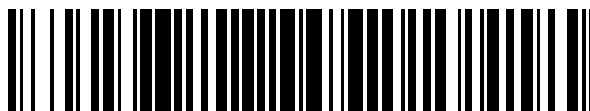


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 839**

51 Int. Cl.:
C08F 297/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04731189 .9**
96 Fecha de presentación: **05.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1631604**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Proceso para obtener una composición de copolímero en bloque acoplado y la composición resultante**

30 Prioridad:
30.05.2003 EP 03076675

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
KRATON POLYMERS RESEARCH B.V. (100.0%)
P.O. BOX 37666
1030 BH AMSTERDAM, NL

72 Inventor/es:
VAN DER HUIZEN, ADRIE A y
HAGEMAN, MARK

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 389 839 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para obtener una composición de copolímero en bloque acoplado y la composición resultante.

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de copolímero en bloque acoplado y a la composición resultante. Más particularmente, la invención se refiere al acoplamiento de polímeros aniónicos y a la hidrogenación de tales polímeros acoplados para preparar una composición polimérica que contiene bajos niveles de polímero sin acoplar y con un carácter sustancialmente lineal.

Estado de la técnica

- 10 El acoplamiento de polímeros terminados en litio es un procedimiento conocido en la técnica. De acuerdo con este procedimiento conocido, un polímero terminado en litio se trata con un compuesto que tiene dos o más centros reactivos capaces de reaccionar con los enlaces de carbono-litio del polímero terminado en litio. En muchos casos, el agente de acoplamiento multifuncional se convierte de ese modo en un núcleo para la estructura resultante. A partir de este núcleo, irradian ramas poliméricas de cadena larga, y tales polímeros acoplados tienen propiedades específicas que los vuelven útiles para aplicaciones particulares.

- 15 Los polímeros lineales se forman empleando agentes de acoplamiento con dos centros reactivos. Por ejemplo, un agente de acoplamiento empleado en preparar polímeros lineales es el benzoato de metilo, como se describe en el documento de patente US 3766301. Los polímeros radiales se forman empleando agentes de acoplamiento con más de dos centros reactivos. Los ejemplos de tales agentes de acoplamiento incluyen, entre otros, compuestos de sílice, que incluyen tetracloruro de silicio y alcoxisilanos (véanse los documentos de patente US 3244664, US 3692874, US 4076915, US 5075377, US 5272214 y US 5681895; poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehídos, policetonas, polianhídridos, poliésteres, polihaluros (véase el documento de patente US 3281383); diésteres (véase el documento de patente US 3594452); metoxisilanos (véase el documento de patente US 3880954); divinilbenceno (véase el documento de patente US 3985830); tricloruro del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (véase el documento de patente US 4104332); glicidoxitrimetoxisilanos (véase el documento de patente US 4185042) y oxidipropilbis(trimetoxisilano) (véase el documento de patente US 4379891).

- La preparación de copolímeros en bloque estirénicos mediante acoplamiento tiene varias ventajas de procedimiento sobre la polimerización secuencial, tales como un mejor control sobre el tamaño del bloque de estireno y una viscosidad inferior durante la polimerización. Sin embargo, la presencia inevitable de ramas sin acoplar puede limitar las prestaciones del producto. La contaminación con dibloques puede reducir mucho la resistencia a la tracción y propiedades relacionadas en un copolímero tribloque o uno de sus compuestos. No se puede permitir que se renuncie a esta área con los polímeros S-E/B-S (copolímeros en bloque de poli(estireno-butadieno-estireno) hidrogenados) para usar en aplicaciones tales como compuestos altamente oleosos. Es generalmente difícil lograr eficacias de acoplamiento mejores que 80% reteniendo el carácter lineal del producto. Aunque se pueden lograr eficacias de acoplamiento del orden de 90% por reacción con m-divinilbenceno, los productos resultantes son polímeros "estrella" de alto peso molecular. Aunque la viscosidad en estado fundido de tal polímero es muy inferior a la de un polímero lineal del mismo peso molecular total, es mucho mayor que la del tribloque correspondiente que se prepararía por acoplamiento de dos de las ramas dibloque. Además, los copolímeros acoplados son propensos a desacoplarse durante una etapa posterior de hidrogenación.

