



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 634**

51 Int. Cl.:
C08F 297/04 (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01924992 .9**
96 Fecha de presentación : **12.04.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1307494**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **Un procedimiento para acoplar copolímeros de bloques estirénicos.**

30 Prioridad: **17.04.2000 US 197966 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

73 Titular/es: **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.**
P.O. Box 37666
1030 BH Amsterdam, NL

72 Inventor/es: **Bening, Robert, C. y**
Willis, Carl, L.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 634 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para acoplar copolímeros de bloques estirénicos.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para producir copolímeros de bloques estirénicos en el que las cadenas en crecimiento del copolímero de bloques se encuentra unidas utilizando un compuesto ligante que presenta al menos dos grupos funcionales. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para conseguir un acoplamiento de alta eficacia en copolímeros de bloques estirénicos usando diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno como compuesto ligante para acoplar juntas dos cadenas en crecimiento de copolímero de bloques.

Antecedentes de la invención

10 La producción de copolímeros de tribloque de estireno-dieno-estireno mediante acoplamiento del dibloque de estireno-dieno resulta bien conocida y presenta un número de ventajas con respecto a la producción de los polímeros correspondientes mediante polimerización completamente secuencial. Se consiguen tasas totales más elevadas y se forman bloques de estireno más simétricos ya que el proceso de acoplamiento evita el problema de cruzamiento encontrado cuando se inicia un tercer bloque de estireno en el método de polimerización
15 completamente secuencial. La simetría de los bloques de estireno resulta importante desde el punto de vista de un número de propiedades físicas que incluyen resistencia a la tracción.

Se ha documentado un gran número de compuestos orgánicos como agentes de acoplamiento útiles para dichos copolímeros de bloques. El agente de acoplamiento empleado más comúnmente para la producción de polímeros lineales es dibromoetano. Se pueden conseguir fácilmente eficacias de acoplamiento dentro del intervalo de 80 a 85
20 % con dibromoetano y los productos presentan una excelente estabilidad de viscosidad en masa fundida. No obstante, los productos se decoloran tras el envejecimiento a temperatura elevada debido a la presencia de bromuro de litio. Se conocen otros agentes de acoplamiento, que incluyen formiato de metilo y una variedad de silanos, para producir polímeros lineales con color estable, con una eficacia de acoplamiento razonablemente elevada, pero la mayoría de los productos exhiben un pobre estabilidad de la viscosidad en masa fundida.

25 La patente de EE.UU. N.º. 5.461.095 divulga polímeros acoplados que se dice presentan un elevada eficacia de acoplamiento, buena estabilidad en masa fundida y buena estabilidad de color. Se dice que estos polímeros se han producido usando compuestos epoxi aromáticos tales como éter de diglicilo de alta pureza, de alto contenido en diepoxi, o resinas epoxi de bisfenol A (DGEBA) como agente de acoplamiento. La resina EPON® 825 de Shell Chemical Company es un ejemplo de esta clase de resinas. Desafortunadamente, estas resinas epoxi aromáticas
30 presentan muy baja solubilidad en los disolventes de hidrocarburo alifático generalmente usados para la polimerización aniónica de copolímeros de bloques de estireno-dieno, tal como ciclohexano. Una consecuencia de esto es que el acoplamiento eficaz es difícil de conseguir sin mezcla intensa. Estas resinas epoxi aromáticas también tienden a ser bastante viscosas, haciendo más difícil una regulación precisa, lo que es un requisito para una elevada eficacia de acoplamiento y, dado que la solubilidad es baja, la dilución con un disolvente de proceso no
35 constituye una opción.

El documento WO 99/01490 describe el uso de éteres de glucidilo de poli(alcoholes alifáticos) como agentes de acoplamiento. Mientras que estos materiales presentan una baja viscosidad y buena solubilidad en disolventes de hidrocarburos, las calidades disponibles a nivel comercial se encuentran contaminadas con cantidades elevadas de material de monoepoxi y material hidroxílico. Se requiere una purificación costosa por medio de destilación a vacío
40 antes de lograr el acoplamiento de alta eficacia.

El diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno (VCHD) es un compuesto diepoxi soluble en hidrocarburos, de baja viscosidad que se encuentra disponible a nivel comercial con muy alta pureza (elevado contenido en diepoxi). No obstante, de manera general, se ha considerado no demasiado reactivo para su uso en la producción de copolímeros de bloques lineales. Por ejemplo, en el documento WO 99/01490, ensayo comparativo V6, se usó diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno para acoplar un polímero de poli(butadieno) en crecimiento a 50 °C. El rendimiento del acoplamiento
45 únicamente fue de 50,7 %. En la mayoría de las aplicaciones, resulta deseable que la eficacia de acoplamiento sea al menos de 70 %, preferentemente próxima a 80 %.

Se puede observar que existe una necesidad de un agente de acoplamiento para copolímeros de bloques estireno-dieno que proporcione un elevada eficacia de acoplamiento y que también genere productos que sean altamente estables en masa fundida y que presenten una buena estabilidad de color, al tiempo que exhiban una solubilidad en disolventes de hidrocarburos alifáticos relativamente buena. La presente invención proporciona un agente de acoplamiento y un proceso para conseguir una elevada eficacia de acoplamiento.
50

Sumario de la invención

55 En un aspecto, la presente invención es un proceso para acoplar copolímeros de bloques estirénicos que comprende mezclar diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno con un copolímeros de bloques en crecimiento que comprende al menos un bloque de monómeros polimerizados de hidrocarburos aromáticos de vinilo y al menos un

bloque de monómeros polimerizados de dieno conjugado, con una proporción molar de 0,40 a 0,60 y llevando a cabo la reacción de acoplamiento a una temperatura de 75 a 95 °C, y durante al menos 15 minutos, para producir un copolímeros de bloques estirénico.

5 En otro aspecto, la presente invención es una composición de polímero que comprende como máximo 30 % en peso de un copolímero de bloques estirénico que comprende al menos un bloque A de monómero(s) aromático de vinilo polimerizado y al menos un bloque B de dieno(s) conjugado polimerizado y al menos 70 % en peso del copolímero de bloques estirénico acoplado con el diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno.

10 La invención es un proceso para acoplar copolímeros de bloques estirénicos que utiliza diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno (VCHD) como agente de acoplamiento. En primer lugar, se polimeriza de forma aniónica estireno u otro hidrocarburo aromático de vinilo para producir un bloque polimérico de estireno en crecimiento con el peso molecular deseado. A continuación, se polimeriza de forma aniónica un dieno, tal como butadieno o isopreno, sobre el extremo en crecimiento del bloque polimérico de estireno. Esta polimerización se lleva a cabo de tal manera que el bloque de dieno tenga un peso molecular de la mitad del peso molecular deseado del polímero final. Posteriormente, se añade diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno a la mezcla de reacción con una proporción molar de 0,40 a 0,6, preferentemente de 0,5 a 0,55, moles de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno por cada mol de polímero, y se lleva a cabo la reacción a una temperatura de 75 °C a 95 °C, durante al menos 15 minutos, preferentemente al menos 30 minutos.

15 Sería deseable en la técnica de preparación de los copolímeros de bloques acoplados de estireno-dieno preparar dichos copolímeros usando un proceso que presente una elevada eficacia de acoplamiento. También resultaría deseable en la técnica de preparación de tales copolímeros si el copolímero pudiera ser usado como o en la preparación de adhesivos sensibles a la presión y adhesivos de fusión en caliente.

Descripción detallada de la invención

25 Como es bien sabido, se pueden preparar polímeros que contienen insaturación tanto aromática como etilénica por medio de copolimerización de uno o más diolefinas, en particular una diolefina, tal como butadieno o isopreno, con uno o más monómeros de hidrocarburo aromático de alqueno, tal como estireno. Por supuesto, estos copolímeros pueden ser aleatorios, cónicos, de bloques o cualquier combinación de éstos, en este caso de bloques. Los productos de la presente invención son preferentemente mezclas de al menos 70 % de tribloques A-B-A, siendo el resto dibloque A-B, preparadas mediante acoplamiento de copolímeros de dibloque A-B, en los que la unidad de monómero terminal del bloque B procede de isopreno o butadieno. También se pueden mezclar los dos polímeros restantes con otros polímeros de dibloque o tribloque o con polímeros radiales o con forma de estrella, es decir, polímeros de estructura general (A-B)_n-X, en la que n es mayor que 2. También se pueden preparar estructuras poliméricas mixtas por medio de acoplamiento de una mezcla de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno y otros agentes de acoplamiento.

