrahidropirano, el dioxano, los éteres corona, los alquilenglicoldialquiléteres, por ejemplo el etilenglicolmonoetiléter, el etilenglicoldimetiléter, la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, la N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina, el 1,2-bis(piperidino)etano, la piridina, la N,N,N',N',N'',N'''-hexametiltrietilentriamina y la hexametiltriamida del ácido fosfórico.

Los compuestos polares, o bien las bases de Lewis, actúan como activadores y aumentan, en muchos casos, la conversión de la reacción de polimerización o bien aumentan la velocidad de la reacción. Estos compuestos polares son capaces, así mismo, de controlar la proporción de los diversos enlaces de tipo vinilo en el polímero de butadieno o bien en el polímero de isopreno, véase más adelante, y, por lo tanto, son capaces de influir sobre la microestructura del caucho. Cuando estos compuestos polares aumenten la velocidad de la reacción, deberá dimensionarse convenientemente su cantidad de tal manera, que la velocidad de la reacción del conjunto de la carga sea menor que en una carga, que se lleve a cabo sin adición de los componentes retardantes. Con esta finalidad se emplea menos de un 500% en moles, de manera preferente menos de un 200% en moles y, de manera especial, menos de un 100% en moles del compuesto polar, o bien de la base de Lewis, referido a la composición de iniciador.

El procedimiento, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo en presencia (polimerización en solución) o en ausencia (polimerización en masa) de un disolvente. Por regla general se trabaja, en ausencia de disolvente, a temperaturas situadas por encima de 100°C, a las que puedan manipularse también las fusiones de los polímeros.

Como disolventes son adecuados los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, usuales para la polimerización aniónica, con 4 hasta 12 átomos de carbono, tales como el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el isooctano, la decalina, el benceno, los alquilbencenos tales como el tolueno, el xileno, el etilbenceno o el cumol o mezclas adecuadas. El disolvente debería presentar la pureza necesaria típica para el procedimiento. Para la separación de las sustancias con actividad protónica puede llevarse a cabo, por ejemplo, un secado sobre óxido de aluminio o sobre tamices moleculares y/o puede llevarse a cabo una destilación como paso previo a su utilización. De manera preferente, se reutiliza el disolvente, procedente del procedimiento, tras condensación de los gases del disolvente y tras la purificación citada.

En el caso de la polimerización en solución se trabaja, de manera usual, a temperaturas comprendidas entre 0 y 250, de manera preferente comprendidas entre 20 y 200°C.

Mediante la elección de la composición y de la cantidad de los organilos de aluminio es posible ajustar el efecto retardante dentro de amplios límites de temperatura. De este modo, puede llevarse a cabo la polimerización incluso a concentraciones iniciales de los monómeros situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 100 por cien en volumen, de manera especial entre 70 y 100 por cien en volumen, que conducen a soluciones polímeras altamente viscosas y que exigen elevadas temperaturas al menos en el caso de elevadas conversiones.

Una vez concluida la polimerización, pueden cerrarse las cadenas polímeras vivas con un medio para la interrupción de las cadenas. Como medios interruptores de las cadenas son adecuadas las sustancias con actividad protónica o los ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, el agua, los alcoholes tales como el metanol o el isopropanol, los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos así como los ácidos inorgánicos tales como el ácido carbónico o el ácido bórico.

El procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser llevado a cabo en cualquier reactor resistente a la presión y resistente a la temperatura, siendo posible básicamente el empleo de reactores remezclados o de reactores

no remezclados (es decir reactores con un comportamiento de cuba con agitador o con un comportamiento de reactor tubular). El procedimiento conduce, según la elección de la concentración del iniciador y de la composición del iniciador, del desarrollo especial, empleado para el procedimiento y de otros parámetros, tales como la temperatura y, eventualmente, el desarrollo de la temperatura, a polímeros con peso molecular elevado o con peso molecular bajo.

5 De manera ejemplificativa, son adecuadas las cubas con agitador, los reactores de torre, los reactores de tipo columna de burbujas con circulación en bucles así como los reactores tubulares o los reactores de haces tubulares con o sin apliques. Los apliques pueden ser apliques estáticos o apliques móviles.

Además del procedimiento, que ha sido descrito precedentemente, para la polimerización y del empleo de la
10 composición de iniciador, para la obtención de polímeros, la invención se refiere, así mismo, a los polímeros, que pueden ser obtenidos de acuerdo con el procedimiento para la polimerización.

Tales polímeros son, por ejemplo, los homopolímeros tales como el poliestireno (PS o bien GPPS poliestireno destinado a objetivos generales), el polibutadieno (PB) y el poliisopreno (PI). A título de copolímeros deben citarse,
15 por ejemplo, el poliestireno resiliente (poliestireno de alto impacto -high impact polystyrene-, HIPS) y copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno (polímeros S-B o en abreviatura P-S-B).

Por lo tanto, el procedimiento, de conformidad con la invención, permite la obtención de masas de moldeo termo-plásticas (por ejemplo PS o HIPS) y de elastómeros (por ejemplo PB, PI, P-S-B).