- 40 Sería muy deseable identificar un agente de acoplamiento que proporcione un producto sustancialmente lineal, o, al menos, una mezcla de polímeros lineales y radiales con un carácter sustancialmente lineal. Sería particularmente ventajoso si pudieran obtenerse eficacias de acoplamiento que se acercaran a 95%. Se esperaría que tales productos tuvieran propiedades comparables a las de polímeros de S-E/B-S polimerizados secuencialmente, que son menos económicos de producir debido al aumento de viscosidad del sistema polimérico hacia el final de la etapa de polimerización. También sería altamente ventajoso si se encontrara que el agente de acoplamiento residual o sus subproductos no tuvieran un efecto adverso sobre la actividad del catalizador de hidrogenación. Finalmente, sería altamente ventajoso si la composición del polímero acoplado no experimentara un desacoplamiento durante una etapa posterior de hidrogenación.

Descripción de la invención

- 50 La presente invención incluye ampliamente un procedimiento para preparar una composición de copolímero en bloque acoplado, que comprende:

- a. un copolímero en bloque tetrarramificado (IV) representado por la fórmula general $(P)_4X$;
- b. un copolímero en bloque trirramificado (III) representado por la fórmula general $(P)_3X$;
- c. un copolímero en bloque dirramificado (II) representado por la fórmula general $(P)_2X$; y
- d. un copolímero en bloque lineal (I) representado por la fórmula general P; en la que:

- i) P representa un copolímero en bloque con un peso molecular promedio en número de 25.000 a 200.000, y con al menos un bloque de polímero A compuesto de uno o más arenos monoalquenílicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, y al menos un bloque de polímero B compuesto de uno o más dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono;

- ii) X representa el resto de un agente de acoplamiento de alcoxisilano con la fórmula $R-Si-(OR')_3$, en la que R se selecciona de radicales arílicos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, o radicales alquílicos lineales y alquílicos ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y R' se selecciona de radicales alquílicos lineales que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; y

- iii) las cantidades relativas de copolímeros I, II, III y IV son, de 0 a 5 por ciento en peso de IV, de 0 a 10 por ciento en peso de III, de 65 a 95 por ciento en peso de II y de 0 a 20 por ciento en peso de I, en las que el total de I, II, III y IV es igual a 100 por ciento en peso;

en la que el procedimiento comprende las etapas de:

- a. hacer reaccionar un polímero vivo terminado en litio, de fórmula P-Li, con un agente de acoplamiento de alcoxisilano de fórmula $R-Si-(OR')_3$, y en el que la razón molar entre Si y Li está entre 0,40 y 0,55, formando por lo tanto una composición de copolímero en bloque acoplado;
- b. hidrogenar opcionalmente la composición de copolímero en bloque acoplado; y
- c. recuperar la composición de copolímero en bloque acoplado resultante.

Modo para la invención

En una realización, la presente invención es un procedimiento que incluye una etapa de hacer reaccionar un polímero vivo terminado en litio, de fórmula P-Li, en la que P es una cadena de copolímero en bloque de uno o más dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, y uno o más arenos monoalquenílicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, con el agente de acoplamiento de alcoxisilano.

Los dienos conjugados acíclicos preferidos que pueden ser polimerizados en la cadena de polímero P de la presente invención son los que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de tales dienos conjugados son 1,3-butadieno (denominado "butadieno" en las reivindicaciones y en otras partes de la memoria descriptiva), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 2-fenil-1,3-butadieno.

Los arenos monoalquenílicos que pueden ser polimerizados junto con los dienos para formar la cadena de polímero P, son preferiblemente los seleccionados del grupo de estireno, metilestirenos, particularmente 3-metil-estireno, propilestirenos, particularmente 4-propil-estireno, butilestirenos, particularmente p-t-butil-estireno, vinilnaftaleno, particularmente 1-vinil-naftaleno, ciclohexilestirenos, particularmente 4-ciclohexil-estireno, p-tolil-estireno y 1-vinil-5-hexil-naftaleno.

Los monómeros preferidos actualmente son isopreno, 1,3-butadieno y estireno. Las cadenas de polímero P preferidas actualmente son en las que los dienos conjugados están presentes en una cantidad mayor, y los arenos monosustituídos con vinilo están presentes en una cantidad menor. Se prefiere que el contenido en areno monoalquenílico sea de 5 a 50 por ciento en peso del copolímero en bloque total, más preferiblemente de 10 a 35 por ciento en peso.