35 Frecuentemente, los polímeros de diolefinas conjugadas y copolímeros de una o más diolefinas conjugadas y uno o más monómeros de hidrocarburo aromático de alqueno se preparan en disolución usando técnicas de polimerización aniónica. En general, cuando se usan técnicas aniónicas en disolución, estos copolímeros de bloques se preparan poniendo en contacto los monómeros a polimerizar de forma simultánea o secuencia con un compuesto metálico de organoalcalino en un disolvente apropiado a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente -150 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente a una temperatura de dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a 100 °C. Iniciadores de polimerización aniónica particularmente eficaces son compuestos de organolitio que presentan la fórmula general:



en la que:

R es un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o con sustitución alquilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y n es un número entero de 1 a 4.

45 La proporción molar del iniciador con respecto al monómero determina el tamaño del bloque, es decir, cuando mayor sea la proporción de iniciador con respecto a monómero menor es el peso molecular del bloque. Para los productos que se encuentran dentro del intervalo de interés de peso molecular, generalmente esto conduce a una concentración de iniciador dentro del intervalo de 0,25 a 50 milimoles por cada 100 gramos de monómero. Generalmente, la concentración de monómero (sólidos) viene determinada por las limitaciones en cuanto a viscosidad de la disolución de polímero resultante y retirada de calor durante la polimerización. De manera general, los sólidos de polimerización se encuentran dentro de intervalo de 5 por ciento en peso (% en peso) y 50 % en peso, preferentemente, de 20 % en peso y 40 % en peso.

55 En general, se puede usar cualquiera de los disolventes conocidos en la técnica anterior que resulte útil en la preparación de dichos polímeros. Disolventes apropiados, a continuación, incluyen hidrocarburos lineales y ramificados tales como pentano, hexano, heptano, octano y similares, así como también, sus derivados con sustitución alquilo; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y similares, así como también sus derivados con sustitución alquilo; hidrocarburos aromáticos y aromáticos con sustitución alquilo

tales como benceno, naftaleno, tolueno, xileno y similares; hidrocarburos aromáticos hidrogenados tales como tetralina, decalina. Además se pueden usar co-disolventes polares. Los co-disolventes polares incluyen éteres lineales y cíclicos tales como éter de metilo, éter de etilo y metilo, tetrahidrofurano y mezclas de tales éteres.

5 Como se describe en la patente de EE.UU. N°. 4.096.203, normalmente se pone en contacto el estireno con el iniciador. A continuación, se pone en contacto el polímero en crecimiento en disolución con isopreno u otro dieno. El polímero en crecimiento resultante presenta una estructura simplificada A-B-Li. En este momento, el polímero en crecimiento se acopla con el agente de acoplamiento.

10 En la técnica anterior, tal como a modo de ejemplo las patentes de EE.UU. Nos. 3.595.941 y 3.468.972, siempre se ha hecho el esfuerzo para escoger un agente de acoplamiento particular o condiciones de reacción que den lugar a la mayor eficacia de acoplamiento. En el presente documento también se desean altas eficacias de acoplamiento con el fin de producir más polímero A-B-A. La eficacia de acoplamiento se define como el número de moléculas de polímero acoplado dividido por el número de moléculas de polímero acoplado más el número de moléculas de polímero no acoplado. En la presente invención, el uso de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno como agente de acoplamiento permite conseguir una eficacia de acoplamiento de al menos 70 %.

$$\frac{\text{N}^\circ \text{ moléculas de (SI)}_2}{\text{N}^\circ \text{ de moléculas de (SI)}_2 \text{ más SI}}$$

