

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 719**

51 Int. Cl.:
A61L 27/14 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02729729 .0**
96 Fecha de presentación: **29.05.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1395622**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

54 Título: **ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS ARBORESCENTES Y PRODUCTOS DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
29.05.2001 US 293508 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
AUSTIN VENTURE PARTNERS, LLC.
1565 BARCLAY BOULEVARD
IL BUFFALO GROVE 60089, US

72 Inventor/es:
PUSKAS, Judit, E.;
PAULO, Christophe y
ANTONY, Prince

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 719 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

Elastómeros termoplásticos arborescentes y productos de los mismos

Campo de la Invención

5 Esta invención se relaciona con copolímeros de bloque arborescentes o altamente ramificados que comprenden segmentos blandos ramificados con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y segmentos duros con un alto punto de fusión T_g o cristalino que exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas. Más particularmente esta invención se relaciona con copolímeros de bloque altamente ramificados de poliisolefinas y polimonoivinilideno arenos que exhiben propiedades elastoméricas termoplásticas.

Antecedentes de la invención

10 Los elastómeros termoplásticos (TPE) son materiales poliméricos, que combinan las propiedades de cauchos vulcanizados y la factibilidad de procesamiento y reciclaje de termoplásticos, ver por ejemplo B. M. Walker, "Handbook of Thermoplastic Elastomers". Van Nostrand Reinhold. New York (1979). Aunque las mezclas de elastómeros con plásticos no son compatibles y muestran una separación de fase bruta, los copolímeros de bloque solo pueden separar la fase a escala microscópica debido a la conectividad de los bloques elastoméricos y plásticos.

15 Los polímeros ramificados son de interés comercial debido a que tienen una viscosidad marcadamente inferior y menos sensibilidad al corte que sus contrapartes lineales. Así los copolímeros de bloque ramificados que tienen el beneficio agregado de ser elastómeros termoplásticos deben tener una amplia variedad de aplicaciones comerciales dependiendo del elastómero y el termoplástico utilizado para formar el copolímero de bloque.

20 Aproximadamente el 40% de los TPE son copolímeros de bloque, que contienen tanto segmentos blandos con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y segmentos duros con un punto de fusión alto T_g o cristalino, ver G. Holden, in "Rubber Technology". Ed. M. Morton, Van Nostrand Reinhold. New York, Ch. 16, 465 (1987). El asociado de segmentos duros, conduce a reticulaciones físicas, que desaparecen cuando se calientan por encima de una cierta temperatura (Temperatura de Orden – Desorden, ODT) y reaparecen inmediatamente al enfriarse. La fase dura determina la resistencia mecánica, la resistencia al calor, la temperatura de servicio superior y acepta fuertemente la resistencia al aceite y solvente del TPE. La naturaleza química de los segmentos blandos tiene una influencia sobre el comportamiento elástico, la flexibilidad a baja temperatura, la estabilidad térmica y la resistencia al envejecimiento. De acuerdo con la comprensión actual en el campo, con el fin de conseguir una separación de fase buena en los TPE tipo bloque que llevan a unas buenas propiedades mecánicas, la longitud de las cadenas de elastómero debe ser tan uniforme como sea posible. Esto se puede lograr mediante polimerización viva, un proceso
25 único sin terminación y otras reacciones colaterales de la cadena de polímero en crecimiento, las condiciones en vivo que producen polímeros relativamente uniformes se pueden lograr en sistemas aniónicos, catiónicos, y de radicales.

35 Un ejemplo comercial importante de copolímeros de bloque de elastomérico termoplástico es el estireno – elastómero – estireno, producido mediante polimerización aniónica viva. La mayoría de los copolímeros de bloque estirénicos tienen la fórmula general S-E-S, donde S representa un bloque de poliestireno amorfo duro y E representa un bloque elastomérico blando. Muchos de los polímeros de bloque de poliestireno polidieno que son TPE tienen la estructura básica poli(estireno-bloque-butadieno-bloque-estireno) (S-B-S) o poli(estireno-bloque-isopreno-bloque-estireno) (S-I-S). Las aplicaciones de estos copolímeros de bloque son numerosas. Aplicaciones importantes incluyen solventes a base de adhesivos fundidos con calor, sellantes, recubrimientos, mangueras, modificadores de asfalto y bienes deportivos y automóviles, ver G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder (Eds.). "thermoplastic Elastomers – A comprehensive Review", Hanser Publishers, Munich (1996) y G. Holden, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley and Sons. New York, Vol. 5, 416 (1996).

45 Recientemente, los TPE de otra clase de copolímeros de bloque estirénicos se han desarrollado con segmentos elastoméricos de poli isobutileno (PIB), ver Patente de los Estados Unidos No. 4,946, 899 elaborada por J. P. Kennedy et al. Las Figuras 1A y 1B muestran una representación gráfica de la primera generación de estos TPE a base de PIB que son tribloque lineales (Figura 1A) y estructuras de bloque tribrazo mostradas en la Figura 1B. Una ventaja importante de estos TPE a base de copolímeros de bloque de poliisobutileno- poliestireno (S-IB-S) es que no necesitan de hidrogenación de los segmentos elastoméricos como aquel en el caso de S-B-S o S-IS, en razón a la presencia del bloque elastomérico PIB saturado. Se encontró que estos TPE novedosos tienen excelentes características de amortiguamiento (similar al caucho de butilo sobre un amplio rango de frecuencia), estabilidad oxidativa e hidrolítica y buenas propiedades de barrera al gas, ver K. Koshimura, H. Sato, Polym. Bull, 29, 705 (1992) y J. P. Puskas, G. Kaszas, Rubber Chem. Technol., 66, 462 (1996).

55 La primera generación de estos TPE fueron bloques lineales y de estrella tribrazo, cuya síntesis y caracterización de la química básica ha sido reportada, Ver G. Kaszas, J. E. Puskas, W.G. Hager and J. P. Kennedy, J. Polim. Sci., Polym. Chem., A29, 427 (1991). Y J. E. Puskas, G. Kaszas, J. P. Kennedy, W. G. Hager, J. Polym. Sci., Polym. Chem., A30, 41 (1992). La polimerización viva del IB y los iniciadores di y tri funcionales dan un bloque medio de caucho uniforme, seguido por la adición secuencial del estireno (St) que da como resultado un bloque externo vítreo.