Los copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno, de conformidad con la invención, pueden ser, por ejemplo, copolímeros lineales de dos bloques S-B o copolímeros lineales de tres bloques S-B-S o bien B-S-B (S = bloque de estireno, B = bloque de butadieno), como los que se obtienen mediante la polimerización aniónica según el procedimiento de conformidad con la invención. La estructura en bloque se forma esencialmente debido a que, en
25 primer lugar, se polimeriza el estireno sólo por vía aniónica, con lo cual se forma un bloque de estireno. Una vez consumido el monómero constituido por el estireno se cambia el monómero, aportándose butadieno monómero y llevándose a cabo la polimerización por vía aniónica para dar un bloque de butadieno (la polimerización denominada secuencial). El polímero de dos bloques S-B, obtenido, puede ser polimerizado, mediante un nuevo cambio del monómero a estireno para dar un polímero de tres bloques S-B-S, en caso deseado. Lo mismo es válido de manera análoga
30 para los copolímeros de tres bloques B-S-B.

En el caso de los copolímeros de tres bloques, los dos bloques de estireno pueden ser de igual tamaño (igual peso molecular, es decir estructura S_1-B-S_1 simétrica) o pueden ser de tamaño diferente (peso molecular diferente, es decir estructura S_1-B-S_2 asimétrica). Lo mismo es válido, de manera análoga, para los dos bloques de butadieno del
35 copolímero en forma de bloques B-S-B. Evidentemente, son posibles también series de bloques formadas por S-S-B o bien por S_1-S_2-B , o S-B-B o respectivamente $S-B_1-B_2$. En lo que precede, los índices significan el tamaño de los bloques (longitudes de los bloques o bien pesos moleculares). El tamaño de los bloques depende, por ejemplo, de la cantidad de monómeros empleada y de las condiciones de la polimerización.

En lugar de los bloques de butadieno B “blandos” cauchoelásticos o además de los bloques B pueden formarse así mismo bloques B/S. Estos bloques son de igual modo blandos y contienen butadieno y estireno, por ejemplo están distribuidos de manera estadística o como estructura en disminución “tapered” (tapered = gradiente desde rico en
40 estireno hasta pobre en estireno o a la inversa). Cuando el copolímero en forma de bloques contenga varios bloques de B/S, las cantidades absolutas, y las cantidades relativas de estireno y de butadieno pueden ser iguales o diferentes en los bloques individuales de B/S (dando bloques diferentes $(B/S)_1$, $(B/S)_2$, etc.).

Como copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno son adecuados así mismo los copolímeros con cuatro bloques y los copolímeros con bloques múltiples.

Los copolímeros en forma de bloques citados pueden presentar una estructura lineal (descrita precedentemente). Sin embargo son posibles también estructuras ramificadas o en forma de estrella y para algunas aplicaciones son preferentes. Los copolímeros en forma de bloques ramificados se obtienen de manera conocida, por ejemplo mediante reacciones de injerto de “ramas laterales” polímeras sobre una cadena principal polímera.

Los copolímeros en forma de bloques en forma de estrella están formados, por ejemplo, mediante la reacción de los extremos de las cadenas aniónicos vivos con un agente de copulación, al menos bifuncional. Tales agentes de copulación están descritos por ejemplo en las publicaciones US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 y 4 091 053. Son preferentes los glicéridos epoxidados (por ejemplo el aceite de semillas de linaza o el aceite de soja epoxidados), los halogenuros de silicio tal como el $SiCl_4$, o incluso el divinilbenceno, así mismo los aldehídos, las cetonas, los ésteres,
60 los anhídridos o los epóxidos polifuncionales. Así mismo, son especialmente adecuados para la dimerización los diclorodialquilsilanos, los dialdehídos tal como el tereftalaldehído y los ésteres tal como el formiato de etilo. Mediante la copulación de cadenas polímeras iguales, o diferentes, pueden prepararse estructuras en forma de estrella simétricas o asimétricas, es decir que las ramas individuales de la estrella pueden ser iguales o diferentes, especialmente pueden contener bloques diferentes S, B, B/S o bien series de diferentes de bloques. Pueden verse otros detalles, relacionados
65 con los copolímeros en forma de bloques, en forma de estrella, por ejemplo, en la publicación WO-A 00/58380.

Las designaciones de los monómeros de estireno o bien de butadieno, que han sido empleadas precedentemente, significan, por ejemplo, así mismo otros hidrocarburos vinilaromáticos o bien otros dienos.

Los copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno son de conformidad con la invención, en tanto en cuanto se haya preparado al menos un bloque según el procedimiento, de conformidad con la invención. Es decir que no todos los bloques tienen que ser preparados según el procedimiento de conformidad con la invención. De manera ejemplificativa, puede ser polimerizado, al menos, un bloque con una composición de iniciador, de conformidad con la invención, que contenga hidruro de metal alcalino y organilo de aluminio y uno o varios bloques más del mismo copolímero en forma de bloques pueden ser preparados según otro procedimiento, no correspondiente a la invención, por ejemplo con compuestos de órganolitio o con compuestos de órganomagnesio.