15 Normalmente, la eficacia de acoplamiento se determina por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC).

No resulta suficiente para conseguir el resultado deseado de la presente invención únicamente el uso de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno como agente de acoplamiento. El proceso de acoplamiento debe llevarse a cabo bajo condiciones específicas. En primer lugar, es preciso mantener la temperatura de la reacción de acoplamiento de 75 a 95 °C. Si la temperatura es menor que 65 °C, entonces la eficacia de acoplamiento que se pueden conseguir es mucho menor, es decir, se consigue una eficacia de acoplamiento de 50 % según el documento WO 99/01490. Probablemente, la temperatura no deba ser mayor que 95 °C debido a que puede tener lugar la terminación térmica de algunos de los bloques del polímero en crecimiento antes de que se produzca el acoplamiento.

25 La reacción de acoplamiento se lleva a cabo durante al menos 15 minutos y preferentemente durante al menos 30 minutos. Si el tiempo de la reacción de acoplamiento es menor que 15 minutos, no se consigue el objetivo de la eficacia total. Probablemente, no sea necesario llevar a cabo la reacción de acoplamiento durante más que 60 minutos debido a que el pequeño acoplamiento adicional que tiene lugar no se encuentra justificado por el coste de un mayor tiempo de reacción.

30 Finalmente, resulta importante conseguir la estequiometría correcta. De manera ideal, cabría esperar que se consiga la máxima eficacia de acoplamiento, para un agente de acoplamiento difuncional, cuando la proporción molar del agente de acoplamiento con respecto a los aniones de litio poliméricos es exactamente 0,5. En la práctica, pueden tener lugar reacciones secundarias que no solo limitan el acoplamiento máximo deseado, sino que también afectan a dicha proporción. En el caso de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno, es preferible equivocarse por el lado de exceso de diepóxido. Se pueden conseguir eficacias de acoplamiento de al menos 70 % si esta proporción se encuentra entre 0,40 y 0,6; se consiguen eficacias de acoplamiento de la manera más fiable cuando esta proporción se encuentra entre 0,5 y 0,55.

Después de la reacción de acoplamiento o cuando se ha obtenido la eficacia de acoplamiento deseada, el producto se neutraliza tal como mediante la adición de agentes de terminación, por ejemplo, hidrógeno, agua, alcohol u otros reactivos, con el fin de provocar la terminación de los aniones activos residuales. A continuación, se recupera el producto tal como mediante coagulación usando agua caliente o vapor o ambos.

40 Posteriormente, el polímero acoplado se somete a terminación y se envía al usuario final. A continuación se combina el polímero con otros componentes para formar cualquier composición de uso final que se desee.

Ejemplos

45 Los polímeros preparados fueron homopolímeros de butadieno e isopreno. Se llevaron a cabo las siguientes polimerizaciones en un reactor de autoclave de vidrio Buchi de dos litros de acuerdo con el siguiente procedimiento general. Se añadió la carga deseada de disolvente de ciclohexano, seguido de 100 gramos de monómero y cualesquiera modificadores o co-disolventes cuya presencia es deseada durante la polimerización. Se ajustó la carga de disolvente de manera tal que los contenidos del reactor al final de la polimerización no superaran los 1000 gramos. Se usó un baño de Lauda para aplicar calor y refrigeración a la camisa del reactor. Posteriormente, se calentaron los contenidos del reactor hasta la temperatura de iniciación, normalmente hasta 40 °C. Una vez se hubo alcanzado la temperatura de iniciación, se añadió la cantidad deseada de s-butil litio y se lavó abundantemente con 50 44 gramos de ciclohexano seco para garantizar la transferencia completa. Si la polimerización se lleva a cabo con un 20 % de sólidos, se añade una segunda carga de 100 gramos de monómero cuando la temperatura exotérmica alcanza un valor pico. Cuando el aumento de temperatura exotérmica de la carga de monómero final hubo alcanzado un valor pico, se ajustó la temperatura del baño de manera deseada para el acoplamiento. Se añadió el

5 agente de acoplamiento de diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno cuando el reactor hubo alcanzado la temperatura deseada y la polimerización se había dejado transcurrir durante al menos ocho semividas. El diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno se obtuvo en Union Carbide (ERL-4206) y se usó tal como fue recibido o se secó sobre tamices moleculares 4A. Se añadió el agente de acoplamiento en forma de disolución de 10 % en peso en ciclohexano seco y se lavó abundantemente con 44 gramos de ciclohexano seco para garantizar la transferencia completa. Al final de la reacción de acoplamiento, se añadió metanol (1 mol por cada mol de s-butil litio) y se transfirieron los contenidos del reactor a una botella de vidrio para su almacenamiento.