Preferiblemente, la cadena de polímero P tiene una estructura A-B- o B-A-A- o A-B-B', para que B o B' esté unido al agente de acoplamiento, y en la que A representa un bloque de arenos monoalquenílicos, preferiblemente un bloque de poliestireno, y B y B' representan diferentes bloques que confieren propiedades de caucho a la cadena polimérica, tal como un bloque de polidieno conjugado, un copolímero en bloque de un dieno conjugado, un copolímero en bloque de un dieno conjugado y un areno monosustituído con alqueno (en cuyo caso el contenido total de areno monosustituído con alqueno puede ser de hasta 70 por ciento en peso), o una combinación de tales bloques. Tal polímero muestra propiedades tanto de un elastómero como de un polímero termoplástico. Por lo tanto, tales polímeros pueden conformarse en artículos mediante procedimientos habituales conocidos, para producir artículos a partir de polímeros termoplásticos mientras que el artículo acabado muestra propiedades elastómeras.

En una realización alternativa, el areno monosustituído con alqueno está presente en una cantidad mayor, dando como resultado de este modo un polímero que muestra las propiedades de un poliestireno endurecido.

Generalmente, es importante controlar el peso molecular de los diversos bloques. Para cada bloque A los pesos de bloque deseados son de 3.000 a 60.000, preferiblemente de 5.000 a 50.000. Para cada bloque B o B', los pesos de bloque deseados son de 20.000 a 200.000, preferiblemente de 20.000 a 150.000. Estos pesos moleculares se determinan de la manera más precisa mediante medidas de dispersión de luz, y se expresan como pesos moleculares promedio en número.

También puede ser importante controlar la microestructura del contenido de vinilo del dieno conjugado en los bloques B. La expresión "vinilo" se ha usado para describir el producto polimérico que se prepara cuando el 1,3-butadieno se polimeriza por medio de un mecanismo de adición 1,2. El resultado es un grupo olefínico monosustituido que pende de la cadena principal del polímero, un grupo vinílico. En el caso de polimerización aniónica de isopreno, la inserción del isopreno por medio de un mecanismo de adición 3,4 proporciona un resto C=C dialquílico geminal que pende de la cadena principal del polímero. Los efectos de la polimerización con adición 3,4 de isopreno en las propiedades finales del copolímero en bloque, serán similares a los de la adición 1,2 de butadieno. Cuando se hace referencia al uso de butadieno como el monómero de dieno conjugado, se prefiere que de 10 a 80 por ciento molar de las unidades de butadieno polimerizadas en el bloque de polímero tengan una configuración de adición 1,2. Preferiblemente, de 30 a 80 por ciento molar de las unidades de butadieno polimerizadas deben tener una configuración de adición 1,2.

Cuando se hace referencia al uso de isopreno como el dieno conjugado, se prefiere que de 5 a 80 por ciento molar de las unidades de isopreno polimerizadas en el bloque tengan una configuración de adición 3,4. La microestructura del polímero (modo de adición del dieno conjugado) se controla de manera eficaz mediante la adición al diluyente de un éter, tal como éter dietílico, un diéter, tal como 1,2-dietoxipropano, o una amina como modificador de microestructura. Las razones adecuadas entre el modificador de microestructura y el extremo de la cadena polimérica de litio se describen y enseñan en el documento de patente US RE27145E.

La cantidad de agente de acoplamiento empleado con respecto a la cantidad de polímeros vivos P-Li presentes depende en gran parte del grado de acoplamiento y propiedades de los polímeros acoplados deseados. De este modo, el agente de acoplamiento definido anteriormente se empleará en un intervalo desde 0,4 hasta 0,55 moles de agente de acoplamiento basado en los moles de litio presentes en el polímero, P-Li, lo más preferiblemente desde 0,45 hasta 0,50 moles de agente de acoplamiento por mol de litio, P-Li. Con razones molares inferiores entre el agente de acoplamiento de silicio y los extremos de cadena de litio Si/Li (mol/mol), no hay suficiente agente de acoplamiento presente para permitir altos niveles de acoplamiento. La eficacia de acoplamiento comenzará a disminuir si se emplean razones molares Si/Li inferiores. Niveles inferiores de acoplamiento tenderán a conducir a un producto polimérico en bloque con menos resistencia; las ramas sin unir tienden a diluir la red que forma la resistencia en el copolímero en bloque. Un problema adicional al usar razones molares de Si/Li inferiores es que a una alta conversión la reacción de acoplamiento tenderá a avanzar para preparar altos niveles de producto acoplado con 4 ramas. El producto acoplado con 4 ramas no es preferido, ya que puede contribuir a una viscosidad excesiva en estado fundido, lo que hace más difícil la elaboración en estado fundido del producto. Razones inferiores de Si/Li (mol/mol) tampoco son preferidas porque pueden conducir a productos más débiles, que son más difíciles de elaborar en estado fundido.