El poliestireno resiliente (HIPS), de conformidad con la invención, contiene, además de la matriz de poliestireno, a manera de componente del caucho, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno o - de manera preferente - copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno.

En este caso, los componentes del caucho pueden ser preparados según el procedimiento de conformidad con la invención, o incluso pueden ser preparados según procedimientos del estado de la técnica, por ejemplo mediante la polimerización aniónica con utilización de compuestos de órganolitio o con ayuda de la polimerización por medio de radicales.

En el caso de los cauchos, preparados mediante polimerización aniónica, se presenta el caucho, por regla general, disuelto en un disolvente o en el estireno monómero. En el caso del procedimiento, de conformidad con la invención, los cauchos no tienen que ser separados del disolvente (aún cuando esto también sea posible). Por el contrario, puede transformarse directamente a continuación la solución del caucho, junto con el disolvente, para dar HIPS.

Con esta finalidad, se aporta a la solución de caucho, que se ha dejado reaccionar hasta el final en caso dado previamente mediante la adición de agentes interruptores de las cadenas, estireno monómero y la composición de iniciador de conformidad con la invención y la mezcla se somete a una polimerización aniónica según el procedimiento de conformidad con la invención, es decir que se polimeriza el estireno en presencia del caucho.

De la misma manera, el polímero de conformidad con la invención es un HIPS que contiene caucho preparado de conformidad con la invención, habiendo sido polimerizada la matriz de estireno según un procedimiento, diferente al de la invención, en presencia del caucho.

Por lo tanto, el HIPS, de conformidad con la invención, abarca aquellos polímeros de HIPS en los cuales se hayan preparado según el procedimiento de conformidad con la invención bien los componentes de caucho o la matriz de estireno o ambos constituyentes.

De conformidad con la invención, son especialmente preferentes las masas de poliestireno resilientes, que contienen a manera de caucho

- a) un copolímero de dos bloques de estireno-butadieno S_1-B_1 con una proporción en estireno comprendida entre un 30 y un 70, de manera preferente comprendida entre un 40 y un 60% en peso, referido al copolímero de dos bloques, o
- b) una mezcla constituida por el copolímero de dos bloques, descrito en a), con un segundo copolímero de dos bloques de estireno-butadieno S_2-B_2 , con una proporción en estireno comprendida entre un 10 y un 50, de manera preferente comprendida entre un 20 y un 40% en peso, referido al copolímero de dos bloques, o
- c) una mezcla constituida por el copolímero de dos bloques, descrito en a), con un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno $S-B-S$ con una proporción en estireno comprendida entre un 5 y un 75, de manera preferente comprendida entre un 20 y un 50% en peso, referido al copolímero de tres bloques. De manera especialmente preferente, como copolímero de tres bloques se emplea un polímero S_1-B-S_2 , en el cual el bloque de estireno S_1 presenta un peso molecular, promedio en peso, M_w comprendido entre 20.000 y 200.000, de manera preferente comprendido entre 50.000 y 120.000, el bloque de butadieno B presenta un M_w comprendido entre 30.000 y 300.000, de manera preferente comprendido entre 100.000 y 200.000, y el bloque de estireno S_2 presenta un M_w comprendido entre 1.000 y 100.000, de manera preferente comprendido entre 5.000 y 30.000.

De igual modo, el procedimiento, de conformidad con la invención, permite en el caso de los copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno, en el caso del polibutadieno y en el caso del poliisopreno, un control del contenido en enlaces 1,2-vinílicos en el polibutadieno o bien en el poliisopreno. Puesto que las propiedades mecánicas de estos polímeros están determinadas, así mismo, por el contenido 1,2-vinílico del polibutadieno o bien del isopreno, el procedimiento posibilita, por lo tanto, la obtención de polibutadieno, de poliisopreno o bien de copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno con propiedades a la medida.

Por ejemplo, si se emplea - no de conformidad con la invención - en lugar de la composición de iniciador, de conformidad con la invención, el metal sodio en tetrahidrofurano, el poliisoprenos, preparado de este modo, presenta un elevado contenido en enlaces 1,2-vinílicos, lo cual proporciona un perfil de propiedades diferente, especialmente proporciona propiedades mecánicas diferentes.

ES 2 320 873 T3

Los polímeros, de conformidad con la invención, se caracterizan, así mismo, por un bajo contenido en monómeros residuales o bien en oligómeros residuales. Esta ventaja se pone especialmente de manifiesto en el caso de los polímeros PS, HIPS y P-S-B, que contienen estireno, puesto que el bajo contenido en monómeros residuales de estireno y en oligómeros de estireno hace innecesaria una desgasificación ulterior - por ejemplo en una extrusora con desgasificación, relacionada con mayores costes y deterioros térmicos desfavorables del polímero (despolimerización) -.