- Los copolímeros de arquitectura se pueden controlar mediante el procedimiento de síntesis y los TPE con diversa composición y peso molecular (MW) se han preparado y caracterizado; para una revisión ver J. P. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 462 (1996). Los iniciadores más frecuentemente utilizados son los derivados de di y tricumilo, especialmente di y tricumil -eter y -cloruro. El coiniador principalmente utilizado para elaborar los PIB de alto peso molecular, adecuados para la síntesis de copolímeros de bloque, es el $TiCl_4$. El control de la polimerización IB viva se mejora además mediante el uso de donadores de par electrónico como el dimetil sulfóxido o la dimetil acetamida y una trampa de protones tal como el di-tert-butil piridina (DtBP). Estos aditivos conducen a un mejor control de la polimerización IB, que resulta en un PIB con distribución de peso molecular estrecho (MWD), y también mejorar la eficiencia del bloque de los monómeros St durante la síntesis TPE.
- Los tribloques S-IB-S son bloques radiales tribrazo obtenidos en la ausencia del donador del par electrónico y/o la trampa de protones exhibe unas pobres propiedades a la tensión debido al bloqueo ineficiente. El proceso se ha hecho a escala exitosamente hasta una escala de lb/tanda (G. Kaszas, *Polym, Mater. Sci. Eng.*, 67,325 (1992) y un inventario de copolímeros de bloque se han preparado y caracterizado (P. Antony. J. P. Puskas: *Proceedings of the Polymer Processing Society Meeting, May 21-24 Montreal, Canada (2001)*). Kuraray Inc., Japan, recientemente comercializó pruebas de copolímeros de bloque S-IB-S lineales. Las importantes aplicaciones emergentes de estas primeras generaciones de materiales de copolímeros de bloques lineales y triestrella incluyen aplicaciones médicas tales como topos de caucho para fármacos y sangre, empaquetaduras y tapas para jeringas, bolsas para almacenamiento de sangre y fármacos y tubos y similares como se describe en la Patente Japonesa No. 5, 212, 104; la Patente Japonesa No. 5, 269, 201; y la Patente Japonesa No. 5, 295, 054.
- Debido a la alta estabilidad oxidativa y química de las macromoléculas S-IB-S, estos materiales tienen el potencial de reemplazar el caucho de silicona y otros polímeros bioimplantables blandos a semirrígidos; Patentes de los Estados Unidos Nos. 5, 741, 331, (1998); 6, 102, 939 (2000); y 6, 197, 240 (2001) otorgada a Pinchuk, I. J. Khan, J. B. Martin y G. J. Wilson: polyisobutylene -Based Thermoplastic Elastomers For Ultra Long Term Implant Applications; *Sixth World Biomaterials Congress Transactions*, 1452 (2001), and Pinchuk, L., Khan, I. J., Martin, J. B. Bridgeman, J., Wilson, G. J. Glass, J., Si, J. and Kennedy, J. P.; A New Family Thermoplastic Elastomers for Ultra-Long Term Implant Based Upon a Backbone of Alternating Quaternary and Secondary Carbons; *24th Annual Meeting of the Society for Biomaterials*; April 22-26, San Diego, (1998), p. 173; están dirigidos a dispositivos de implante no biodegradables biológicamente estables, y a métodos para producir los mismos, utilizando copolímeros de poliolefina lineal o estrella que tiene las estructuras mostradas en la Figura 1. También describen la estructura mostrada en la Figura 2A.
- La segunda generación de los TPE basados en PIB mostrados en la Figura 2A son un desarrollo aún más reciente e incluyen bloques estrella multibrazo (S. Jacob, J. P. Kennedy, *Advances in Polym. Sci*, 146, 1 (1999); J. E. Puskas, W. Pattern, P. M. Wetmore, V. Krukons, *Rubber Chem. Technol.* 72, 559 (1998). Las estrellas multibrazo se esperan que tenga resistencia mejorada y estabilidad al corte. Las estrellas de tres brazos mostraron tener considerablemente mayor resistencia que los tribloques lineales comparables, por su sensibilidad al corte es ahora una preocupación; el corte de un brazo conduciría a un tribloque lineal. Para los polímeros preparados mediante polimerización aniónica más allá de los seis brazos no se encontró ningún cambio (L. K. Bi, L. J. Fetters, G. Quack, R. N. Young "The Synthesis, Rheology and Morphology of Star Block Copolymers", *Rubbercon 77, Int. Rubber conf.*, Akron, Ohio, Paper No. 11, 11 (1977).
- Aunque en la literatura existen diversos reportes sobre la síntesis y la caracterización de copolímeros de bloque S-IB-S estrella tribloque lineal, de tres, seis, ocho y múltiples brazos (10-60), no se ha estudiado sistemáticamente el efecto de la composición de segmentos duros y blandos y la arquitectura molecular sobre las propiedades mecánicas de estos TPE. Se ha reportado que el peso molecular PS mínimo requerido para una buena separación de fase y propiedades físicas es de alrededor de 8000, y la máxima resistencia a la tensión lograda fue de 17-24 MPa con 400 - 600% de elongación, dependiendo del método de medición (para consulta véa J. P. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 462 (1996) and J. E. Puskas, G. Kaszas, *Progr. Polym. Sci. Elsevier Science Ltd.*, 25(3), 403 (2000)).
- En relación de Nuevo a la Patente Estadounidense No. 4, 946, 899, ésta Patente describe un copolímero de bloque en forma de estrella elastomérico termoplástico que comprende un bloque medio de poli isobutileno y bloques finales de estireno polimerizados en donde la proporción del peso molecular promedio de peso al número de peso molecular promedio del bloque medio es de aproximadamente 1.01 a aproximadamente 1.5. Se describe además que cada rama del copolímero de bloque en forma de estrella anteriormente mencionado es de una longitud esencialmente igual.
- La Patente de los Estados Unidos No. 5, 428, 111 otorgada a Faust et al. Describe un método para producir copolímeros de bloque que tiene bloques medios de poliolefina y bloques de extremo estirénico mediante polimerización viva de monómeros estirénicos aromáticos iniciada de un extremo de cadena de poliiso olefina viva.
- La Patente de los Estados Unidos No. 5, 458, 796 otorgada a Storey et al. Describe un proceso para la síntesis de polímeros de estrella, específicamente polímeros ramificados en estrella de poli isobutileno mediante polimerización carbocatiónica viva de homopolímeros de iso butileno, copolímeros aleatorios o copolímeros de bloque utilizando un

iniciador monofuncional y posteriormente ligar los brazos preformados utilizando di vinil benceno o diiso propenil benceno.

La Patente de los Estados Unidos No. 5, 721, 331 otorgada a Shachi et al, se dirige a un proceso de producir copolímeros de bloque a base de iso butileno compuestos de unidades de iso butileno y bloques de estireno. Esta Patente describe que, si uno utiliza el proceso descrito en la patente de Estados Unidos No. 4, 946, 899 otorgada a J. Kennedy et al), y continua la polimerización después de que se consume el monómero de estireno, los extremos de cadena vivo activos pueden atacar el bloque de estireno de otra cadena, creando los multibloques mostrados en la Figura 1C. Esta reacción, acoplando por vía de sustitución electrofílica sobre los anillos aromáticos de los bloques PS es bien conocida (Fodor Zs, Gyor M, Wang HC, Faust R. J. *Macromol Sci, Pure Appl Chem A* 1993; 30(5): 349-63). Shachi reivindicó que este acoplamiento de cadena, evidenciado mediante una distribución de peso molecular multimodal (denominada como "distribución continua" en la Patente de los Estados Unidos No. 5, 721, 331 donde los picos GPC correspondían a multiplétes del Mn del material tribloque lineal de partida), conduce a propiedades mejoradas, a saber mayor resistencia a la tensión, y menores valores de ajuste a la tensión. Los multibloques similares, que consisten de segmentos de caucho de poliiso butileno y segmentos duros de poliiso preno ciclisado y exhiben propiedades elastoméricas termoplásticas, se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 4,910, 261 otorgada a G. Kaszas J. E. Puskas and J. P. Kennedy. Estos materiales son una mezcla de cadenas lineales y de diversos multibloques. En las dos patentes anteriormente mencionadas los bloques de caucho poliisobutileno son lineales. La estructura ramificada de los materiales es el resultado de ramificar los bloques de plásticos externos del TPE.

Kee and Gauthier en *Macromolecules*, 32, 6478 et seq. (1999) describe la preparación de copolímeros de poliestireno – poliisopreno altamente ramificados mediante injertos sucesivos de bloques de construcción poliméricos (injerto sobre injertos) que tienen una estructura bien definida y las distribuciones de peso molecular promedio de ambas el poliestireno altamente ramificado y el copolímero de injerto de poliestireno – poliisopreno son muy estrechas, son de 1.1 o menos. La Patente de los Estados Unidos No. 6,156, 859 otorgada a Langstein et al., describe un proceso para producir poliisolefinas altamente ramificadas mediante la reacción de iso olefinas al polimerizar una isolefina en la presencia de un monómero multifuncional y un alquil alumoxano a una temperatura entre 20°C y -100°C.

Puskas et al. Reportaron la síntesis y caracterizaron de poliisobutilenos arborescentes al copolimerizar un inímero con isobutileno (*Makromol. Chem. Macromol. Symp*, 132, 117 (1998); *Proceedings of the World Polymer Congress (IUPAC Macro 2000)*, 384 (2000)). Los polímeros arborescentes (hiper-ramificados) pertenecen a la clase de polímeros dendríticos pero se caracterizan por una estructura irregular similar a árbol. Estos polímeros son un desarrollo relativamente reciente y están disponibles pocos datos de la relación estructura – propiedad, ver D. A. Tomalia: *Makromol. Chem. Macromol. Symp*. 101, 243 (1999).

La WO 02/32982 (Overbeek et al.) describe una composición de recubrimiento acuosa que comprende unas macromoléculas hiper-ramificadas dispersables en agua. Este documento también enseña que la composición de recubrimiento puede opcionalmente incluir un polímero dispersado mezclado con las macromoléculas hiper-ramificadas. Las macro moléculas hiper-ramificadas contienen grupos funcionales carbonilo (tales como grupos aldo o ceto), grupos de ácido graso que contienen enlaces insaturados, etc.; dependiendo de los mecanismos de reticulación. Ejemplos del polímero dispersado, si está presente en la composición, puede incluir un vinil polímero a base de vinil monómeros, tales como 1, 3-butadieno, isopreno, estireno, un metil estireno. En una composición de recubrimiento acuosa, los dos constituyentes, (es decir, la macromolécula hiper-ramificada y el polímero dispersado) existen en la forma de una combinación, e lugar de formar un copolímero, con cada constituyente sirviendo un papel diferente. Específicamente, el propósito de las moléculas hiper-ramificadas reticulables solas es suministrar el tiempo abierto grande y el tiempo de borde húmedo de requisito mientras e propósito del polímero dispersado es ayudar a reducir el tiempo de secado de la composición.

Hasta ahora no se ha descrito un copolímero de bloque ramificado arborescente con propiedades elastoméricas termoplásticas que comprenda un bloque de poliisolefina altamente ramificado en donde las ramas sean de longitud irregular en las cuales algunas de las ramas de la poliisolefina anteriormente mencionada llevan los segmentos de bloque de extremo de polímero rígido. Así, sería muy ventajoso suministrar tales materiales que tengan propiedades elastoméricas termoplásticas comparables, o superiores, con los materiales mostrados en la Figura 2A pero que se puedan producir más económicamente que estos materiales. Tales materiales tendrían muchos usos incluyendo usos como prótesis implantables en aplicaciones médicas.