Por otra parte, las razones de Si/Li (mol/mol) por encima de 0,55 tampoco son preferidas. Con Si/Li (mol/mol) = 0,5, hay suficiente agente de acoplamiento presente para acoplar todos los extremos de cadena en un producto lineal de 2 ramas; este es el resultado preferido. Niveles más altos de Si/Li (mol/mol) sólo da como resultado la adición de agente de acoplamiento en exceso. La adición de reactivo en exceso contribuye a un coste añadido al procedimiento, sin una ventaja en cuanto a la calidad del polímero acoplado. Con razones superiores a 0,7, el agente de acoplamiento en exceso tenderá a rematar los extremos vivos de las cadenas sin unirlos juntos, y esto contribuirá a una disminución de la eficacia de acoplamiento con razones molares de Si/Li más altas. Una eficacia de acoplamiento inferior proporcionará productos de copolímeros en bloque con menos resistencia. El uso de razones de Si/Li (mol/mol) por encima de 0,7 aumentará innecesariamente el coste del procedimiento, y proporcionará polímeros acoplados de calidad inferior.

Como se ha expuesto anteriormente, el agente de acoplamiento usado en la presente invención es un alcoxisilano de fórmula general $R_x-Si-(OR')_3$, en la que R se selecciona de radicales arílicos, alquílicos lineales y alquílicos ramificados, y R' se selecciona de radicales alquílicos lineales. Los silanos trioxi preferidos son metil-trimetoxi-silano (MTMS), metil-trietoxi-silano (MTES), isobutil-trimetoxi-silano (IBTMO) y fenil-trimetoxi-silano (PhTMO). De éstos, el más preferido es metil-trimetoxi-silano.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de acoplamiento puede variar a lo largo de un amplio intervalo y, por conveniencia, a menudo es la misma que la temperatura de polimerización. Aunque la temperatura puede variar ampliamente desde 0°C hasta 150°C, estará preferiblemente dentro del intervalo desde 30°C hasta 100°C, más preferiblemente desde 55°C hasta 80°C.

La reacción de acoplamiento se lleva a cabo normalmente mezclando simplemente el agente de acoplamiento, solo o en disolución, con la disolución del polímero vivo. El periodo de reacción es usualmente muy breve, y puede verse afectado por la velocidad de mezclado en el reactor. La duración normal de la reacción de acoplamiento estará en el intervalo de 1 minuto a 1 hora. Pueden necesitarse periodos de acoplamiento más largos a temperaturas inferiores.

Después de la reacción de acoplamiento, pueden recuperarse los polímeros unidos, o si se desea, pueden someterse a hidrogenación, por ejemplo, la hidrogenación selectiva de las partes de dieno del polímero. La hidrogenación mejora generalmente la estabilidad térmica, la estabilidad a la luz ultravioleta, la estabilidad a la

oxidación, y la resistencia a la intemperie del polímero final. Es importante que los agentes de acoplamiento no interfieran con, o "envenenen" de otra manera, el catalizador de hidrogenación.

La hidrogenación puede llevarse a cabo por medio de cualquiera de los procedimientos de hidrogenación o hidrogenación selectiva conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, tal hidrogenación se ha logrado usando métodos tales como los que se enseñan en, por ejemplo, los documentos de patente US 3595942, US 3670054, US 3700633, y US RE27145E.

Estos métodos funcionan para hidrogenar polímeros que contienen insaturaciones aromáticas o etilénicas, y están basados en la operación de un catalizador adecuado. Tal catalizador, o precursor de catalizador, comprende preferiblemente un metal del grupo VIII tal como níquel o cobalto, que se combina con un agente reductor adecuado, tal como alquilaluminio o hidruro de un metal seleccionado de los grupos I-A, II-A y III-B de la tabla periódica de los elementos, particularmente litio, magnesio o aluminio. Esta hidrogenación puede llevarse a cabo en un disolvente o diluyente adecuado, por ejemplo, a una temperatura desde 20°C hasta 100°C, y a una presión de 2 baros a 50 baros. Otros catalizadores que son útiles incluyen sistemas de catalizadores basados en titanio y diversos catalizadores heterogéneos.

La hidrogenación selectiva puede llevarse a cabo bajo condiciones tales que se reduzcan al menos 90% de los dobles enlaces de los dienos conjugados, y que se reduzca entre cero y 10 por ciento de los dobles enlaces de areno. Los intervalos preferidos son que se reduzcan al menos 95 por ciento de los dobles enlaces de los dienos conjugados, y más preferiblemente que se reduzcan 98 por ciento de los dobles enlaces de los dienos conjugados. Alternativamente, es posible hidrogenar el polímero de tal modo que la insaturación aromática se reduce también por encima del nivel del 10 por ciento mencionado anteriormente. En ese caso, los dobles enlaces tanto del dieno conjugado como del areno pueden reducirse 90 por ciento o más. Además, también es posible hidrogenar sólo una parte de los dobles enlaces del dieno conjugado, que corresponde (aproximadamente) al contenido en vinilo del bloque del polímero de dienos conjugados.

