

O.50372 OPC

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑫ AI
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	476.696	
	19-12-1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

⑭ PRIORIDADES:		
⑮ NUMERO	⑯ FECHA	⑰ PAIS
30946 A/77	20-12-1977	ITALIA
⑱ FECHA DE PUBLICIDAD	⑲ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29C	
㉑ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE TRES "BLOQUES"		
㉒ SOLICITANTE (ES)		
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216		
㉓ INVENTOR (ES)		
Paolo GIUSTI		
㉔ TITULAR (ES)		
㉕ REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros de tres bloques, de tipo ABA y ABC, donde los bloques A y C son de naturaleza plastomérica y el bloque de tipo B es de naturaleza elastomérica.

5 Los sectores de aplicación de los polímeros de tres bloques obtenidos según la presente invención son los sectores típicos de los elastómeros termoplásticos.

Las propiedades elastoméricas de estos copolímeros son debidas a la inmiscibilidad de los polímeros que constituyen los bloques A (ó C) y B. Se genera así en el material una estructura de dos fases en la cual los dominios plastoméricos A y C asumen la función de reticulantes y reforzantes de la matriz elastomérica que constituye el bloque central.

10 Por ello, a temperatura ambiente el copolímero ABA ó ABC se comporta como un caucho vulcanizado. Mediante calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea (en el caso de polímero amorfo) o de fusión (en el caso de polímero cristalino) de la fase plastomérica A ó C, el material se comporta como los termoplásticos convencionales y es por tanto transformable según las tecnologías corrientes para tales materiales.

15 Los dominios rígidos vuelven a formarse en el sucesivo enfriamiento y el material recobra sus características elastoméricas.

25 Las ventajas de un elastómero termoplástico con respecto a los cauchos tradicionales son evidentes: reprocesabilidad de productos gastados, de trozos, de desechos con la consiguiente conservación de los recursos y del ambiente.

Algunos elastómeros termoplásticos, obtenidos mediante procesos de polimerización iónica, entraron en el comercio en los años setenta como productos obtenidos por vía aniónica, en los cuales el bloque central es generalmente polibutadieno o poliisopreno y los bloques terminales son poliestireno o poliestireno diversamente sustituido.

Los materiales de esta naturaleza presentan, a causa de la insaturación existente en la fase elastomérica, escasa resistencia a la oxidación y al envejecimiento y pueden estabilizarse recurriendo al empleo de aditivos, tal como ocurre en el caso de los cauchos tradicionales.

Los copolímeros de tres bloques obtenidos según el procedimiento de la presente invención presentan la notable ventaja de poseer una fase elastomérica constituida por un polímero saturado y de ser por tanto de por sí resistentes a la oxidación así como al envejecimiento. En efecto, se ha comprobado sorprendentemente que es posible sintetizar un elastómero termoplástico mediante un único proceso de polimerización a través de una catálisis de tipo catiónico utilizando en particular, para la formación del bloque elastomérico, isobutileno que, como es sabido, da lugar a un elastómero saturado.

El procedimiento consiste en polimerizar primero el monómero que da lugar al bloque A de tipo plastomérico en condiciones tales que se mantengan "en vida" los centros activos en las extremidades de las cadenas en crecimiento durante un tiempo suficientemente largo para permitir la adición al sistema del segundo monómero (isobuteno) capaz

de dar lugar al bloque elastomérico de tipo B. Operando normalmente, cuando todo el segundo monómero ha dado origen al bloque elastomérico de tipo B, se está en presencia de un copolímero de dos bloques de tipo AB que, en general, no es idóneo para comportarse como centro activo para el crecimiento del tercer bloque de tipo A ó C.

El uso del sistema catalítico según la presente invención permite, sin embargo, obtener en la etapa intermedia una especie polimérica de dos bloques de tipo AB dotada en la extremidad del bloque B de un adecuado grupo funcional capaz de dar lugar, en presencia de un nuevo agente catalítico que es adicionado juntamente con la última cantidad de monómero, a un nuevo centro activo sobre el cual se produce el crecimiento del tercer bloque de tipo A ó C.