10 Las reacciones en las que la temperatura de acoplamiento fue mayor que 85 °C se llevaron a cabo en un reactor de autoclave ZipperClave (Autoclave Engineers), de acero inoxidable, de un litro, equipado con calentamiento electrónico. Se ajustó el peso total introducido al final de la polimerización en 625 gramos. Se aumentó la temperatura de iniciación hasta 65 °C sin incurrir demasiado en un aumento de temperatura exotérmica debido a una mayor transferencia de calor en el reactor. Por otra parte, las polimerizaciones se llevaron a cabo como se ha mostrado anteriormente.

15 Algunos experimentos se llevaron a cabo en una instalación de reacción de mayor tamaño. Las polimerizaciones se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo procedimiento general que anteriormente. No obstante, la molécula objetivo de estos experimentos fue un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno de alto peso molecular. En primer lugar, se preparó un poliestirillitio de un peso molecular medio de aproximadamente 10.800 uma poniendo en contacto estireno y s-butillitio en ciclohexano. Se introdujeron isopreno y ciclohexano en el interior de un segundo reactor, y posteriormente se transfirió una parte de la disolución de poliestirillitio al segundo reactor. Se escogió la cantidad de isopreno y de polímero de manera que el dibloque resultante tuviera un peso molecular medio de aproximadamente 67.000 uma y un contenido de estireno de aproximadamente 15 % en peso, y los sólidos al final de la reacción fueran de aproximadamente 20 %. Se añadió el agente de acoplamiento puro, una vez que se hubo completado la polimerización de isopreno.

Ejemplo 1

25 Se hicieron reaccionar moléculas de homopolímero de poliisopreno en crecimiento con diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno con una proporción de aproximadamente 0,5 moles de agente de acoplamiento por cada mol de polímero en crecimiento, a temperaturas entre 50 °C y 95 °C en ciclohexano. En todos los ejemplos, se tomaron muestras 15, 30 y 60 minutos después de la adición del agente de acoplamiento. En algunos casos, se dejó que las reacciones transcurrieran durante un total de 4 horas, y se tomaron muestras cada hora. A continuación, la Tabla 1 recoge los resultados. Las proporciones de agente de acoplamiento : polímero-Li en la tabla siguiente representan la media de los valores obtenidos durante los datos de carga y (1) el peso molecular medio (M_n) determinado por GPC, (2) el peso molecular medio (M_n) determinado por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN) y (3) la proporción de diepoxi: s-butilo determinada directamente por RMN ^1H .

Tabla 1

Ensayo N°.	Peso molecular	Temp. (°C)	Tiempo de reacción (min)	CA:PLi	CE observado
23838-168	10.000	50	60	0,54	49%
24372-15	10.000	75	60	0,58	77%
24372-19	10.000	75	60	0,59	76%
24372-23	10.000	75	60	0,58	78%
24372-25	10.000	75	60	0,59	74%
24372-37	10.000	75	60	0,42	77%
24372-39	10.000	75	60	0,49	78%
24372-41	10.000	75	60	0,48	76%
24372-35	2.500	75	60	0,50	85%
24372-49	2.500	75	30	0,42	74%
24372-51	2.500	75	15	0,49	67%
24372-61	2.500	75	240	0,46	78%
24372-81	2.500	85	240	0,45	81%

Ensayo Nº.	Peso molecular	Temp. (°C)	Tiempo de reacción (min)	CA:PLi	CE observado
24372-103	2.500	95	240	0,52	81%

Se puede apreciar claramente que las eficacias de acoplamiento dentro del intervalo deseado se pueden conseguir llevando a cabo la reacción a temperaturas mayores que 50 °C durante al menos 15 minutos con proporciones de agente de acoplamiento: litio polimérico dentro del intervalo de 0,45-0,6. Un análisis fino de los datos revela que se obtuvieron eficacias de acoplamiento en el extremo superior del intervalo (77 % - 78 %) con proporciones tan elevadas como 0,58.