Se ha encontrado que puede reducirse o eliminarse la degradación de la composición polimérica poniendo en contacto el polímero acoplado con un alcohol, tal como metanol, después de completar el acoplamiento y antes de la hidrogenación. En ese caso, se prefiere que la razón entre el alcohol y P-Li sea de 0,05 a 1,5 moles de alcohol por mol de P-Li (en la que la cantidad de P-Li en el cálculo se basa en la cantidad de extremos vivos de las cadenas que estén presentes antes de la adición del agente de acoplamiento).

Después de la hidrogenación, los polímeros hidrogenados pueden limpiarse mediante técnicas habituales, tales como adición de disoluciones ácidas acuosas, para retirar los restos del iniciador de polimerización y el catalizador de hidrogenación. Se prefiere usualmente añadir un antioxidante a la mezcla de reacción antes del aislamiento del polímero.

El polímero puede separarse de la mezcla de reacción mediante técnicas habituales, tales como arrastre con vapor o coagulación con un producto que no es disolvente adecuado, tal como un alcohol o agua. En el caso de arrastre con vapor, el residuo de polímero puede separarse del disolvente volátil mediante flujo a contracorriente a través de un separador centrífugo "cyclone". De la misma manera, el residuo de polímero coagulado puede separarse de la fase líquida de disolvente por centrifugación o filtración. Alternativamente, el polímero puede recuperarse haciendo pasar el cemento a través de un extrusor de desvolatilización. El disolvente residual y otros productos volátiles pueden retirarse del polímero aislado por calentamiento, opcionalmente a presión reducida o en un flujo de aire forzado.

Por lo que respecta a la síntesis de la cadena de polímero vivo P-Li, puede obtenerse haciendo reaccionar un sistema iniciador de litio monofuncional con el monómero o monómeros respectivos. Esta etapa de polimerización puede llevarse a cabo en una etapa o en una secuencia de etapas. En el caso en el que la cadena de polímero P comprenda un bloque de copolímero al azar o gradual "tapered" de dos o más monómeros, los monómeros pueden polimerizarse simultáneamente con el iniciador de litio. En el caso en el que la cadena de polímero P es un copolímero en bloque que comprende dos o más bloques de homo- o copolímero, estos bloques individuales pueden generarse por adición del monómero progresiva en incrementos o secuencial.

Los monómeros que se emplean generalmente, así como los monómeros que se usan preferentemente, se han definido anteriormente en relación con los nuevos polímeros de esta invención.

Los sistemas iniciadores basados en litio usados para preparar la cadena de polímero vivo tienen generalmente la fórmula general R[•]Li, en la que R[•] es un radical de hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de tales iniciadores de litio son metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-octil-litio, n-dodecil-litio, n-eicosil-litio, fenil-litio, naftil-litio, p-tolil-litio, 4-fenilbutil-litio, ciclohexil-litio, y 4-ciclohexil-litio. La cantidad del iniciador de litio empleado depende de las propiedades deseadas del polímero, particularmente el peso molecular deseado. Normalmente, el iniciador de organomonolitio se emplea en el intervalo desde 0,1 hasta 100 g mmoles por 100 g de los monómeros totales.

La reacción de polimerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un diluyente hidrocarbonado. Preferiblemente, el diluyente hidrocarbonado es un hidrocarburo alquílico, cicloalquílico o aromático que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, o una mezcla de tales diluyentes. Los ejemplos de los diluyentes son n-hexano, hexanos, n-heptano, heptanos, 2,2,4-trimetil-pentano, ciclohexano, ciclopentano, isopentano, benceno y tolueno. La reacción se lleva generalmente a cabo con una razón en peso entre el diluyente y los monómeros superior a 1. Preferiblemente, el diluyente se emplea en una cantidad desde 200 hasta 1000 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros totales.

La reacción de polimerización en la etapa 1 se produce usualmente en un periodo de tiempo que varía desde unos pocos minutos hasta 6 horas. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo dentro de un periodo de tiempo desde 10 minutos hasta 2 horas. La temperatura de polimerización no es crítica, y estará generalmente en el intervalo desde 30°C hasta 100°C, preferiblemente en el intervalo de 55°C a 85°C.