Los compuestos que pueden ser utilizados para la producción de bloques de tipo A y C son aquellos convencionalmente empleados para obtener plastómeros recurriendo a polimerizaciones de tipo catiónico. Estos son, por tanto, aquellos que presentan en la molécula al menos una insaturación preferiblemente, pero no limitativamente, olefínica. Por consiguiente, pueden ser seleccionados de la clase de los hidrocarburos insaturados conteniendo la insaturación olefínica en cadena y presentando incluso eventualmente sustituyentes constituidos por radicales hidrocarbúricos saturados, cíclicos o aromáticos. Los compuestos de la clase arriba definida, constituidos esencialmente por carbono e hidrógeno, pueden presentar también átomos diferentes, tales como oxígeno (benzofurano, anetol), nitrógeno (vinil carbazol) y similares.

Los compuestos preferidos pueden seleccionarse de entre aquellos de hasta 20 átomos de carbono.

Los compuestos que pueden ser utilizados para la producción del bloque elastomérico B son, además del isobutileno, todos aquellos monómeros que polimerizan con mecanismo catiónico dando lugar a un polímero saturado de naturaleza elastomérica (por ejemplo viniléteres).

Los disolventes empleados son aquellos generalmente utilizados en la producción de los cauchos butílicos, es decir cloruro de etilo o de metilo, cloruro de metileno, etc. Sin embargo, también pueden ser utilizados disolventes hidrocarbúricos que sean líquidos a la temperatura de reacción, por ejemplo pentano, isopentano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, etc., o bien también disolventes mantenidos en fase líquida a la temperatura de reacción, tales como por ejemplo los propios monómeros o uno de ellos.

En lo que se refiere al sistema catalítico para la polimerización del primer bloque plastomérico pueden ser utilizados halogenuros del boro y del aluminio en presencia de cantidades cocatalíticas de isobutileno.

Para la polimerización del segundo bloque plastomérico deberá ser utilizado un compuesto de fórmula AlR_2X , donde R representa un hidrógeno o un radical hidrocarbúrico de hasta 8 átomos de carbono, X es igual a R o representa un halógeno, tal como Br, Cl, F e I.

Los resultados más interesantes desde el punto de vista industrial se han obtenido utilizando estireno, isobuteno y paradimetilestireno como monómeros para originar

los bloques A, B y C, respectivamente, cloruro de metileno como disolvente, tricloruro de aluminio y aluminio dietilmonocloruro como iniciadores. A estos compuestos se hace referencia, sin por otra parte pretender limitar la presente invención a los mismos, en la siguiente descripción de las fases del proceso de polimerización según el procedimiento de la invención.

A una solución de estireno en cloruro de metileno, mantenida a una temperatura comprendida entre -20 y -80°C , preferiblemente entre -30 ÷ -60°C , se adiciona primeramente el tricloruro de aluminio sin que se observe formación alguna de polímero.

La adición de isobuteno en cantidades cocatalíticas provoca la polimerización del estireno con conversiones prácticamente del 100 %. Añadiendo al final de la polimerización del estireno una cantidad adecuada de isobuteno se observa la polimerización completa también de este monómero.

Análisis completos del producto obtenido hasta aquí han demostrado que se trata de copolímero de dos bloques de tipo AB, provisto en la extremidad del bloque B de un átomo de cloro, en presencia de pequeñas cantidades de homopolímeros de tipo A y B.

Si se adicionan al sistema de reacción cantidades catalíticas de aluminio dietilmonocloruro y sucesivamente estireno (o paradimetilestireno) se observa la polimerización completa también de esta última cantidad de monómero con formación del copolímero de tres bloques de tipo ABA (ó ABC).

Los polímeros obtenidos según las modalidades descritas

fueron fraccionados por extracción en Soxhlet, realizándose extracciones múltiples con diversos disolventes según lo descrito en la literatura. J. P. Kennedy et al. J. Macromol. Sci. A9 (5), 833 (1975). La primera extracción
5 se efectuó con metil etil cetona (MEK) que es un buen disolvente para la fase poliestirénica, mientras que las sucesivas extracciones se efectuaron con n-alcanos (n-pentano y/u homólogos superiores) que son buenos disolventes de la fase poliisobutilénica.

10 Los diversos polímeros fueron caracterizados determinando el peso molecular (por vía viscosimétrica, según se describirá más adelante) y la estructura (análisis térmico diferencial, DSC, y espectroscopio IR).