Los polímeros pueden contener aditivos y agentes auxiliares para la transformación usuales, por ejemplo agentes lubricantes o agentes para el desmoldeo, agentes colorantes tales como, por ejemplo, pigmentos o colorantes, agentes protectores contra la llama, agentes antioxidantes, estabilizantes contra la acción de la luz, agentes de carga o bien de refuerzo en forma de fibras y en forma de polvo o antiestáticos, así como otros aditivos, o sus mezclas.

Los agentes lubricantes y para el desmoldeo adecuados son, por ejemplo, los ácidos esteáricos, el alcohol esteárico, los ésteres del ácido esteárico o las amidas del ácido esteárico, los estearatos metálicos, las ceras de Montana y aquellas a base de polietileno y de polipropileno.

Los pigmentos son, por ejemplo, el dióxido de titanio, las ftalocianinas, el azul ultramarino, los óxidos de hierro o el hollín, así como las clases de los pigmentos orgánicos. Se entenderán por colorantes todos aquellos colorantes que puedan ser empleados para la coloración transparente, semitransparente o no transparente de los polímeros, especialmente aquellos que son adecuados para la coloración de los copolímeros de estireno. Tales colorantes son conocidos por el técnico en la materia.

Como agentes protectores contra la llama pueden ser empleados, por ejemplo, los compuestos halogenados o fosforados, conocidos por el técnico en la materia, el hidróxido el magnesio, así como otros compuestos usuales, o sus mezclas.

Los antioxidantes adecuados (estabilizantes frente al calor) son, por ejemplo, los fenoles estéricamente impedidos, las hidroquinonas, diversos representantes substituidos de este grupo, así como sus mezclas. Estos antioxidantes pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo, bajo los nombres registrados Topanol® o Irganox®.

Los estabilizantes adecuados contra la acción de la luz son, por ejemplo, las resorcinas substituidas de diversas maneras, los salicilatos, los benzotriazoles, las benzofenonas, las HALS (aminas impedidas estabilizantes contra la luz -Hindered Amine Light Stabilizers-), tales como las que pueden ser adquiridas en el comercio por ejemplo con el nombre comercial Tinuvin®.

Como ejemplos de materiales de carga en forma de fibras o bien en forma de polvo pueden citarse las fibras de carbono o las fibras de vidrio en forma de tejidos de vidrio, de esteras de vidrio o de rovings de cera de vidrio, vidrio cortado, esferas de vidrio así como wollastonita, siendo especialmente preferentes las fibras de vidrio. Cuando se utilizan fibras de vidrio, éstas pueden estar acabadas con una cola y con un promotor de la adherencia para conseguir una mejor compatibilidad con los componentes de la mixtura. La incorporación de las fibras de vidrio puede llevarse a cabo tanto en forma de fibras de vidrio cortas así como, también, en forma de madejas continuas (rovings).

Como materiales de carga en forma de partículas son adecuados el hollín, el ácido silícico amorfo, el carbonato de magnesio (la creta), el cuarzo pulverizado, la mica, la biotita, la bentonita, el talco, el feldespato o, de manera especial, los silicatos de calcio tales como la wollastonita y el caolín.

Los antiestáticos adecuados son, por ejemplo, los derivados amínicos tales como las N,N-iso(hidroxiálquil)alquilaminas o las N,N-iso(hidroxiálquil)alquilenaminas, los ésteres de polietilenglicol o el monoestearato de glicerina y el diestearato de glicerina, así como sus mezclas.

Los aditivos individuales son utilizados en cantidades respectivamente usuales de tal manera que son innecesarias explicaciones más detalladas.

La obtención de las masas de moldeo, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo según procedimientos de mezcla en sí conocidos, por ejemplo mediante fusión en una extrusora, en una mezcladora de tipo Banbury, en una amasadora, en un banco de laminación o en un calandria. Sin embargo, los componentes pueden ser empleados también en "frío" y la mezcla pulverulenta o constituida por granulados se funde y se homogeneiza solamente durante la transformación.

De manera preferente, se mezclan los componentes, en caso dado con los aditivos citados, en una extrusora o en otro dispositivo mezclador a temperaturas comprendidas entre 100 y 320°C bajo fusión, y son descargados. Es especialmente preferente el empleo de una extrusora.

A partir de las masas de moldeo pueden fabricarse cuerpos moldeados (también productos semimanufacturados, láminas, películas y espumas) de cualquier tipo.

ES 2 320 873 T3

Por lo tanto, el objeto de la invención está constituido también por el empleo de los polímeros, de conformidad con la invención, para la fabricación de cuerpos moldeados, de láminas, de fibras y de espumas, así como por los cuerpos moldeados, las láminas, las fibras y las espumas que pueden ser obtenidas a partir de los polímeros.

Ejemplos

1. Obtención de las composiciones de iniciador

Se emplearon los siguientes compuestos:

Hidruro de litio (LiH) e hidruro de sodio (NaH) en forma de producto sólido de la firma Aldrich,

Triisobutilaluminio (TIBA) en forma de solución acabada 1,0 molar en tolueno de la firma Aldrich,

Tolueno de la firma BASF, purificado y secado con óxido de aluminio.