El objeto de la presente invención comprende por lo tanto un procedimiento para preparar composiciones de copolímeros en bloque acoplados con un carácter sustancialmente lineal.

Las cantidades relativas de las especies tetrarramificadas (IV), trirramificadas (III), dirramificadas (II) y dibloque lineal (I) son: de 0 a 5 por ciento en peso de tetrarramificada IV, de 0 a 10 por ciento en peso de trirramificada III, de 65 a 95 por ciento en peso de dirramificada II y de 0 a 10 por ciento en peso de dibloque lineal I. Las cantidades preferidas son: de 0 a 3 por ciento en peso de IV, de 0 a 8 por ciento en peso de III, de 79 a 95 por ciento en peso de II y de 0 a 10 por ciento en peso de I.

La composición de copolímero en bloque tiene una eficacia de acoplamiento (EA) de 80 a 98 por ciento en peso, preferiblemente de 90 a 98 por ciento en peso. La eficacia de acoplamiento se define como la proporción de extremos de cadenas poliméricas que estaban vivos, P-Li, en el tiempo en que se añadió el agente de acoplamiento, que están unidos por medio del resto del agente de acoplamiento en la compleción de la reacción de acoplamiento. En la práctica, se usan los datos de la cromatografía de penetración en gel (GPC) para calcular la eficacia de acoplamiento para un producto polimérico. La suma de las áreas bajo la curva de GPC para todas las especies acopladas (II+III+IV) se divide entre la suma de las áreas bajo la curva de GPC para todos los restos acoplados más el área bajo la curva para las especies de partida sin acoplar (I+II+III+IV). Esta razón se multiplica por 100 para convertir la eficacia de acoplamiento en un valor de tanto por ciento.

Se conocen diversos materiales perjudiciales para la polimerización iniciada por alquil-litio. Particularmente, debe evitarse la presencia de dióxido de carbono, oxígeno, agua y alcoholes, durante una reacción de polimerización de la etapa 1, iniciada por compuestos de organomonolitio, de este procedimiento combinado para preparar los polímeros acoplados. Por lo tanto, se prefiere generalmente que los agentes reaccionantes, iniciadores, y el equipo no tengan estos materiales, y que la reacción se lleve a cabo en un gas inerte tal como nitrógeno.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Las cantidades están en partes en peso o tantos por ciento en peso a menos que se indique de otra manera.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se prepararon varios copolímeros en bloque de estireno/butadieno hidrogenados selectivamente con una variedad de agentes de acoplamiento, conforme a una receta de polimerización típica. Los parámetros moleculares del polímero deseado se muestran a continuación en la tabla 1, en la que la etapa 1 es el bloque de poliestireno (A), SD1 aparente es el peso molecular equivalente de estireno de la rama del dibloque de estireno/butadieno (P), y EA es la eficacia de acoplamiento. La eficacia de acoplamiento se define como la proporción de extremos de cadenas poliméricas que estaban vivos, P-Li, en el tiempo en que se añadió el agente de acoplamiento, que están unidos ahora por medio del resto del agente de acoplamiento en la compleción de la reacción de acoplamiento. En la práctica, se usan los datos de la cromatografía de penetración en gel (GPC) para calcular la eficacia de acoplamiento para un producto polimérico. La suma de las áreas bajo la curva de GPC para todas las especies acopladas (II+III+IV) se divide entre la suma de las áreas bajo la curva de GPC para todos los restos acoplados más el área bajo la curva para las especies de partida sin acoplar (I+II+III+IV). Esta razón se multiplica por 100 para convertir la eficacia de acoplamiento en un valor de tanto por ciento.

Tabla 1 (receta de partida para las síntesis descritas en el ejemplo 1)

	Polímero objetivo
Etapa I (kg/mol)	29,0
Pm SD1 aparente (kg/mol)	136
PSC (%)	33
Contenido de vinilo (%)	40

La polimerización de butadieno comenzó a 70°C, y la temperatura se elevó adiabáticamente hasta 80°C. Después de detener la adición de butadieno, se mantuvo un tiempo de remojo de 5 minutos. Inmediatamente se añadió el agente de acoplamiento, y se dejó reaccionar durante al menos 10 minutos antes de tomar muestras del cemento polimérico.