Los pesos moleculares (viscosimétricos), M_v , se obtuvieron, una vez determinada la viscosidad intrínseca, $[\eta]$,
15 de las soluciones de polímero en tolueno a 30°C, en base de la siguiente ecuación.

$$\ln M_v = 1,46 \cdot \ln [\eta] + 12,794$$

Con estas determinaciones quedó asegurado que los polímeros
20 obtenidos según el procedimiento de la presente invención están esencialmente constituidos por copolímeros de tres bloques, de tipo ABA ó ABC.

Los siguientes ejemplos sirven para mejor ilustrar la
invención, sin por otra parte limitarla; en efecto, se ha
25 considerado conveniente ilustrar la invención con referencia al caso particular de la preparación de los elastómeros termoplásticos estireno-isobuteno-estireno y estireno-isobuteno-paradimetilestireno, dada la importancia de los

mismos desde el punto de vista industrial. Lógicamente, en base de dichos ejemplos, así como también de la descripción precedente, cualquier entendido en la materia es capaz de llevar a cabo numerosas variantes y aplicaciones de la propia invención sin por ello apartarse del ámbito de la misma.

EJEMPLO 1

Se emplea un calorímetro adiabático constituido enteramente de vidrio, provisto de agitador magnético, termómetro de hilo de platino y célula de conductibilidad, ambos vinculados a un registrador de dos canales. El calorímetro está conectado a un conducto de vacío por medio del cual es secado y desaireado.

En este aparato se introducen sucesivamente 120 cc de CH_2Cl_2 , 0,711 g de estireno (0,057 moles/l) y 1,9 mg de AlCl_3 ($1,2 \cdot 10^{-4}$ moles/l) manteniendo la temperatura a -45°C .

A la mezcla de reacción se añaden sucesivamente, bajo fuerte agitación, $0,1 \text{ cm}^3$ de isobutileno equivalentes a 60 mg ($8,9 \cdot 10^{-3}$ moles/l). Después de 5 minutos de esta adición, cuando la temperatura de la mezcla de reacción, elevada a causa de la polimerización del estireno, ha vuelto a estabilizarse a -45°C , se destilan en el reactor otros 0,480 g más de isobutileno (0,0714 moles/l). Se continúa la agitación durante 10 minutos después del final de la adición, luego se para la reacción mediante adición de metanol a la mezcla de reacción.

Se obtienen, después de precipitación en metanol, 1,24 g

de polímero seco (rendimiento = 99 %) que se someten a fraccionamiento, por extracciones múltiples, en un extractor de tipo Soxhlet. El peso de la fracción, que resulta soluble primeramente en MEK (primera extracción) y luego en n-pentano (extracciones sucesivas), y está constituida completamente por copolímero AB, resulta ser de 0,780 g equivalentes a un rendimiento del 62,4 %, y el polímero presenta una $[\eta] = 0,14$ dl/g, determinada en tolueno a 30°C, que corresponde a un peso molecular medio viscosimétrico igual a 21.000.

La muestra obtenida es sometida a análisis IR y el espectro resultante presenta todas las absorciones características del poliestireno y del poliisobuteno y es muy similar al obtenido a partir de una mezcla de los dos homopolímeros y no difiere mucho del espectro de un copolímero random de la misma composición. Por otra parte, el procedimiento empleado en el fraccionamiento excluye la posibilidad de que la fracción esté constituida por una mezcla de los dos homopolímeros y, además, la cinética de polimerización indica claramente que la muestra no puede ser un copolímero random, puesto que el isobuteno es adicionado cuando el estireno está ya todo él polimerizado.

Este copolímero, sometido a análisis al DSC, presenta dos transiciones vítreas: una a aproximadamente -65°C y otra a aproximadamente 85°C. La primera transición puede asociarse a los bloques de poliisobuteno. La ligera diferencia entre la Tg observada y la indicada (Polymer Handbook, Second Edition, J. Brandrup E.H. Immergut Editors, John Wiley & Son Inc. N.Y. 1975, capítulo III) para el poliisobuteno

(-73°C) puede ser atribuida a posibles diferencias de la técnica de medición así como a la presencia de algunas unidades estirénicas en los bloques elastoméricos y también a interacciones inter o intra-moleculares entre los bloques elastomérico y plastomérico del copolímero AB. La segunda transición es claramente atribuible a los bloques poliestirénicos incluso aunque resulta ligeramente más baja que la indicada para el poliestireno (100°C); la aparente discrepancia puede ser explicada con argumentos totalmente similares a los arriba expuestos, especialmente si se considera que la polimerización se lleva a cabo en presencia de una pequeña cantidad catalítica de isobuteno.