Resumen de la invención

La presente invención suministra un copolímero de bloque ramificado arborescente de una poliisolefina y un polimonovinilideno areno, en donde dicho copolímero de bloque comprende un bloque medio de polímero de poliisolefina elastomérico arborescente blando que tiene una frecuencia de ramificación de 5 a 60, y algunas de las ramas del bloque medio de poliisolefina arborescente anteriormente mencionado terminan en bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno rígidos, el copolímero de bloque ramificado arborescente exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas.

La presente invención también suministra un proceso para producir un copolímero de bloque ramificado arborescente como se definió en la reivindicación 1, dicho proceso comprende:

5 a) polimerizar una isoolefina en la presencia de al menos un inímero y un coinizador de haluro de ácido de Lewis, a una temperatura de entre aproximadamente -20°C y -100°C para producir un polímero de poliisoolefina ramificado elastomérico arborescente que tiene una frecuencia de ramificación de desde 5 a 60, el inímero incluye al menos un grupo para (co)polimerizar en una polimerización catiónica de la isoolefina y al menos un grupo para iniciar la polimerización catiónica de la isoolefina; y posteriormente.

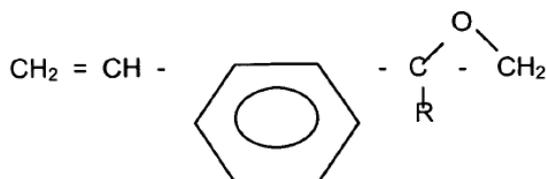
10 b) agregar un compuesto que tiene un donador de par electrónico efectivo para mejorar la eficiencia de bloqueo y agregar un monovinilideno areno adecuado para la producción de bloques plásticos de polivinilideno con algunas de las ramas del polímero de poliisoolefina ramificado elastomérico arborescente terminado con bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno; y

15 c) terminar dicha reacción de polimerización después de un periodo seleccionado de tiempo mediante la adición de un compuesto nucleófilo efectivo que termina dicha reacción de polimerización, dicho periodo seleccionado de tiempo es suficientemente largo para asegurar la producción de al menos las unidades individuales de dicho copolímero de bloque ramificado arborescente.

20 En el proceso el inímero, un compuesto que lleva tanto una funcionalidad de iniciador como de monómero (IM), se copolimeriza con una o más olefinas. Los PIB arborescentes con muy alto MW se producen utilizando 4- (2-hidroxi-isopropil) estireno y 4- (2-metoxi-isopropil) estireno como IM en un sistema de polimerización de tipo vivo de "un recipiente". Los extremos de la cadena reactiva del PIB arborescentes son bloqueados con un material tal como estireno para formar bloques PIB- PS.

En otro aspecto de la invención se suministra un proceso que produce un copolímero de bloque de poliisoolefina ramificada arborescente como se definió en la reivindicación 1, dicho proceso comprende:

25 a) polimerizar una isoolefina en la presencia de un inímero y un coinizador de haluro de ácido de Lewis a una temperatura de entre aproximadamente -20°C y -100°C para producir un polímero de poliisoolefina ramificado arborescente elastomérico que tiene más de un punto de ramificación, el inímero tiene una formula



donde R puede ser H, CH₃ o un grupo alquilo o arilo; posteriormente

30 b) agregar un compuesto que tiene un donador de par electrónico efectivo para mejorar la eficiencia de bloqueo y agregar un monovinilideno areno adecuado para la producción de los bloques de extremo de plástico polivinilideno areno; y

35 c) terminar dicha reacción de polimerización después de un periodo seleccionado de tiempo mediante la adición de un compuesto nucleófilo efectivo que termina dicha reacción de polimerización, dicho periodo seleccionado de tiempo es suficientemente largo para asegurar la producción de al menos las unidades individuales de dicho copolímero de bloque ramificado arborescente elastomérico con algunas o todas las ramas del bloque de polímero de poliisoolefina arborescente elastomérica terminado en bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno.

40 La presente invención también suministra un artículo de manufactura no biodegradable que comprende una prótesis implantable o implante formado de un copolímero de bloque ramificado arborescente de una poliisoolefina y un monovinilideno areno, en donde dicho copolímero de bloque comprende un bloque medio de polímero de poliisoolefina elastomérica arborescente que tiene una frecuencia de ramificación de 5 a 60, y algunas de las ramas del bloque medio de poliisoolefina arborescente anteriormente mencionadas terminan en unos bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno rígido, el copolímero de bloque ramificado arborescente exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas.

Breve descripción de los dibujos

45 La presente invención se describirá ahora solo por vía de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos que la acompañan en los cuales:

Figura 1A muestra una representación ESQUEMÁTICA de elastómeros termoplásticos tipo bloque (TPE) de poliisobutileno – poliestireno tribloque lineal (PIB-PS) de primera generación de la técnica anterior;

Figura 1B muestra una representación ESQUEMÁTICA de los elastómeros termoplásticos tipo bloque (TPE) de poliisobutileno – poliestireno de bloque con estrella tri brazo (PIB-PS) de primera generación de la técnica anterior;

Figura 1C muestra un diagrama de la estructura de los copolímeros multibloque (PIB-PS) de la técnica anterior en la Patente de los Estados Unidos No. 5, 721, 331;

5 Figura 2A muestra una representación ESQUEMÁTICA de los elastómeros termoplásticos tipo bloque (TPE) de poliisobutileno – poliestireno de bloque estrella multibrazo (PIB-PS) de segunda generación de la técnica anterior;

Figura 3 muestra una reacción de ejemplo para producir la sección de bloque medio elastomérico de los copolímeros de bloque altamente ramificados de la presente invención;

10 Figura 4 muestra una representación esquemática de un copolímero de bloque altamente ramificado producido de acuerdo al proceso ilustrado en la Figura 3 que comprende segmentos blandos con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y segmentos duros con un T_g alto o un punto de fusión cristalino que exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas producidas de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 5 muestra varios ejemplos de inímeros que se pueden utilizar en el proceso mostrado en la Figura para obtener copolímeros arborescentes.

15 Descripción detallada de la invención

En relación a la Figura 4, la presente invención suministra copolímeros de bloque altamente ramificados que comprenden segmentos elastoméricos blandos con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y unos segmentos termoplásticos duros con una T_g alta o un punto de fusión cristalino de tal manera que la estructura completa exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas.

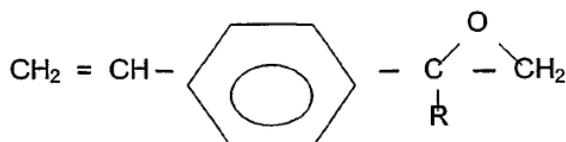
20 La presente invención suministra en una realización preferida de la invención un copolímero de bloque altamente ramificado de una poliisoolefina y un polimonovinilideno areno caracterizado por tener propiedades elastoméricas termoplásticas en donde el copolímero de bloque anteriormente mencionado comprende un bloque de poliisoolefina altamente ramificado y algunas de las ramas del bloque del poliisoolefina anteriormente dicho termina en bloques de extremo de polimonovinilideno areno. Además el término “altamente ramificado”, los términos “arborescentes” y “hiper-ramificado” también se pueden utilizar para describir la estructura divulgada aquí. Los polímeros altamente ramificados o arborescentes tienen una estructura irregular similar a árbol.

Los copolímeros de bloque altamente ramificados de la presente invención – que se habían encontrado para exhibir propiedades elastoméricas termoplásticas contienen un bloque medio de poliisoolefina altamente ramificado que se sintetiza utilizando un proceso que involucra el uso de una cantidad de inímero, un compuesto que lleva tanto una funcionalidad iniciadora como un monómero (IM) que se copolimeriza con una olefina. En referencia a la Figura 3, los inímeros utilizados en la presente invención para iniciar la polimerización e introducir los puntos de ramificación aleatoria en el bloque medio elastomérico se pueden representar mediante la fórmula general A-B, donde A es una función polimerizable tal como de enlace vinílico doble mostrado en la Figura 3 y B es un grupo iniciador. Para la polimerización del isobutileno B puede ser un éter terciario, cloruro terciario, grupo metoxi terciario o éster terciario, iniciadores bien conocidos para la polimerización de isobutileno. Los PIB arborescentes con MW muy alto fueron exitosamente sintetizados mediante este método utilizando 4- (2-hidroxi-isopropil) estireno y 4- (2-metoxi-isopropil) estireno como IM en un sistema de polimerización tipo vivo de “un recipiente”. Los extremos de cadena revertidos del PIB arborescentes han sido bloqueados por St para formar bloques PIB- PS.

La Figura 5 muestra las fórmulas para varios inímeros diferentes que se pueden utilizar en el proceso de síntesis de la Figura 3. Estos incluyen

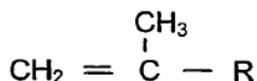
4- (2-hidroxi isopropil) estireno; 4- (2-metoxi isopropil -estireno; 4- (2-cloro isopropil) estireno; 4- (2-acetoxi isopropil) estireno; 2, 3, 5, 6-tetrametil – 4- (2-hidroxi isopropil) estireno; 3- (2-metoxi isopropil) estireno; 4- (2-epoxi isopropil) estireno 4, 4, 6-trimetil -6-hidroxil -1-hepteno; 4, 4, 6- trimetil -6-cloro-1-hepteno; 4, 4, 6-trimetil -6, 7-epoxi-1-hepteno; 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8-hidroxil -1-noneno, 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8-cloro-1-noneno; 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8, 9-epoxi-1-noneno; 3, 3, 5-trimetil -5-hidroxil -1-hexeno; 3, 3, 5-trimetil -5-cloro-1-hexeno; 3, 3, 5-trimetil -5-6-epoxi-1-hexeno; 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7-hidroxilo-1-octeno, 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7-cloro-1-octeno; 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7, 8-epoxi-1-octeno.