5

A continuación, la Tabla 2 resume el cambio en la eficacia de acoplamiento como función del tiempo a 75 °C, 85 °C y 95 °C. A todos los valores de temperatura examinados, la mayoría del acoplamiento tiene lugar en los primeros 15 minutos. A 85 °C y 95 °C, la reacción es esencialmente completa trascurridos 30 minutos.

Tabla 2

Ensayo Nº.	Temp. (°C)	CA:PLi	Tiempo de reacción (min)	CE observado
23372-61	75	0,46	1	54%
			5	66%
			20	74%
			30	75%
			60	77%
			120	78%
			180	78%
24372-81	85	0,45	1	63%
			5	75%
			20	79%
			30	80%
			60	81%
			120	81%
			180	81%
24372-103	95	0,52	1	64%
			5	80%
			20	81%
			30	82%
			60	82%
			120	82
			240	81%

10 Los ensayos descritos en la Tabla 3 fueron para copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno y se llevaron a cabo en una instalación de gran tamaño. Debido al peso molecular elevado de los productos, los inventores no

fueron capaces de determinar directamente la proporción de agente de acoplamiento : polímero-Li mediante RMN ^1H . Los valores recogidos se calcularon a partir de las cargas y los pesos moleculares relevantes determinados por medio de GPC.

Tabla 3

Ensayo N°.	CA:PLi	Temp (°C)	CE observado
7328D	0,50	75	80%
7333D	0,49	75	76%
7333D	0,49	75	79%
7340D	0,50	65	78%
7344D	0,48	85	79%
7368D	0,42	75	70%
7555D	0,49	75	74%

5 Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas dentro del intervalo de temperatura de la presente invención. De igual forma, las proporciones molares de agente de acoplamiento con respecto al extremo de cadena en crecimiento estuvieron dentro del intervalo de la presente invención. En cada caso, se consiguió una eficacia de acoplamiento de al menos 70 %. Claramente, se pueden preparar productos típicos de copolímeros de bloques estirénicos comerciales usando esta tecnología.

10 Ejemplo 2

Se llevaron a cabo varias polimerizaciones más usando co-disolventes polares que normalmente se usan en la polimerización de copolímeros de bloques de estireno-dieno. En estos ejemplos, se usaron o-dimetoxibenceno (ODMB) y dietoxipropano (DEP) como modificadores en las polimerizaciones. El isopreno o el butadieno se polimerizaron hasta obtener un peso molecular medio de 10.000 en ciclohexano. A continuación, se añadió el diepóxido de vinil ciclohexano. Se llevaron a cabo las reacciones a 65 °C y 75 °C durante 60 minutos. A continuación, la Tabla 4 muestra los resultados. Los datos de acoplamiento para el polibutadieno en ciclohexano fueron coherentes con los que se observaron para poliisopreno en los ejemplos anteriores.

Tabla 4

Ensayo N°.	Monómero terminal	Modificador	Temp (°C)	CA/PLi	Eficacia de acoplamiento
24372-33	Isopreno	ODMB 400 ppm	75	0,50	72%
24372-47	Isopreno	DEP 300 ppm	75	0,51	75%
24372-31	Butadieno	Ninguno	75	0,50	70%
24372-57	Butadieno	DEE 6 %	65	0,48	79%

Ejemplo 3

20 Se sometió a terminación el producto del ensayo n°. 7555 en un coagulador de agua caliente a escala piloto. El glomérulo resultante se secó posteriormente a vacío a 40 °C durante una semana. También se produjeron las muestras bien mediante secado del cemento procedente del ensayo n°. 7555 a aproximadamente 40 °C a vacío durante la noche, o bien añadiendo 0,1 % de agua desionizada al cemento anterior antes de proceder al secado. En la muestra coagulada de agua caliente, se espera que alrededor de 1/3 del litio sea extraído del polímero. Las muestras recuperadas mediante secado del cemento contienen todo el litio. En el caso en el que se añade agua, se espera que la mayoría del litio se convierta en hidróxido o carbonato antes de la exposición de la muestra al calor.