Rutina general para los ejemplos II hasta I6

El hidruro de metal alcalino (con relación al tipo y cantidad véase la tabla 1) se combinó con una solución 1,0 molar de TIBA en tolueno (con relación a la cantidad de la solución véase la tabla 1) a 25°C, bajo agitación y la mezcla se agitó a 50°C, durante 24 horas, tras adición de tolueno (con relación a la cantidad véase la tabla 1). Se obtuvo una solución de iniciador, que se utilizó a continuación como tal. La relación molar entre el aluminio y el metal alcalino está dada en la tabla 1. Se trabajó en una caja de guantes con exclusión de la humedad en una atmósfera de nitrógeno.

TABLA 1

Composiciones de iniciador

Ejp.	Hidruro de metal alcalino	Solución de TIBA	Tolueno	Relación molar Al/Li o bien Al/Na
I1	0,8 g de LiH	40 ml	960 ml	0,4:1
I2	0,8 g de LiH	70 ml	930 ml	0,7:1
I3	0,8 g de LiH	90 ml	910 ml	0,9:1
I4	2,4 g de NaH	40 ml	960 ml	0,4:1
I5	2,4 g de NaH	70 ml	930 ml	0,7:1
I6	2,4 g de NaH	90 ml	910 ml	0,9:1

2. Polimerización de los monómeros

Se utilizaron los compuestos indicados en 1 o bien los compuestos siguientes:

Estireno, isopreno y 1,3-butadieno de la firma BASF, respectivamente purificados y secados con aluminóxano,

sec.-Butil-litio de la firma FMC,

Metanol e isopropanol de la firma BASF,

Ciclohexano de la firma BASF, purificado y secado con aluminóxano, tetrahidrofurano (THF) de la firma BASF.

ES 2 320 873 T3

Todas las polymerizaciones se llevaron a cabo con exclusión de la humedad bajo atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes.

Se determinaron los pesos moleculares de los polímeros, indicados a continuación (promedio en peso M_w y promedio en número M_n) por medio de la cromatografía de permeación de gel (GPC). Las particularidades fueron las siguientes: eluyente tetrahidrofurano; caudal 1,2 ml/min; detector de IR o bien detector de UV; tres columnas separadoras de gel de estirenodivinilbenceno (35°C, respectivamente 300 x 8 mm) PLgel Mixed B de la firma Polymer Laboratories; calibración con patrones de poliestireno, con patrones de poliisopreno o bien con patrones de polibutadieno según el polímero obtenido.

La heterogeneidad M_w/M_n se calculó a partir de M_w y de M_n .

La proporción de estireno de los cauchos se determinó mediante la evaluación de los espectros de resonancia magnética nuclear 1H (NMR nuclear magnetic resonance). El contenido en enlaces 1,2-vinílicos en el polibutadieno, en el poliisopreno o bien en la parte de butadieno del copolímero en forma de bloques de estireno-butadieno se determinaron mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{13}C .

2a) Obtención de poliestireno (PS)

Rutina general para los ejemplos PS1 hasta PS9V

Se aportaron, a 27 ml de tolueno, bajo agitación, a 100°C, una de las soluciones iniciadoras preparadas previamente en los ejemplos I1 hasta I6 - o bien el iniciador como producto sólido en los ejemplos PS8V y PS9V - (con relación al tipo y la cantidad véase la tabla 2) y estireno monómero (con relación a la cantidad véase la tabla 2). La disminución de la concentración en estireno se siguió por gravimetría. Al cabo de una determinada duración de la reacción (véase la tabla 2) se interrumpió la polymerización mediante la adición de 1 ml de metanol. La tabla 2 contiene la conversión alcanzada en este instante. Se determinaron los pesos moleculares M_w y M_n de la mezcla polímera obtenida mediante análisis por GPC y se calculó la heterogeneidad M_w/M_n , véase la tabla 2.

TABLA 2

Poliestireno (n.b. no determinado, V significa comparativo)

Ejp.	Solución iniciadora *	Estireno	Duración de la reacción	Conversión	M_n [g/mol]	M_w/M_n
PS1	3 ml I1	3,5 ml	5 h	13 %	1.800	1,3
PS2	3 ml I2	3,5 ml	5 h	8 %	1.000	1,2
PS3	3 ml I3	3,5 ml	24 h	15 %	1.600	1,1
PS4	3 ml I3	35 ml	260 h	95 %	120.000	1,2
PS5	3 ml I4	3,5 ml	2 h	82 %	6.800	1,3

Ejp.	Solución iniciadora *	Estireno	Duración de la reacción	Conversión	M _n [g/mol]	M _w /M _n
PS6	3 ml I5	3,5 ml	2 h	41 %	6.800	1,3
PS7	3 ml I6	3,5 ml	2 h	20 %	2.000	1,2
PS8V	0,1 g LiH	3,5 ml	24 h	< 1 %	n.b.	n.b.
PS9V	0,1 g NaH	3,5 ml	24 h	< 1 %	n.b.	n.b.
* Ejemplos PS8V y PS9V: iniciador como producto sólido						

Los ejemplos muestran que se obtienen polímeros de poliestireno con una menor heterogeneidad y con pesos moleculares “a medida”.