Si la función iniciadora mostrada en la Figura 3 es un anillo de oxirano, de tal forma que el iniciador tiene la fórmula



Donde R puede ser H, CH₃ o un grupo alquilo o arilo, entonces cada punto de ramificación tiene un grupo hidroxilo incorporado en el bloque elastomérico de poliisobutireno, como se describió en J. Song, J. Bodis and J. E. Puskas: Direct Functionalization of Polyisobutylene By Living Initiation with α -Methylstyrene Epoxide. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 40(8), 1005-1015 (2002). Esto incrementa ventajosamente la hidrofiliidad de los segmentos de caucho, que es muy importante y útil en aplicaciones biomédicas.

La isoolefinas que se utilizan en la síntesis de poliisolefina altamente ramificadas son aquellas o la fórmula



Donde R representa un grupo alquilo C₁ a C₄ tal como metilo, etilo propilo. El isobutireno y 2-metil -1-buteno son los preferidos, y el isobutireno es particularmente preferido.

Los monovinilideno arenos, adecuados para la producción de los bloques de polivinilideno que forman los bloques de extremo o algunas de las ramas de la poliisolefina altamente ramificada se seleccionan del grupo que consiste de monovinilideno arenos C₈ a C₁₂ que se pueden sustituir con un grupo alquilo o un grupo alcoxi C₁ a C₁₂ o un átomo de fluor, cloro, bromo o yodo sobre el anillo aromático. Los monovinilideno arenos preferidos se seleccionan del grupo que consiste de estireno, p-metilestireno, p-butilestireno terciario, p-cloroestireno, indeno y mezclas de los mismos. Particularmente preferido es el estireno. La poliisolefina altamente ramificada que se utiliza como una base para producir los copolímeros del bloque altamente ramificados de la presente invención tienen una frecuencia de ramificación de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 60, preferiblemente desde aproximadamente 8 a aproximadamente 35. El peso total % de los bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno puede ser desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 95% en peso. Con el fin de que los copolímeros de bloque altamente ramificados de la presente invención exhiban propiedades elastoméricas termoplásticas como se prefiere que el porcentaje en peso de los bloques de extremo del polimonovinilideno areno en los copolímeros de bloque sea desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso. El peso molecular promedio numérico, Mn de las poliisolefinas altamente ramificadas es de aproximadamente 10,000 a aproximadamente 2,500,000, preferiblemente desde aproximadamente 500,000 a aproximadamente 1,000,000. La distribución de peso molecular de la poliisolefina altamente ramificada va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente desde aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,8.

El proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un solvente orgánico inerte o mezcla de solvente con el fin de que la poliisolefina altamente ramificada y el copolímero de bloque final permanezcan en solución y al mismo tiempo haya algún grado de polaridad de tal manera que la polimerización proceda a una tasa razonable. Con el fin de cumplir estos requisitos se puede utilizar un solvente único que puede ser n-butil cloruro o una mezcla de un solvente no polar y un solvente polar en donde los solventes no polares adecuados incluyen metil ciclohexano y ciclohexano y los solventes polares apropiados incluyen cloruro de etilo, cloruro de metilo y cloruro de metileno. Especialmente preferida es la mezcla de metil ciclohexano y metil cloruro. Para lograr la solubilidad y polaridad adecuada se ha encontrado que la proporción del solvente no polar al solvente polar sobre una base de peso deba ser desde aproximadamente 70:20 a aproximadamente 40:60, preferiblemente aproximadamente 60:40.

El rango de temperatura dentro del cual se lleva a cabo el proceso es desde aproximadamente -20 a -100°C, preferiblemente de aproximadamente -50 a -80°C. El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente utilizando 1 a 30% de solución de poliisolefina (base peso/peso), especialmente entre 5 y 10% del peso.

Con el fin de producir los copolímeros del bloque altamente ramificado de la presente invención es necesario emplear un co iniciador, un haluro de ácido de Lewis. Los haluros de ácido de Lewis adecuados incluyen tricloruro de boro, tricloruro de aluminio y tetracloruro de titanio, siendo preferido el tetracloruro de titanio. La proporción del iniciador al monovinilideno areno sobre una base molar es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:30, preferiblemente desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:20.

Los copolímeros de bloque altamente ramificados de la presente invención también se pueden producir en un proceso de una etapa en donde la isoolefina se copolimeriza con el monómero iniciador en conjunto con el co iniciador en una solución a una temperatura de desde aproximadamente -20 a -100°C. Un donador de electrones y una trampa de protones son entonces introducidas, seguido por la visión de una solución pre-congelada del monovinilideno areno en el solvente y se permite que continúe la polimerización hasta que se termina mediante la adición de un nucleófilo pre-congelado tal como metanol. La reacción de polimerización se permite que proceda durante un periodo pre-seleccionado de tiempo antes de terminarse con el fin de producir la estructura de copolímero de bloque ramificada arborescente como se muestra en la Figura 4.

Alternativamente; con el fin de conectar las dos o más estructuras arborescentes mostradas en la Figura 4, se permite que continúe el proceso de polimerización después de que se consume todo el estireno, como se describió en la Patente de los Estados Unidos 5, 721, 331 otorgada a Shachi et al., que se incorpora aquí como referencia. Esta patente describe que cuando el proceso de polimerización continua después de que se consume el monómero

de estireno, los extremos de cadena viva activa pueden atacar el bloque de estireno de otra cadena, creando multibloques siendo cada bloque unos de los bloques arborescentes mostrados en la Figura 4. Los copolímeros de bloques ramificados arborescentes individuales se unen juntos en donde al menos uno de los bloques de extremo de plástico de polimonoivinilideno areno sobre el copolímero de bloque ramificado arborescente se unen químicamente a un bloque de extremo plástico de polimonoivinilideno areno sobre otro copolímero de bloque ramificado arborescente. Así, cuando los multibloques son el producto extremo deseado, la reacción de polimerización se permite que proceda mediante un período mayor de tiempo antes de terminar la reacción de polimerización mediante la adición de un nucleófilo adecuado.

La producción de los copolímeros de bloque altamente ramificados necesita el uso de aditivos tal como donadores de par electrónico para mejorar la eficiencia de bloqueo y las trampas de protones para minimizar la homopolimerización. Ejemplos de donadores de par electrónico adecuado son aquellos nucleófilos que tienen un número donador de electrones de al menos 15 y no más de 50 como se tabuló por Viktor Gutman en "The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press (1978) e incluye etil acetato, dimetil acetamida, dimetil formamida, y dimetil sulfoxido, siendo preferido la dimetil acetamida. Las trampas de protones adecuadas incluyen 2, 6-butil peridina dterciaria, 4-metil -2, 6-butil piridina dterciaria y diisopropil etilamina, 2,6-butilpiridina dterciaria siendo la preferida.

Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría se cree que el grado de ramificación de la poliisolefina, la distribución de peso molecular de la poliisolefina, la proporción en peso del coiniador a la poliisolefina, la proporción molar del coiniador al monovinilideno areno, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción pueden afectar la proporción en la cual el bloqueo de extremo de las ramas de isolefina ocurren. Como consecuencia al variar alguno de los parámetros anteriormente mencionados es posible producir copolímeros de bloque altamente ramificados con diferentes propiedades elastoméricas termoplásticas.

EJEMPLOS

Las poliolefinas altamente ramificadas que son la base para la producción de los copolímeros de bloque altamente ramificado de la presente invención se prepararon utilizando el procedimiento general subrayado anteriormente. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo bajo una atmosfera de nitrógeno seco en una caja de guantes Mbraun Labmaster 130 mantenida a una temperatura de -80°C con un enfriador de inmersión FTS Flex Cool. Un recipiente con fondo redondo de tres cuellos de un tamaño apropiado, equipado con un agitador de sobre cabeza se cargó con una mezcla de metil ciclohexano y metil cloruro 60/40 (v/v) y luego en secuencia se agregó el iniciador – monómero 4- (2-metoxi) isopropil estireno, la trampa de protón 2, 6-butilpirina dterciaria, y la isolefina, en este caso isobutileno. La polimerización se inició entonces mediante la adición rápida de una solución madre congelada del coiniador, tetracloruro de titanio en metil ciclohexano. Luego de completar la reacción se apagó mediante la adición de metanol pre-congelado. El polímero se aisló y se purificó de la manera usual en un horno al vacío durante una semana.