Se usaron los siguientes agentes de acoplamiento en las polimerizaciones:

Hidruro de trimetoxisilano (TMS)

Metiltrimetoxisilano (MTMS)

10 Octiltrimetoxisilano (OCTMO)

Isobutiltrimetoxisilano (IBTMO)

Ortosilicato de tetraquis(2-butoxietilo) (BG)

Tetrabutoxi-ortosilicato (TBS)

Los resultados de los experimentos de polimerización se muestran a continuación en la tabla 2, en la que los tantos por ciento se expresan como tanto por ciento en peso, CA es el agente de acoplamiento, CA/Li es la razón molar entre el agente de acoplamiento y el litio, HPS es homopoliestireno (este es el polímero de la etapa 1 que se terminó mediante las impurezas presentes en la carga del monómero de la etapa II; estas cadenas poliméricas no estaban vivas en el tiempo de la adición del agente de acoplamiento. Por esta razón, no están incluidas en el cálculo de la eficacia de acoplamiento), INT es intermedio en polímero de peso molecular que se formó probablemente por medio de mecanismos de terminación que se produjeron durante el curso de la polimerización de la etapa II (estas cadenas poliméricas no estaban vivas en el tiempo de adición del agente de acoplamiento. Por esta razón, estos polímeros no se incluyeron en el cálculo de la eficacia de acoplamiento), HMP es polímero de alto peso molecular (tiene un peso molecular superior al del polímero tetrarramificado (IV). El HMP puede venir del acoplamiento de centros de Si por medio de una reacción de formación de éter (Si-O-Si); estos polímeros se incluyeron como producto acoplado en el cálculo de la eficacia de acoplamiento), PSC es el tanto por ciento de estireno en el copolímero en bloque entero, y vinilo es el contenido en 1,2 de los bloques de butadieno:

Tabla 2

Nº de experimento	1	2	3	4	5	6
CA	TMS	BG	OCTMO	MTMS	IBTMO	TBS
CA/Li	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sólidos (%)	19	19	19	17	17	16
Etapa I (kg/mol)	28,7	28,2	28,3	28,8	28,3	29,8
SD1 (aparente) kg/mol	138,0	143,3	138,0	140,0	141,2	140,7
Polímero sin acoplar (%) (I)	8,1	13,2	15,2	6,5	7,7	20,9
Lineal acoplado (%) (II)	31,4	21,1	70,2	79,3	78,6	16,4

3-ramas (%) (III)	37,8	34,1	5,7	6,3	3,3	46,5
4-ramas (%) (IV)	6,1	6,4	1,5	0,9	1,1	8,6
HPS (%)	4,4	10,9	4,1	2,3	7,4	1,4
INT (%)	2,2	3	2,8	4,7	1,9	2,1
HMP (%)	10	11,3	0,6	-	-	4,0
EA (%)	90,3	82,4	83,6	93,0	91,5	77,4
PSC (%)	32,5	28,2	29,7	24,4	28,7	32,0
Vinilo (%)	34,4	35,3	35,3	38,7	41,7	42,6

5 A partir de estos datos, se puede concluir que el agente de acoplamiento OCTMO está bien, pero que los agentes de acoplamiento MTMS y IBTMO son los más prometedores con respecto a la eficacia de acoplamiento (EA) y al bajo grado de ramificaciones. Ambos agentes muestran una EA alta por encima de 90% y un contenido de producto lineal sin una formación significativa de producto ramificado, en las condiciones aplicadas. Aunque hay algunas diferencias en parámetros moleculares (HPS, INT, PSC y contenido de vinilo) entre las diferentes muestras, está claro que MTMS y IBTMO superan a los otros agentes de acoplamiento.

Se prepararon más productos con MTMS, para comprobar la repetibilidad y compatibilidad con el procedimiento de hidrogenación. Los resultados para tres experimentos con MTMS se presentan en la tabla 3.

10

Tabla 3

Nº de experimento	7	8	9
CA	MTMS 1	MTMS 2	MTMS 3
CA/Li	0,5	0,5	0,5
Sólidos (%)	17	17	14
Etapa I (kg/mol)	28,8	26,8	25,4
SD1 (aparente) kg/mol	140,0	138,0	126,3
SD1 (%) (I)	6,5	6,8	7,1
Lineal (%) (II)	79,3	83,3	82,7
3-ramas (%) (III)	6,3	3,6	4,1
4-ramas (%) (IV)	0,9	0,5	0,7
HPS (%)	2,3	4,3	3,3
INT (%)	4,7	1,6	2,7
HMP (%)	-	-	-
EA (%)	93,0	92,8	93,1
DOB	2,1	2,0	2,0
PSC (%)	24,4	n.a.	32,8
Vinilo (%)	38,7	n.a.	40,4

Los resultados de los productos acoplados con MTMS son muy homogéneos en cuanto a la eficacia de acoplamiento y formación de producto lineal. El polímero 9 fue hidrogenado con un contenido de sólidos de 14%. Antes de la hidrogenación, y después del acoplamiento, el polímero se puso en contacto en primer lugar con 2-etilhexanol. Un primer experimento en discontinuo mostró que se logró una conversión completa (insaturación residual

de 0,04 miliequivalentes por gramo) después de 90 minutos a 70°C, con 6 ppm de Co. El análisis por GPC mostró que no hubo desacoplamiento. También se preparó una muestra de una hidrogenación llevada a cabo en una unidad de hidrogenación en continuo (CHU). Los resultados de ambos experimentos se muestran a continuación en la tabla 4.