A medida que aumenta el contenido en organilo de aluminio de la composición de iniciador (relación molar Al/Li o bien Al/Na en los ejemplos PS1 o bien PS5 de 0,4:1, en los ejemplos PS2 o bien PS6 de 0,7:1, en los ejemplos PS3 o bien PS7 de 0,9:1) disminuye la conversión dentro de la serie PS1 hasta PS3 o bien PS5 hasta PS7, como era de esperar, puesto que el organilo de Al actúa como retardador. (En el caso del ejemplo PS3 la conversión es mayor únicamente debido a que la duración de la polimerización es sensiblemente más prolongada, de 24 horas en lugar de 5 horas).

El ejemplo PS4 se diferencia el ejemplo PS3 en que la cantidad de los monómeros es mayor y en que la duración de la reacción es más larga. De este modo pueden obtenerse polímeros con un elevado peso molecular.

La comparación entre LiH (serie PS1 hasta PS3) con NaH (serie PS5 hasta PS7), indica que el NaH proporciona - incluso a pesar de una duración más corta de la polimerización - conversiones mayores y pesos moleculares mayores que el LiH.

Los ejemplos comparativos PS8V y PS9V ilustran que los monómeros no se polimerizan (ausencia de conversión al cabo de 24 horas), cuando se utiliza LiH o bien NaH sin organilo de aluminio - lo cual no corresponde a la invención -.

2b) Obtención de poliisopreno (PI)

Rutina general para los ejemplos PII hasta PI3

Se aportaron, a 27 ml de tolueno, bajo agitación, a 80°C, una solución iniciadora (con relación al tipo y la cantidad véase la tabla 3) e isopreno monómero (con relación a la cantidad véase la tabla 3). La disminución de la concentración en isopreno se siguió mediante gravimetría. Al cabo de una duración determinada de la reacción (véase la tabla 3) se interrumpió la polimerización mediante el aporte de 1 ml de metanol. La tabla 3 contiene la conversión alcanzada en este instante. Se determinaron los M_w y M_n de la mezcla polímera obtenida mediante análisis por GPC y se calculó la heterogeneidad, véase la tabla 3, así mismo se determinó la proporción de los diversos enlaces vinílicos por medio de la ¹³C-NMR.

Tabla 3: poliisopreno

Ejp.	Solución iniciadora	Isopreno	Duración de la reacción	Conversión	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Enlaces vinílicos
PI1	3 ml I1	8 ml	7 días	9 %	49.000	1,2	0 % 1,2-vinilo
							90 % 1,3-trans
							10 % 3,4-trans
PI2*	3 ml I1	8 ml	7 días	76 %	47.000	1,2	1,6 % 1,2-vinilo
							59,6 % 1,4-trans
							38,9 % 3,4-trans
PI3	2,5 ml I4	8 ml	4 días	70 %	46.000	1,3	3,5 % 1,2-vinilo
							43 % 1,4-trans
							53,5 % 3,4-trans

* A la carga se le añadieron, además, 10 mol eq /Li THF

ES 2 320 873 T3

Los ejemplos ilustran que los polímeros de poliisopreno presentan una baja heterogeneidad y pesos moleculares a medida.

Mediante la adición de THF en el ejemplo PI2, en comparación con el ejemplo PI1, pueden modificarse las proporciones de los enlaces 1,2-vinílico, 1,4-trans y 3,4-trans y, de este modo, puede controlarse la microestructura del polímero y aumentarse la conversión.

Cuando se utiliza NaH en lugar de LiH en la composición de iniciador, pueden conseguirse mayores conversiones: en el ejemplo PI3 (con NaH) la conversión es, a pesar de que la duración de la polimerización es considerablemente más corta, mayor que en el ejemplo PI1 (con LiH).

2c) Obtención de polibutadieno (PB)

15 Ejemplo PB1

Se aportaron, a 27 ml de tolueno, bajo agitación, a 80°C, 3 ml de la solución iniciadora I5 y una cantidad de butadieno monómero tal que la concentración en butadieno en la mezcla fue de 1 mol/litro. La disminución de la concentración en butadieno se siguió mediante gravimetría. Al cabo de una duración de la reacción de 2 días se interrumpió la polimerización mediante el aporte de 1 ml de metanol. La conversión alcanzada fue del 10%. Se determinó un 25% en enlaces 1,2-vinílicos y un 55% de enlaces 1,4-trans mediante la ¹³C-NMR.