Los polímeros de bloque de la presente invención se caracterizaron de la siguiente manera. El polímero Mns, MWS, y MWD se determinaron mediante Cromatografía de Exclusión de tamaño utilizando un sistema Waters equipado con seis columnas de Estiragel con tamaños de poro (106, 105, 104, 103, 500 y 100 Å). Un detector Waters 410 DRI, un detector de Esparcimiento de Luz Laser de ángulo Dawn DSP 18 y un detector Waters 996 PDA. En medio de elusión, tetrahidro furano, mantenido a una temperatura de 35°C se bombeó a una tasa de 1 ml/min. Los MW absolutos se obtuvieron utilizando un software Astra. Como el poliisobutileno altamente ramificado contenía menos de 1 por ciento del monómero de iniciador, el valor $dn/dc = 0.93$ de J. Wiley & Sons, Polymer Handbook tercera Edición, se utilizó para los cálculos. En el caso de los copolímeros de bloque altamente ramificados del poliisobutileno y el poliestireno de fórmula dn/dc (bloque) = (estireno %peso) x dn/dc (estireno) + (PIB% en peso) x dn/dc (PIB). Estos métodos dieron un buen acuerdo con los datos obtenidos al asumir 100% de la recuperación de masa sobre las columnas SEC. Las NMR 1H fueron conducidas utilizando una NMR Varian Gemini de 300 MHz con cloroformo deuterizado como solvente.

Las frecuencias de ramificación de los poliisobutilenos se determinaron mediante la destrucción selectiva de los puntos de ramificación utilizando un procedimiento basado en aquel reportado por Kennedy et al. En el Polymer Bulletin, 1981, en el cual el núcleo aromático del polímero ramificado con estrella tribrazo se destruyó selectivamente son afectar las cadenas de polímero. De las proporciones de los pesos moleculares promedio numéricos antes y después de la destrucción del enlace las frecuencias de ramificación fueron calculadas entonces. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar las realizaciones de la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención.

La Tabla 1 lista el peso molecular y los datos de frecuencia de ramificación para los poliisobutilenos altamente ramificados utilizados en los ejemplos.

TABLA 1

| Muestra ID | M _n g/mol | M _w g/mol | MWD | Frecuencia de ramificación |
|---|----------------------|----------------------|-----|----------------------------|
| PIB 1 | 561, 000 | 681,000 | 1,2 | 33,0 |
| PIB 2 | 392,000 | 1,039,000 | 2,6 | 11,6 |
| ¹ Frecuencia de ramificación determinada experimentalmente | | | | |

EJEMPLO 1

5 Los inímeros utilizados se listan en la Tabla 1. Los poliisobutilenos arborescentes listados en la Tabla 1 se produjeron con 4- (2-metoxi)isopropilestireno como un inímero. En una caja de guantes Mbraun Labmaster 130 bajo una atmosfera de nitrógeno se equipó un recipiente de 3 cuellos con agitador de sobre cabeza que fue cargado con una mezcla de metil ciclohexano y metil cloruro enfriado a una temperatura de -80°C por medio de un enfriador de inmersión FTS Flexi Cool. A esta solución se le agregaron 0, 196g (1,024 mmol) de 2, 6-butilpiridina dterciaria,, 0,08 g (0,968 mmol) de N, N-dimetil acetatamida y 5 g (0,048mol) de estireno. A esta solución se agregaron 10 g de PIB 1 los cuales se habían disuelto durante toda la noche en 100 ml de metil ciclohexano logrando un 2,5 % en peso de la solución del PIB 1 en 200 ml de una mezcla 60/40 (p/p) de metil ciclohexano y la mezcla de cloruro de metilo. La mezcla de reacción se agitó completamente y se inició la polimerización mediante la adición de 2.02 g (0,011 mol) de tetracloruro de titanio. Después de aproximadamente 50 minutos de agitar la reacción se terminó mediante la adición de metanol pre-congelado. El Análisis mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño reveló que además del copolímero de bloque de poliisobutileno-poliestireno hubo una cantidad significativa de homopoliestireno presente, necesitando que el producto total se lavara con metil etil cetona tres veces y luego se secara. El análisis espectroscópico ¹HRMN reveló que la cantidad de poliestireno en el copolímero de bloque era de 9.4% en peso. El M_n del copolímero de bloque PIB 1-PSty fue de 595,400 g/mol y el M_w/M_n fue de 1,3 medido mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño acoplada con un Explorador de Luz Laser Multi-ángulo.

EJEMPLO 2

Este se efectuó de manera análoga al ejemplo 1. A una mezcla de metil ciclohexano y metil cloruro mantenida a una temperatura de -80°C se agregaron 0,051 g (0,267 mmol) 2,6 -butilpirdina dterciaria, 0,12 g (1,377 mmol) de N, N-dimetil acetamida y 2,5 g (0,024 mol) de estireno. A esta solución se agregó 5g de PIB 2 que habían sido disueltos durante toda la noche en 50 ml de metil ciclohexano logrando una solución de 2, 5% en peso de PIB 2 en 100 ml de una mezcla 60/40 (p/p) de metil ciclohexano y cloruro de metilo. La mezcla de reacción se agitó completamente y se inició la polimerización mediante la adición de 3, 8 g (0,020 mol) de treta cloruro de titanio. Después de aproximadamente 60 minutos de agitación se terminó la reacción mediante la adición de metanol pre-congelado. El análisis mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño reveló que además del copolímero del bloque había muy poco poliestireno presente. El análisis Espectroscópico ¹HRMN indicó que la cantidad de poliestireno presente en el copolímero de bloque era de 16, 4% en peso. El M_n del copolímero de bloque PIB 2-PSty FUE DE 543,400 g/mol y el M_w/M_n fue de 2,6 medido mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño acoplado con un Esparcidor de Luz Laser Multiángulo.

Caracterización Física

35 La caracterización física de los copolímeros de bloque altamente ramificados PIB 1-PSty y PIB 2-PSty se llevó a cabo mediante al moldear por compresión las muestras (grosor ~ 0,8 mm) a 210° durante 3 minutos en una prensa hidráulica eléctricamente calentada a una presión de 10 MPa. Antes de que se aplicara la presión las mezclas fueron precalentadas durante 5 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 Los resultados anteriores indican claramente que con la introducción de los bloques de extremo de poliestireno sobre algunas de las ramificaciones enmarañadas de los poliisobutilenos, los copolímeros de bloque exhiben unas características de auto refuerzo como resultado del hecho de que es la separación de fase entre el bloque de poliisobutileno y los bloques de poliestireno. Esto es particularmente evidente en el incremento significativo en las resistencias de tensión de los copolímeros de bloque PIB 1-PSty y PIB 2-PSty con relación a las resistencias a la tensión del PIB 1 y PIB 2 respectivamente.

45 La microscopia de fuerza atómica sustancia esta conclusión porque en la foto de contraste de fase el copolímero de bloque PIB 2-PSty exhibe bloques de poliestireno y regularmente distribuidos entre el bloque entre el bloque de poliisobutileno.

Tres reacciones adicionales se llevaron a cabo utilizando un poliisobutileno altamente ramificado PIB 2 pero variando las condiciones tal como la longitud del tiempo de reacción, con el orden de adición, la cantidad de del iniciador y las cantidades del donador de electrones y la trampa de protones.

EJEMPLO 3

5 Esto se efectuó de manera análoga al Ejemplo 1, 5 g de PIB 2 se disolvieron en 128 ml de metil ciclohexano y la solución se enfrió a -80°C . A esta solución se agregaron entonces 50 ml de cloruro de metilo, 0,196 g (1,02 mmol) de 2,6- butil piridina dterciaria, 0,084 g (0,968 mmol) de N, N-dimetil acetamida y 6,06 g (0,032 mol) de tetra cloruro de titanio. La polimerización se inició entonces mediante la adición de 5 g (0,048 mol) de estireno y se le permitió proceder durante 16 horas, en cuyo punto se terminó entonces mediante la adición de metanol. El copolímero de bloque resultante PIB 2-PSty 3 se extrajo con metil etil cetona y se secó. El análisis espectroscópico $^1\text{HRMN}$ del copolímero de bloque reveló que este contenía 34% en peso de poliestireno. el M_n del producto final fue de 545,405 g/mol y el M_w/M_n fue 2,7 medido mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaño acoplado con un esparcidor de Luz Laser Multiángulo.

EJEMPLO 4

15 La reacción se efectuó de manera análoga al ejemplo 1. Una cantidad de 5 g de PIB 2 se disolvió en 167 ml de metil ciclohexano y la solución se enfrió a -80°C . A esta solución se agregó entonces 101 ml de metil cloruro, 0,15 g (0,8 mmol) de butil piridina dterciaria, 0,07 g (0,806 mmol) de N, N-dimetil acetamida y 31,2 g (0,300 mol) de estireno. La polimerización se inició mediante la adición de 9,11 g (0,048 mol) de tetracloruro de titanio. A la reacción se le permitió proceder durante 8 horas y luego se terminó mediante la adición de metanol. El copolímero de bloque resultante PIB 2-PSty 4 fue entonces extraído con metil etil cetona y secado. El análisis espectroscópico $^1\text{HRMN}$ del copolímero de bloque reveló que el copolímero de bloque contenía 31% en peso de estireno. El M_n del producto final fue de 560,000 g/mol y el M_w/M_n fue de 2,3. Los productos de los ejemplos 3 y 4 no fueron elastoméricos como el PIB 2 de partida pero materiales muy fuertes, resistentes que se extienden como un caucho reticulado y reobtienen su forma cuando se libera la tensión. Esto es evidente de sus características físicas que se alistan en la Tabla 2.