EJEMPLO 2

Se emplea un aparato totalmente similar al descrito en el Ejemplo 1.

En el mismo se introducen 120 cc de CH_2Cl_2 y 1,356 g de estireno (0,1087 moles/l) y, después, 2,5 mg de AlCl_3 ($1,6 \cdot 10^{-4}$ moles/l), manteniéndose la temperatura a -45°C. A la mezcla de reacción se adicionan sucesivamente, bajo fuerte agitación, 60 mg de isobuteno ($8,9 \cdot 10^{-3}$ moles/l). Después de esta adición se espera a que, una vez terminada la polimerización del estireno, la temperatura retorne a -45°C. Se introducen entonces en el reactor 0,705 g de isobuteno (0,105 moles/l) y, cuando también este monómero está completamente polimerizado, 12,1 mg de AlEt_2Cl ($8,44 \cdot 10^{-4}$ moles/l) y, de nuevo, 1,356 g de estireno (0,1087 moles/l).

Se prosigue la agitación durante 10 minutos después de finalizar la última adición, y luego se para la reacción

mediante introducción de metanol.

Se obtienen 3,28 g de polímero seco (rendimiento = 96 %) que presenta una $[\eta] = 0,20$ dl/g, determinada en tolueno a 30°C, correspondiente a un peso molecular medio viscosimétrico igual a aproximadamente 35.000. El polímero es sometido a fraccionamiento en extractor según las modalidades descritas en el Ejemplo 1. Resulta que el peso total de las fracciones solubles primeramente en MEK y después en n-pentano, y que están constituidas preferentemente por copolímeros ABA, asciende a 2,788 g equivalentes a un rendimiento respecto al polímero total del 85 %.

Estas fracciones se someten a análisis IR, obteniéndose un espectro que presenta las absorciones características del poliestireno y del poliisobuteno con diferentes alturas de los respectivos picos, indicando un mayor contenido en unidades estirénicas, lo cual concuerda con una naturaleza de tres bloques del polímero.

El diagrama del DSC del polímero obtenido es cualitativamente similar al obtenido con el polímero del Ejemplo 1, con la diferencia de un ligero aumento de la transición vítrea de los bloques elastoméricos y de la transición vítrea de los bloques poliestirénicos que coincide prácticamente con la del poliestireno homopolímero. Estas diferencias, y el hecho de que el peso molecular es notablemente más elevado que el del producto del Ejemplo 1, son una confirmación del hecho de que el producto está constituido por copolímeros de tres bloques.

EJEMPLO 3

Se emplea un reactor completamente de vidrio con una

capacidad de 300 cc, provisto de agitador mecánico y cubierta termométrica, previamente secado mediante calentamiento bajo flujo de argón seco y mantenido, durante la realización del experimento, bajo una ligera sobrepresión del propio argón (20 - 30 torr con respecto a la presión atmosférica).
5 En dicho aparato se introducen 120 cc de CH_2Cl_2 , 7,10 g de estireno y 13,35 mg de AlCl_3 , manteniéndose la temperatura a -45°C mediante un baño termostático. A la mezcla de reacción se adicionan sucesivamente, bajo fuerte agitación,
10 0,2 g de isobuteno; 5 minutos después de esta adición, cuando la temperatura, que entretanto ha aumentado, ha vuelto a estabilizarse a -45°C , se introducen en el reactor otros 5 g más de isobuteno. La polimerización de este último monómero termina en 3 minutos, añadiéndose entonces 12 mg de AlEt_2Cl
15 y después otros 7,1 g más de estireno. Se prosigue la agitación durante 10 minutos después del término de la citada adición, y luego se para la reacción mediante adición de metanol. Se obtienen 19 g de polímero seco (rendimiento 98 %), que son sometidos a fraccionamiento según el método ya descrito en el Ejemplo 1. El peso total de las fracciones solubles primeramente en MEK y después en n-pentano es de 15,7 g
20 (rendimiento respecto al total 83 %).

El copolímero así obtenido presenta una $[\eta] = 0,62 \text{ dl/g}$ determinada en tolueno a 30°C , que corresponde a un peso
25 molecular medio viscosimétrico igual a 180.000.