2d) Obtención de copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno (PSB)

25 Rutina general para los ejemplos PSB1 hasta PSB4

Se prepararon copolímeros en forma de bloques lineales mediante la polimerización secuencial de estireno o bien de mezclas de butadieno-estireno. Con esta finalidad se dispusieron inicialmente 500 ml de ciclohexano y se agitaron. La tabla 4a abarca los iniciadores, los monómeros y las temperaturas que han sido empleados para los bloques individuales. Los monómeros y el iniciador para el bloque siguiente fueron aportados solamente después de que se habían consumido los monómeros para el bloque precedente. En el caso de los ejemplos PSB1 y PSB2 se interrumpió la reacción a continuación con isopropanol. La tabla 4b contiene, así mismo, la estructura los bloques de los polímeros obtenidos y la proporción en peso de los bloques individuales en el polímero bloque.

En la tabla 4a significa:

I5:	solución iniciadora del ejemplo I5
1 M TIBA:	solución 1,0 molar de TIBA en tolueno
B:	butadieno monómero
S:	estireno monómero
}	adición conjunta.

En la tabla 4b significa:

S ₁ , S ₂ , S ₃ :	bloque de estireno
(B/S) ₁ , (B/S) ₂ :	bloque de butadieno-estireno.

ES 2 320 873 T3

TABLA 4a

Copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno

Ejp.	IPSB1	PSB2	IPSB3	IPSB4
Bloque 1				
- Iniciador	16 ml I5	16 ml I5	13 ml I5	13 ml I5
- Monómero	36 g S	16 g S	78 g S	79 g S
- Temperatura	100°C	100°C	100°C	100°C
Bloque 2				
- Iniciador	0,3 ml 1M TIBA	0,3 ml 1M TIBA	45 ml I5	45 ml I5
- Monómero	23 g B	23 g B	46 g S	50 g S
	23 g S ¹	23 g S ¹		
- Temp.	120°C	120°C	120°C	120°C
Bloque 3				
- Iniciador	-	-	1 ml 1M TIBA	1 ml 1 M TIBA
- Monómero	23 g B	23 g B	23 g B	34 g B
	23 g S ¹	23 g S ¹	23 g S ¹	34 g S ¹
- Temperatura	120°C	120°C	120°C	120°C
Bloque 4				
- Iniciador	-	-	-	-
- Monómero		74 g S	90 g S	26 g S
				-
Bloque 3				
- Temperatura		120°C	120°C	120°C
				-

TABLA 4b

Estructura de los bloques del copolímero en forma de bloques

Ejemplo	Estructura de los bloques y proporción en peso de los bloques en el copolímero en forma de bloques [% en peso]
PSB1	$S_1 - (B/S)_1 - (B/S)_2 - S_2$ 18- 23- 23- 36
PSB2	$S_1 - (B/S)_1 - (B/S)_2 - S_2$ 8- 23- 23- 46
PSB3	$S_1 - S_2 - (B/S)_2 - S_3$ 39-23- 25- 13
PSB4	$S_1 - S_2 - (B/S)_2$ 40-26- 34

A partir de los copolímeros en forma de bloques lineales, PSB3 o bien PSB4, se prepararon copolímeros en forma de bloques con forma de estrella mediante reacción de copulación de las cadenas polímeras vivas, empleándose aceite de semillas de linaza epoxidado como agente de copulación (Edenol® B316 de la firma Henkel). En particular se procedió como se ha descrito en la publicación WO-A 00/58380, ejemplo 6 hasta 8 en las páginas 8 hasta 9.

Los ejemplos muestran, que mediante el correspondiente cambio de los monómeros y de los iniciadores pueden prepararse copolímeros en forma de bloques de estireno-butadieno a medida. Éstos pueden hacerse reaccionar para dar polímeros en forma de estrella.

En este caso, no tienen que ser preparados todos los bloques según el procedimiento de conformidad con la invención. Por el contrario, puede prepararse un bloque, de conformidad con la invención, con un iniciador de hidruro de metal alcalino-orgánico de aluminio, preparándose el otro bloque sin embargo según otros procedimientos.

2e) Obtención de poliestireno resiliente (HIPS)

Como componentes de caucho se emplearon copolímeros en forma de bloques K de estireno-butadieno, no correspondiendo a la invención los copolímeros en forma de bloques K1, K2 y K3, mediante el empleo de sec.-butilitio.

Cauchos K1 y K2: copolímeros de dos bloques de butadieno-estireno B-S, disueltos en estireno monómero.

Para K1 se procedió como se ha descrito en la publicación DE-A 100 22 504, ejemplo K1 en la página 4, líneas 10-25. Para K2 se procedió como se ha descrito en la publicación DE-A 100 22 504, ejemplo K3 en la página 4, líneas 42-56. Los pesos moleculares M_w fueron en el caso del caucho K1: bloque de polibutadieno 100.000, bloque de poliestireno 85.000, y en el caso del caucho K2: bloque de polibutadieno 160.000, bloque de poliestireno 95.000.

Caucho K3: copolímero de tres bloques estireno-butadieno-estireno S-B-S disuelto en estireno monómero.

Se procedió como se ha descrito en la publicación DE-A 100 22 504, ejemplo K5 en la página 5, líneas 6-20. Los pesos moleculares M_w fueron: primer bloque de estireno 15.000, bloque de butadieno 120.000, segundo bloque de estireno 70.000.