EJEMPLO 5

25 Esta reacción se efectuó de manera análoga al Ejemplo 1. Una cantidad de 5 g de PIB 2 se disolvió en 167 ml de metil ciclo hexano y la solución se enfrió a -80°C . A esta solución se agregaron entonces 101 ml de cloruro de metilo, 0,290 g (1,514 mmol) de butil piridina dterciaria, 0,131 g (1,506 mmol) de N,N-dimetil acetamina y 31,2 g (0,300 mol) de estireno. La polimerización se inició mediante la adición de 9,11 g (0,048 mol) de tetracloruro de titanio. La reacción se le permitió proceder durante 8 horas y luego se terminó mediante la adición de metanol. El copolímero del bloque resultante PIB 2-PSty 4 fue entonces extraído con metil etil cetona y secado. El análisis espectroscópico $^1\text{H RMN}$ del copolímero de bloque reveló que el copolímero de bloque contenía 27% en peso de estireno. El M_n del producto final fue de 530,000 g/mol y M_w/M_n fue de 2,3.

EJEMPLO 6

35 Este ejemplo es para demostrar que la epoxi iniciación introduce una unidad estructural hidroxil en la cadena PIB. El recipiente de reacción en una caja de guantes bajo nitrógeno seco se cambió con un volumen de reacción total de 100 ml que contiene 2,1 mol/L de monómero de isobutileno (IB), 0,019 mol/L de 2-metil -2-fenil -oxirano o el iniciador epoxio α -Metil estireno (MSE), 0,007 mol/L de la trampa de protones 2,6-di- (butil terciario)-piridina y la mezcla de solvente de metil ciclohexano/cloruro de metilo 60/40 volumen/volumen, enfriada a -60°C . La reacción se inició con la adición de 0,064 mol/L de TiC14 pre-congelado. La reacción se terminó después de 10 minutos mediante metanol pre-congelado. Se recuperaron 2, 4 g de polímero. El peso molecular del polímero fue $M_n = 4346$ g/mol con $M_w/M_n = 1,07$. La funcionalidad de hidroxil se determinó mediante FTIR utilizando 2-fenil -propanol para crear una curva de calibración: se encontró una funcionalidad $F_n = 1,1$. El grupo hidroxil reaccionó con trimetil cloroxilano como se describió y la funcionalidad se determinó mediante $^1\text{H RMN}$. Se encontró $F_n = 1,03$.

45 Los productos de los ejemplos 3, 4 y 5 no fueron elastoméricos como los materiales PIB 2 de partida sino muy fuertes, resistentes que se extendieron como un caucho reticulado y retuvieron su forma cuando se liberó la tensión. Esto es evidente y sus características físicas que se listan en la Tabla 2.

TABLA 2

| PROPIEDADES | PIB 1-Psty 1 | PIB 2-Psty 2 | PIB 2-Psty 3 | PIB 2-Psty 4 | PIB 2-Psty 5 |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 100% Módulo (MPa) | 0,42 | 0,62 | 0,70 | 0,64 | 0,28 |
| 200% Módulo (MPa) | 0,53 | 0,76 | 0,89 | 0,79 | 0,32 |
| 300% Módulo (MPa) | 0,58 | 0,88 | 1,14 | 1,02 | 0,37 |
| Resistencia de la Tensión (MPa) | 4,0 (PIB 10, 13) | 7, 3 (PIB 2 0,15) | 9,0 (PIB 2 0, 15) | 7,0 (PIB 2 0, 15) | 3,6 (PIB 2 0, 15) |
| Elongación a la Ruptura (%) | 1830 | 1150 | 950 | 980 | 1380 |
| Dureza (ShoreA) | 27 | 34 | - | - | - |

De manera sorprendente, estos bloques arborescentes despliegan propiedades elastoméricas termoplásticas, como se evidencia por los resultados resumidos en la Tabla 2 que muestran estos TPE arborescentes despliegan unos valores de resistencia a la tensión y elongación notorios. Para comparación, la muestra Kuraray semi-comercial, más probablemente producida mediante el proceso descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 5, 721, 331 otorgada a Shachi et al., desplegó una resistencia a la tensión de 10 MPa con 600% de elongación a Mn = 60,000 g/mol y 30% del peso del contenido PS.

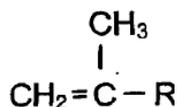
Además de las propiedades elastoméricas superiores resumidas en la Tabla 2, una ventaja del método de producir las estructuras de copolímero del bloque arborescente descritas aquí sobre las estructuras multi estrella es que los iniciadores multi funcionales como se utiliza para producir el último (ver S. Jacob, J. P. Kennedy, *Advances in Polym. Sci.*, 146, 1 (1999)) son difíciles de hacer y tienen un coste muy alto. Hacer las estructuras multibrazo al acoplar las cadenas vivas (Patentes de los Estados Unidos Nos. 5, 428, 111 y 5, 458, 796), es un proceso muy lento, y puede tomar hasta 100 horas debido a la alta viscosidad, y el número de brazos es indefinido. En contraste, es muy fácil hacer copolímeros de bloque de poliisobutileno arborescentes con alto peso molecular descritos aquí. También exhiben mejor resistencia de la tensión y mayor elongación a pesar de la estructura irregular.

Los copolímeros de bloque ramificados arborescentes descritos aquí caracterizados por tener propiedades elastoméricas termoplásticas son muy útiles para muchas aplicaciones y de particular interés como materiales para dispositivos médicos o prótesis que tienen resistencia a la fractura y fisurado después de la implantación. Otros usos y aplicaciones serán evidentes para aquellos expertos en la técnica donde los materiales que tienen propiedades elastoméricas termoplásticas combinadas son necesarios, incluyendo empaques, sellos y similares.

Como se utilizan aquí, los términos "comprende" y "que comprende" deben ser considerados como inclusivos y de extremo abierto, y no exclusivos. Específicamente, cuando se utiliza en la especificación incluyendo las reivindicaciones, los términos "comprende" y "que comprende" y variaciones de los mismos significan que las características, etapas y componentes especificados están incluidos. Estos términos no se deben interpretar para excluir la presencia de otras características, etapas o componentes.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero del bloque ramificado arborescente de una poliisolefina y un polimonovinilideno areno, en donde dicho copolímero de bloque comprende un bloque medio de polímero de poliisolefina elastomérica arborescente blando que tiene una frecuencia de ramificación de 5 a 60, y algunas de las ramas del bloque medio de poliisolefina arborescente anteriormente mencionada terminan en unos bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno rígido, el copolímero de bloque ramificado arborescente exhibe propiedades elastoméricas termoplásticas.
2. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde el porcentaje de peso total de los bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno es de 5% en peso a 95% en peso.
3. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 o 2 en donde dichos bloques de extremo plástico de de polimonovinilideno areno son bloques de extremo plástico de estireno.
4. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde el porcentaje de peso total de los bloques de extremo plástico de de polimonovinilideno areno es de 5% en peso a 50% en peso.
5. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde la poliisolefina comprende una isolefina que tiene la fórmula



Donde R es un grupo alquilo C₁-C₄.

6. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 5 en donde la isolefina se selecciona del grupo de isobutileno y -2 metil -1-buteno.
7. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 5 en donde la isolefina es isobutileno.
8. El copolímero de bloque ramificado arborescente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el polimonovinilideno areno comprende un monovinilideno areno seleccionado del grupo que consiste de monovinilideno areno C₈ a C₁₂ que se puede sustituir con un grupo alquilo C₁ a C₄ o un grupo alcoxi o un átomo de cloro o bromo sobre el anillo aromático.
9. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 8 en donde el monovinilideno areno se selecciona del grupo que consiste de estireno, p-metil estireno, p-butil estireno dterciario, p-es metoxi estireno, p-cloro estireno y mezclas de los mismos.
10. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 8 en donde el monovinilideno areno es estireno.
11. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 10 en donde el bloque medio de polímero de poliisolefina arborescente tiene una frecuencia de ramificación de 8 a 35.
12. El copolímero de bloque ramificado arborescente de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en donde el porcentaje de peso total de los bloques de extremo de polimonovinilideno areno va de 5 a 50% del peso.
13. El copolímero de bloque ramificado arborescente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde el peso molecular promedio numérico del bloque medio de polímero de poliisolefina arborescente va de 10,000 a 2,500,000.
14. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 13 en donde el peso molecular promedio numérico del bloque medio de polímero de poliisolefina arborescente va de 15,000 a 2,000,000.
15. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde la distribución de peso molecular (MWD) del bloque medio de polímero de poliisolefina arborescente está en el rango de 1 < MWD ≤ 20.
16. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 15 en donde la distribución de peso molecular del bloque medio de poliisolefina altamente ramificado es de 1.2 a 2.8.
17. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde la poliisolefina es poliisobutileno y el polimonovinilideno areno es poliestireno.
18. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 17 en donde dicho bloque medio de polímero de poliisobutileno arborescente tiene una frecuencia de ramificación de desde 8 a 35.

19. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 17 en donde el porcentaje en peso total de los bloques de extremo de poliestireno es de 5 a 50% en peso.

20. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 17 en donde la distribución de peso molecular del poliisobutileno arborescente es de 1.1 a 20.

5 21. El copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1 en donde dicho copolímero de bloque ramificado arborescente es un primer copolímero de bloque ramificado arborescente, que incluye al menos dos copolímeros de bloque ramificados arborescentes conectados juntos en donde al menos uno de dichos bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno sobre uno de dichos al menos dos copolímeros de bloques ramificados arborescentes se unen químicamente a un bloque de extremo plástico de polimonovinilideno areno sobre el otro de dichos al menos dos copolímeros de bloques ramificados arborescentes.

22. Un proceso para producir el copolímero de bloque ramificado arborescente de la reivindicación 1, que comprende:

15 a) Polimerizar una isoolefina en la presencia de al menos un inímero y un coiniador de haluro de ácido de Lewis, a una temperatura de entre -20°C y -100°C para producir un polímero de poliisoolefina ramificada elastomérica arborescente que tiene una frecuencia de ramificación de desde 5 a 60, el inímero incluye al menos un grupo para (co)polimerizar en una polimerización catiónica de la isoolefina y al menos un grupo para iniciar la polimerización catiónica de la isoolefina; y posteriormente

20 b) Agregar un compuesto que tiene un donador de par electrónico efectivo para mejorar la eficiencia de bloqueo y agregar un monovinilideno areno adecuado para la producción de los bloques plásticos de polivinilideno con algunas de las ramas del polímero de poliisoolefina ramificado elastomérico arborescente anteriormente mencionado terminado con bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno; y

25 c) Terminar dicha reacción de polimerización después de un periodo seleccionado de tiempo mediante la adición de un compuesto nucleófilo efectivo que termina dicha reacción de polimerización, dicho periodo seleccionado de tiempo es suficientemente largo para asegurar la producción de al menos las unidades individuales de dicho copolímero de bloque ramificado arborescente.

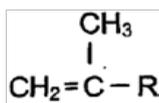
30 23. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde dicho periodo seleccionado de tiempo es suficientemente largo de tal manera que los copolímeros de bloque ramificados arborescentes múltiples se unen juntos en donde al menos uno de dichos bloques de extremo plástico de polimonovinilideno areno sobre un copolímero de bloque ramificado arborescente se une químicamente a un bloque de extremo plástico de polimonovinilideno areno sobre otro copolímero de bloque ramificado arborescente.

24. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22 o 23 en donde el compuesto nucleófilo se selecciona del grupo que consiste de metanol, etanol, isopropanol y agua.

35 25. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22, 23 o 24 en donde dichos monovinilideno arenos que se polimerizan para formar los bloques de polivinilideno que forman los bloques de extremo o algunas de las ramas de la poliisoolefina altamente ramificada se seleccionan del grupo que consiste del monovinilideno areno C₈ a C₁₂ que pueden ser sustituidos con un grupo alquilo C₁ a C₄ o un grupo alcoxi, un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo sobre un anillo aromático.

40 26. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22, 23 o 24 en donde dichos monovinilideno arenos que se polimerizan para formar los bloques de polivinilideno que forman bloques de extremo o algunas de las ramificaciones de la poliisoolefina altamente ramificada se seleccionan del grupo que consiste de estireno, p-metil estireno, p-butil estireno terciario, p-cloro estireno, indeno y mezclas de los mismos.

27. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22, 23, 24, 25 o 26 en donde dicha isoolefina utilizada en la síntesis de la poliisoolefina altamente ramificada tiene una fórmula



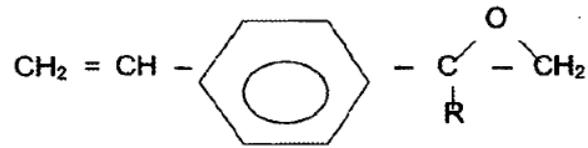
45 Donde R representa un grupo alquilo C₁ a C₄ seleccionado del grupo que consiste de grupos metilo, etilo y propilo.

28. El proceso de acuerdo a la reivindicación 26 en donde la isoolefina se selecciona del grupo de isobutileno y -2-metil -1-buteno.

29. El proceso de acuerdo a la reivindicación 28 en donde la isoolefina es isobutileno.

50 30. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28 en donde dicho al menos un inímero se selecciona en el grupo que consiste de 4- (2-hidroxi isopropil) estireno y 4- (2-metoxi- isopropil -estireno.

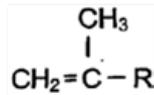
31. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29 en donde dicho al menos un inímero se selecciona del grupo que consiste de 4- (2-hidroxi isopropil) estireno; 4- (2-metoxi isopropil -estireno; 4- (2-cloro isopropil) estireno; 4- (2-acetoxi isopropil) estireno; 2, 3, 5, 6-tetrametil - 4- (2-hidroxi isopropil) estireno; 3- (2-metoxi isopropil) estireno; 4- (2-epoxi isopropil) estireno; 4, 4, 6-trimetil -6-hidroxil -1-hepteno; 4, 4, 6- trimetil -6-cloro-1-hepteno; 4, 4, 6 -trimetil -6, 7-epoxi-1-hepteno; 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8-hidroxil -1-noneno, 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8-cloro-1-noneno; 4, 4, 6, 6, 8-pentametil -8, 9-epoxi-1-noneno; 3, 3, 5-trimetil -5-hidroxil -1-hexeno; 3, 3, 5-trimetil -5-cloro-1-hexeno; 3, 3, 5-trimetil -5-6-epoxi-1-hexeno; 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7-hidroxi-1-octeno, 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7-cloro-1-octeno; 3, 3, 5, 5, 7-pentametil -7, 8-epoxi-1-octeno.
32. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31 en donde dicho compuesto tiene un donador de par electrónico que incluye grupos funcionales que funcionan como trampas de protones para reducir la homo polimerización.
33. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31 en donde dicho compuesto que tiene un ganador de par electrónico incluye nucleófilos que tienen un número donador de electrones de al menos 15 y no más de 50.
34. El proceso de acuerdo a la reivindicación 33 en donde dicho compuesto que tiene un donador de par electrónico se selecciona del grupo que consiste de etil acetato, dimetil formamida, dimetil sulfóxido y dimetil acetamida.
35. El proceso de acuerdo a la reivindicación 32 en donde dicho compuesto que tiene un donador de par electrónico que incluye grupos funcionales que funcionan como trampas de protones se seleccionan del grupo que consiste de 2, 6-butilpiridina ditércaria, 4-metil 2, 6-butil piridina ditércaria y diisopropil etilamina, piridina, y 2, 6-dimetil piridina.
36. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 22, a 35 en donde dicho coiniador de haluro de ácido de Lewis se selecciona del grupo que consiste de tricloruro de boro, tricloruro de aluminio y tetracloruro de titanio.
37. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde dicho coiniador de haluro de ácido de Lewis es tetracloruro de titanio.
38. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde dicho al menos un inímero es un compuesto que tiene una fórmula A-R1-B, donde R1 puede ser una unidad estructural alifática y aromática, A es un grupo vinilo que se puede polimerizar bajo condición catiónica, en donde B es un anillo de oxirano de tal manera que cada punto de ramificación de los bloques elastoméricos de poliisobutileno incluye un grupo hidroxil unido al mismo.
39. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22, en donde la isoolefina se polimeriza en la presencia de uno o más solventes inertes, orgánicos.
40. El proceso de acuerdo a la reivindicación 39 en donde el uno o más solventes inertes, inorgánicos es una mezcla de un solvente orgánico no polar y un solvente orgánico polar.
41. El proceso de acuerdo a la reivindicación 40 en donde dicho solvente orgánico no polar se selecciona del grupo que consiste de hexano, metil ciclohexano, ciclopentano y ciclohexano.
42. El proceso de acuerdo a la reivindicación 40 en donde dicho solvente orgánico polar se selecciona del grupo que consiste de n-butil cloruro, cloruro de etilo, cloruro de metilo y cloruro de metileno.
43. El proceso de acuerdo a la reivindicación 40 en donde el uno o más solventes inertes, orgánicos es una mezcla de metil ciclohexano y cloruro de metilo.
44. El proceso de acuerdo a la reivindicación 40 en donde dicha mezcla de solvente orgánico no polar y solvente orgánico polar tiene una proporción del solvente no polar al solvente polar sobre una base en peso de 80:20 o 40:60, preferiblemente 60:40.
45. El proceso de acuerdo a la reivindicación 44 en donde dicha proporción del solvente no polar al solvente polar sobre una base en peso es de 60:40.
46. El proceso de acuerdo a la reivindicación 45 en donde la proporción del coiniador al monovinilideno areno sobre una base molar es desde 1:1 a 1:30, preferiblemente desde 1:10 a 1:20.
47. El proceso de acuerdo a la reivindicación 46 en donde la proporción del coiniador al monovinilideno areno sobre una base molar es de 1:10 a 1:20.
48. El proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde el inímero tiene una fórmula.