5

Tabla 4

	precursor	Hidrogenación discontinua	Hidrogenación en CHU
Lineal (%) II	82,7	81,4	82,2
3-ramas (%) (III)	4,1	4,3	4,2
4-ramas (%) (IV)	0,7	1,5	1,0
HPS (%)	3,3	2,9	2,7
INT (%)	2,7	2,8	2,6
EA (%)	93,1	92,5	92,2
PSC (%)	32,8	32,5	32,7

Los resultados de la hidrogenación muestran que el MTMS es un candidato muy bueno para preparar polímeros hidrogenados, ya que no hay indicios de degradación durante la hidrogenación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una composición de copolímero en bloque acoplado, que comprende:
 - a. un copolímero en bloque tetrarramificado (IV) representado por la fórmula general $(P)_4X$;
 - b. un copolímero en bloque trirramificado (III) representado por la fórmula general $(P)_3X$;
 - 5 c. un copolímero en bloque dirramificado (II) representado por la fórmula general $(P)_2X$; y
 - d. un copolímero en bloque lineal (I) representado por la fórmula general P; en la que:
 - i) P representa un copolímero en bloque con al menos un bloque de polímero A compuesto de uno o más arenos monoalquenílicos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, y al menos un bloque de polímero B compuesto de uno o más dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono;
 - 10 ii) X representa el resto de un agente de acoplamiento de alcoxisilano con la fórmula $R-Si-(OR')_3$, en la que R se selecciona de radicales arílicos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, o radicales alquílicos lineales y alquílicos ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y R' se selecciona de radicales alquílicos lineales que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; y
 - 15 iii) las cantidades relativas de copolímeros I, II, III y IV son, de 0 a 5 por ciento en peso de IV, de 0 a 10 por ciento en peso de III, de 65 a 95 por ciento en peso de II y de 0 a 20 por ciento en peso de I, en las que el total de I, II, III y IV es igual a 100 por ciento en peso;
- en la que el procedimiento comprende las etapas de:
 - a) hacer reaccionar un polímero vivo terminado en litio, de fórmula P-Li, con un agente de acoplamiento de alcoxisilano de fórmula $R-Si-(OR')_3$, y en el que la razón molar entre Si y Li está entre 0,40 y 0,55, formando por lo tanto una composición de copolímero en bloque acoplado;
 - 20 b) hidrogenar opcionalmente la composición de copolímero en bloque acoplado; y
 - c) recuperar la composición de copolímero en bloque acoplado resultante.
2. El procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho dieno conjugado se selecciona de butadieno e isopreno, y dicho areno monoalquenílico es estireno.
- 25 3. El procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que P es un copolímero en bloque de estireno y butadieno, estando el bloque de butadieno unido al ión de litio.
4. El procedimiento conforme a la reivindicación 3, en el que el bloque de estireno tiene un peso molecular promedio desde 3.000 hasta 60.000, y dicho bloque de butadieno tiene un peso molecular promedio desde 20.000 hasta 200.000.
- 30 5. El procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que el agente de acoplamiento de alcoxisilano se selecciona de metil-trimetoxi-silano metil-trietoxi-silano, octil-trimetoxi-silano, isobutil-trimetoxi-silano y fenil-trimetoxi-silano.
6. El procedimiento conforme a la reivindicación 5, en el que el agente de acoplamiento de alcoxisilano es metil-trimetoxi-silano.
- 35 7. El procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que el monómero acoplado se pone en contacto con un alcohol antes de la hidrogenación.
8. El procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que la razón molar entre Si y Li es de 0,45 a 0,5.
9. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que la reacción de acoplamiento con dicho agente de acoplamiento de alcoxisilano se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 30°C a 100°C.
- 40 10. Un procedimiento conforme a la reivindicación 9, en el que la reacción de acoplamiento con dicho agente de acoplamiento de alcoxisilano se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 55°C a 80°C.
11. El procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que P representa un copolímero en bloque con una peso molecular promedio en número de 25.000 a 200.000