Se evaluaron la estabilidad de la viscosidad en masa fundida y la estabilidad de color a temperatura elevada como se muestra a continuación. Se formularon las muestras del polímero seco en adhesivos de la siguiente composición:

25 % en peso de polímero

60 % en peso de resina adhesiva Escorez® 5300

30

15 % en peso de aceite de Tufflo®

2 phr de antioxidante de Irganox® 1010

en la que phr significa partes por cada cien partes de caucho.

5 Se calentaron los adhesivos en un horno y se expusieron al aire a 177 °C durante el tiempo que aparece en las tablas siguientes. Se midió la viscosidad a 177 °C usando un reómetro Brookfield y se evaluó el color usando el método de Gardner. Las Tablas 5 y 6 recogen los resultados. Los ejemplos comparativos A y B representan datos típicos para el mismo tipo de polímero acoplado con epoxi DGEBA (resina EPON® 825) y dibromuro de etileno (EDB), respectivamente. La estabilidad de la viscosidad en masa fundida es una medida de como de bien permanece la estructura del polímero intacta a temperaturas elevadas. La estabilidad en masa fundida del producto acoplado VCHD es claramente comparable a la de la resina EPON® 825 y a la de los productos acoplados EDB. Además, la estabilidad de color a temperatura elevada es comparable a la del producto acoplado de resina EPON® 825 y claramente superior a la del material acoplado EDB.

Tabla 5

	Viscosidad (centipoise/Pa·s) & Cambio en porcentaje después de:						
	Inicial	8 Horas		24 Horas		48 horas	
Muestra	Viscosidad	Viscosidad	Disminución	Viscosidad	Disminución	Viscosidad	Disminución
7555 (coagulada)	4790/4,79	4032/4,03	16%	2438/2,44	49%	1180/1,18	75%
7555 (seca lab)	5520/5,52	4952/4,95	10%	2925/2,92	47%	950,0/0,95	83%
7555 (seca la 0,1 % H ₂ O)	5210/5,21	4315/4,32	17%	2670/2,67	49%	992/0,99	81%
Ejemplo comparativo A	7560/7,56	6470/6,47	14%	2490/2,49	67%	1180/1,12	84%
Ejemplo comparativo B	6350/6,35	5370/5,37	15%	2920/2,92	54%	680/0,68	89%

Tabla 6

Muestra	Color Gardner después de:				
	Inicial	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas
7555 (coagulada)	1	3	5	8	10
7555 (seca lab)	1	2	4	7	10
7555 (seca la 0,1 % H ₂ O)	1	1	3	6	9
Ejemplo comparativo A	1	2	3	5	7
Ejemplo comparativo B	1	4	9	14	15

15

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para acoplar copolímeros de bloques estirénicos que comprende mezclar diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno con un copolímero de bloques en crecimiento que comprende al menos un bloque de monómeros de hidrocarburos aromáticos de vinilo polimerizados y al menos un bloque de monómeros de dieno conjugado polimerizados, con una proporción molar de 0,40 a 0,60 y llevar a cabo la reacción de acoplamiento a una temperatura de 75 a 95 °C, y durante al menos 15 minutos, para producir un copolímero de bloques estirénico acoplado.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la proporción molar es de 0,5 a 0,55.
- 10 3.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo durante al menos 30 minutos.
- 4.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el copolímero de tribloque A-B-A se prepara mediante acoplamiento de un copolímero de dibloque A-B.
- 5.- El proceso de la reivindicación 4, en el que la unidad de monómero terminal del bloque B procede de isopreno o butadieno.
- 15 6.- Una composición de polímero que comprende como máximo 30 % en peso de un copolímero de bloques estirénico que comprende al menos un bloque A de monómero(s) aromático de vinilo polimerizado y al menos un bloque B de dieno(s) conjugado polimerizado y al menos 70 % en peso del copolímero de bloques estirénico acoplado con diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno.
- 7.- Un adhesivo que comprende la composición de polímero de la reivindicación 6.