Donde R puede ser H o un grupo alquilo o arilo.

49. Un artículo de elaboración no biodegradable que comprende una prótesis implantable o un implante formado de un copolímero de bloque ramificado arborescente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

- 5 50. El artículo de elaboración de la reivindicación 49 en donde la poliisoolefina comprende una isoolefina que tiene la fórmula



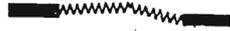
En donde R es un grupo alquilo C₁-C₄.

- 10 51. El artículo de elaboración de la reivindicación 50 en donde la isoolefina se selecciona del grupo de isobutileno y 2-metil -1-buteno.

52. El artículo de elaboración de la reivindicación 51 en donde la isoolefina es isobutileno.

53. El artículo de elaboración de la reivindicación 49, 50, 51 o 52 en donde dicho artículo se construye como un dispositivo endoluminar o vascular para un implante in vivo.

Primera generaci3n

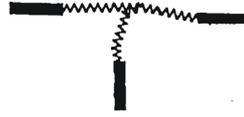


PS PIB

Tribloque lineal

TÉCNICA ANTERIOR

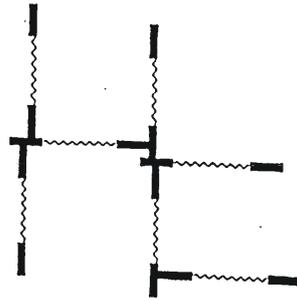
FIGURA 1A



Bloque de estrella tribrazo

TÉCNICA ANTERIOR

FIGURA 1B



TÉCNICA ANTERIOR

FIGURA 1C



Bloque de estrella multibrazo

TÉCNICA ANTERIOR

FIGURA 2A

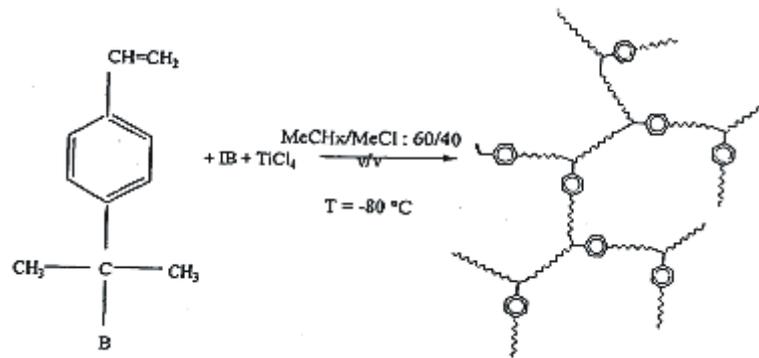


FIGURA 3

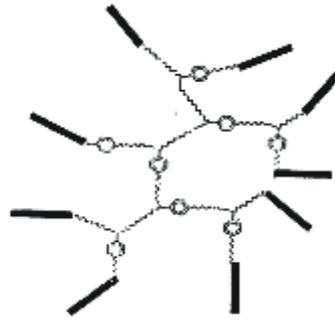


FIGURA 4

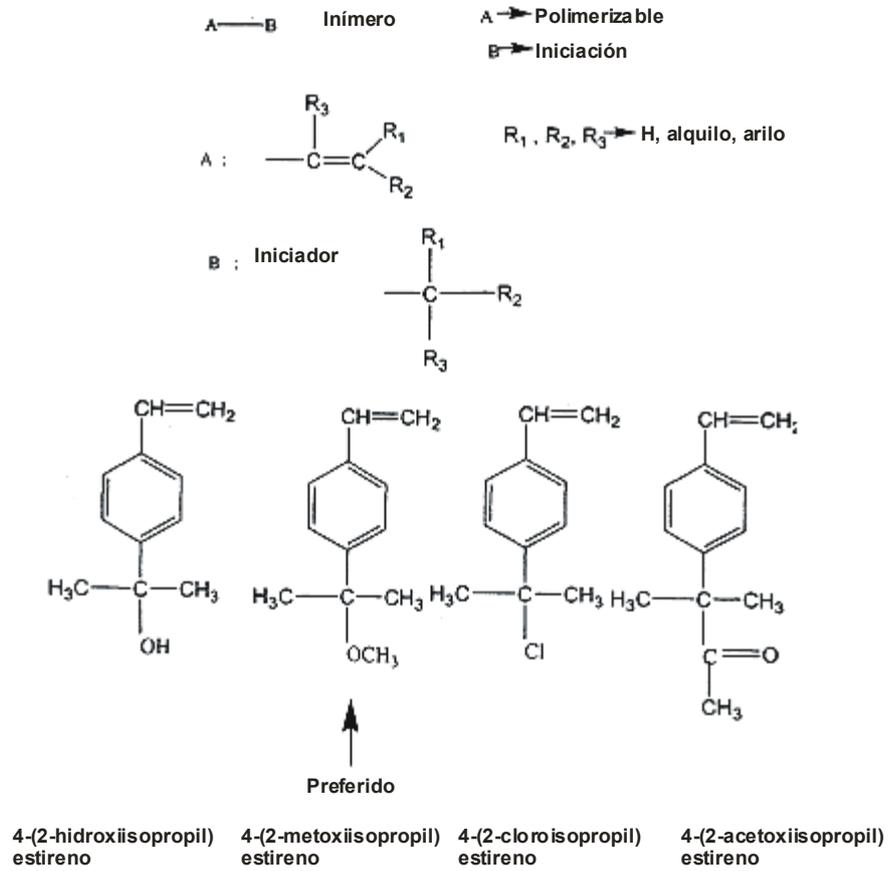


FIGURA 5

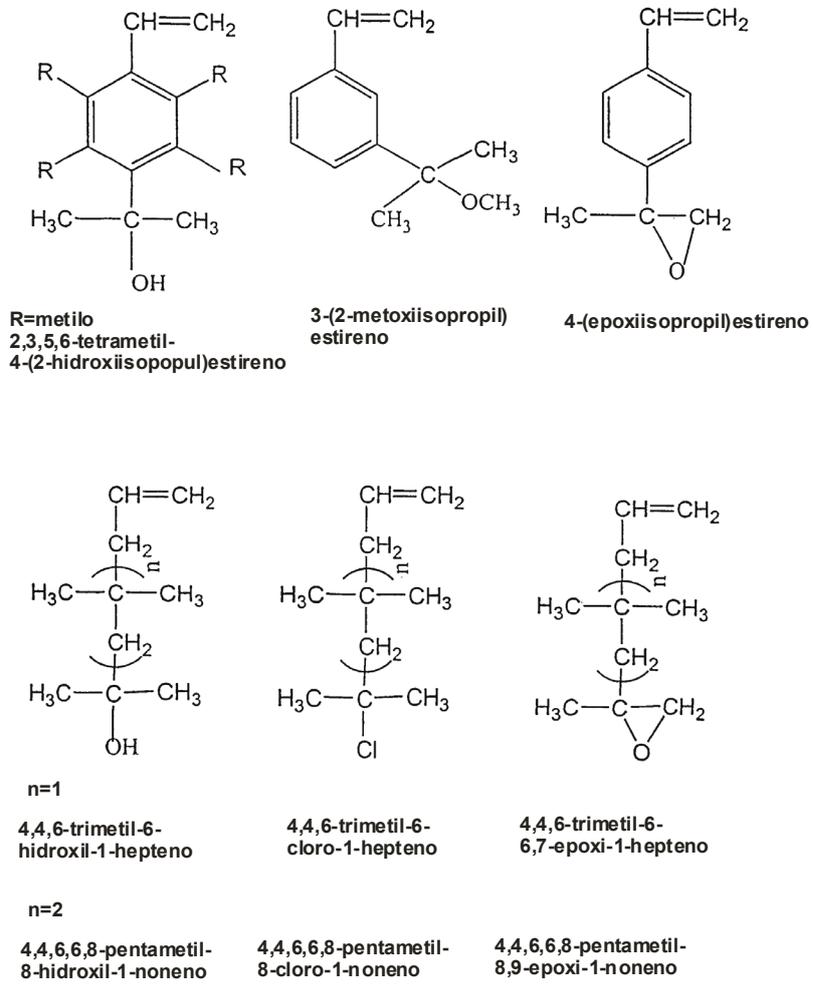


FIGURA 5 (continuación)

$R_1, R_3 \rightarrow$ H, alquilo, arilo

$R_2 \rightarrow$ Haluro X (Cl, Br, F, I)

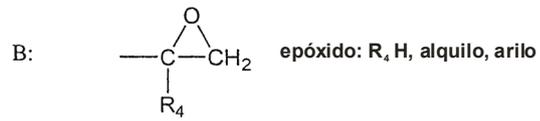
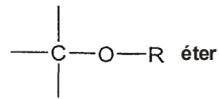
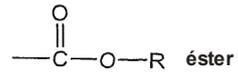


FIGURA 5 (continuación)