El HIPS se preparó mediante polimerización continua llevándose a cabo la polimerización del estireno según el procedimiento de conformidad con la invención en presencia de los cauchos precedentes K1, K2 o bien K3 según la rutina siguiente.

ES 2 320 873 T3

Ejemplos HI1 hasta HI3

Se dosificaron en una cuba con agitación de 1,9 litros, bajo agitación, de manera continua

para HI1 363 g/h, para HI2, 380 g/h, para HI3 361 g/h

de estireno y

para HI1 653 g/h de la solución de caucho K1,

para HI2 661 g/h de la solución de caucho K2,

para HI3 688 g/h de la solución de caucho K3

y 35 ml/h

del iniciador I3 para HI1,

del iniciador I6 para HI2,

del iniciador I3 para HI3

y se mantuvo a 90°C (HI2: 93°C). La mezcla tenía un contenido en materia sólida

de un 41% en peso para HI1, de un 43% en peso para HI2, de un 40% en peso para HI3

y se hizo pasar a continuación a través de un reactor de torre de 4 litros, agitado, que estaba dotado con dos zonas de calefacción de igual tamaño (temperatura interna de la primera zona 120°C, temperatura interna de la segunda zona 160°C). La descarga del reactor se combinó con 10 g/hora de una solución al 10% en peso de metanol en tolueno, a continuación se hizo pasar a través de un mezclador, en el que se había dosificado un 2,5% en peso de aceite mineral, con relación a la mezcla de la reacción, y, por último, a través de un segmento tubular calentado hasta 240°C. Por último se descomprimió a través de una válvula reguladora de la presión en un bote de vacío que se hizo trabajar a 10 mbars. La fusión se descargó con un husillo de transporte y se granuló. La conversión fue cuantitativa.

La matriz de poliestireno tenía un peso molecular M_w de

168.000 para HI1, de 163.000 para HI2, de 175.000 para HI3

y una heterogeneidad M_w/M_n de

2,8 para HI1, de 2,6 para HI2, de 2,7 para HI3.

El contenido en monómeros residuales en los tres ejemplos fue < 5 ppm para el estireno y < 5 ppm para el etilbenceno.

Ejemplo HI4

Se repitió el ejemplo HI3 con la diferencia de que se utilizó el iniciador I6.

4. *Propiedades de los polímeros HIPS obtenidos*

A partir de los granulados de HIPS se fabricaron probetas prensadas según la norma DIN 16770 parte 1 y probetas inyectadas según la norma ISO 3167.

La tensión en el límite elástico y la dilatación a la rotura se determinaron según la norma DIN 53455 a 23°C.

El brillo superficial se determinó con ayuda de la medición del brillo con un reflectómetro micro-TRI-gloss de la firma BYK-Gardner como valores del reflectómetro según la norma DIN 67530 con un ángulo de observación de 60° y de 20°.

Se determinó la resiliencia con entalla perforada según la norma DIN 53753 a 23°C sobre placas prensadas con unas dimensiones de 50 x 6 x 4 mm y diámetro de los agujeros de 3 mm.

ES 2 320 873 T3

La resistencia geométrica al calor Vicat B de las probetas se determinó por medio de la temperatura de reblandecimiento Vicat. La temperatura de reblandecimiento Vicat se determinó según la norma DIN 53 460, método B, con una fuerza de 49,05 N y con un aumento de la temperatura de 50 K por hora en barretas normalizadas.

- 5 La aptitud a la fluencia de las masas de moldeo se determinó como índice de fusión en volumen (Melt Volume Index (MVI)) según la norma DIN 53 735 a una temperatura de 260°C y con una carga de 5 kg.

La tabla 5 reúne los resultados.

TABLA 5

Propiedades de HIPS (n.b. no determinado)

Ejemplo	HI1	HI2	HI3	HI4
Tensión en el límite elástico [N/mm ²]	32,1	32,5	30,3	29,5
Brillo superficial [%] a 60°/20°	91/62	n.b.	n.b.	n.b.
Dilatación a la rotura [%]	11	23	25	32
Resiliencia con entalla perforada [kJ/m ²]	4,5	12,6	15,1	14,7
MVI [ml/10 min]	7,6	6,4	4,8	5,2
Vicat B [°C]	89	91	91	90

- 35 Los ejemplos demuestran que pueden obtenerse polímeros con propiedades mecánicas y térmicas a medida con el procedimiento de conformidad con la invención.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la homopolimerización o para la copolimerización aniónica de monómeros de estireno o de monómeros diénicos o de sus mezclas en presencia de una composición de iniciador, conteniendo la composición de iniciador, al menos, un hidruro de metal alcalino elegido entre LiH, NaH y KH, y, al menos, un organilo de aluminio y estando comprendida entre 0,01:1 y 5:1 la relación en moles entre el organilo de aluminio y el hidruro de metal alcalino.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza triisobutilaluminio como organilo de aluminio.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se utiliza estireno como monómero de estireno.

15 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que se utiliza butadieno o isopreno o sus mezclas como monómero diénico.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65