La muestra es caracterizada mediante análisis IR y DSC y posee características del todo similares al polímero obtenido en el Ejemplo 2.

El producto presenta un peso molecular más elevado a causa del menor "efecto pared" del reactor.

EJEMPLO 4

Se repite el experimento descrito en el Ejemplo 3 con la diferencia de que se emplea paradimetilestireno en lugar del estireno en la última adición. El peso de este monómero es igual a 7,5 g. Se obtienen 19 g de polímero seco con un rendimiento de aproximadamente el 96 %. El polímero es sometido a fraccionamiento del modo ya descrito en los ejemplos precedentes, y el peso total de las fracciones solubles primeramente en MEK y después en n-pentano, conteniendo el copolímero ABC, resulta ser igual a 15,5 g (con un rendimiento respecto al total equivalente al 82 %). La muestra presenta una $[\eta] = 0,57$ dl/g equivalente a un peso molecular medio viscosimétrico de 160.000.

Se efectúa el análisis IR del producto obtenido, obteniéndose un espectro que presenta todas las absorciones características del poliestireno, del poliisobuteno y del poliparadimetilestireno, muy similar al obtenido de una mezcla de los tres homopolímeros.

Debido al procedimiento utilizado para la polimerización (de cargas sucesivas) y a causa del aislamiento de las diversas fracciones de los polímeros debe excluirse la existencia tanto de terpolímeros casuales como de porciones mezcladas de homopolímeros puros de los monómeros individuales.

El análisis al DSC del copolímero obtenido da tres puntos de transición vítrea: -65°C (poliisobuteno), $+94^{\circ}\text{C}$ (poliestireno) y $+176^{\circ}\text{C}$, debiéndose atribuir este último al

poli-paradimetilestireno, de acuerdo con lo indicado en la literatura: R.W. Lentz et. al. Makromol. Chem. 177, 653 (76).

EJEMPLO 5

5 Se repite la experiencia descrita en el Ejemplo 4 con la diferencia de que la temperatura se mantiene a -30°C .

Se obtienen 17,8 g de polímero seco (rendimiento aproximadamente 94 %) que son sometidos al fraccionamiento del modo arriba descrito. Las fracciones solubles primeramente en MEK y después en n-pentano (obtenidas con un rendimiento respecto
10 al total del 83 %) están constituidas por un copolímero de tres bloques poliestireno-poliisobutileno-poliparadimetilestireno con características del todo similares a las del producto descrito en el Ejemplo 4, pero con una $[\eta] = 0,53$ dl/g, equivalente a un peso molecular de 142.000.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita
20 en la Solicitud de Patente Nº 30946 A/77, depositada en Italia en 20 de Diciembre de 1977, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:
25

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de tres bloques, caracterizado porque el copolímero se selecciona de entre los tipos ABA y ABC, donde A y C representan bloques
5 poliméricos de naturaleza plastomérica y B representa bloques de polímeros de naturaleza elastomérica.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la copolimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre -20 y -80°C en un solo reactor y mediante
10 las siguientes etapas:

- a) polimerización del monómero del bloque A en presencia de un catalizador constituido por un ácido de Lewis unido a cantidades cocatalíticas de isobuteno;
- b) adición del monómero del bloque B al término de la
15 polimerización del bloque A, hasta la completa polimerización del bloque;
- c) adición y polimerización del monómero del bloque C por acción catalítica de un compuesto de fórmula AlR_2X , donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbúrico con hasta 8 átomos de carbono, X es igual a R o bien repre-
20 senta un halógeno.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como bloques poliméricos A y C se eligen bloques poliméricos de monómeros que presenten en la
25 molécula una insaturación preferiblemente olefínica.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque como bloque polimérico A se elige un bloque polimérico del estireno y como bloque polimérico C se elige un bloque

polimérico del -paradimetilestireno.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como bloque polimérico B se elige un bloque polimérico de isobuteno.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como ácido de Lewis se elige $AlCl_3$.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como compuesto de fórmula AlR_2X se elige aluminio dietilmonocloruro.

10 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de reacción se elige preferiblemente entre -60 y $-30^\circ C$.

9^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE TRES BLOQUES,

15 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 19 de Diciembre de 1978.

ANIC S.p.A.
P.P.

J.M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO
p. p. Fdo. E. Farregueta Colón

