

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 099**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2007 E 07758896 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1999208**

54 Título: **Copolímeros de bloque para altas temperaturas y procedimientos para su producción**

30 Prioridad:

24.03.2006 US 785529 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.03.2013

73 Titular/es:

**KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)
WESTHOLLOW TECHNOLOGY CENTER 3333
HIGHWAY 6 SOUTH
HOUSTON TX 77082, US**

72 Inventor/es:

**BENING, ROBERT, C.;
WILLIS, CARL, L. y
MUYLDERMANS, XAVIER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 099 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

Copolímeros de bloque para altas temperaturas y procedimientos para su producción.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a nuevos procedimientos de polimerización para preparar copolímeros de alfa-metilestireno (aMS)/estireno(S) y copolímeros de bloque que los comprenden, en los que se logran altas conversiones de aMS. La invención también se refiere a copolímeros de bloque elastómeros que comprenden bloques de aMS/S que tienen altas temperaturas de transición vítrea. La invención se refiere además a compuestos que comprenden copolímeros de bloque elastómeros que presentan un comportamiento excelente a alta temperatura.

Antecedentes de la invención

10 El alfa-metilestireno (aMS) es un monómero tecnológicamente interesante para homopolimerización o copolimerización por la alta temperatura de transición vítrea (Tg) resultante de los polímeros que lo incorporan. La inclusión de aMS como monómero con monómeros monovinilaromáticos tales como estireno permite ajustar como se desee la Tg de bloques estirénicos. Esto es particularmente adecuado en polimerizaciones aniónicas en las que polimerizan fácilmente aMS y estireno. Además, es de esperar que tales bloques vítreos de alta temperatura
15 aumenten las temperaturas de servicio de copolímeros de bloque termoplásticos en los que se incorporan.

Un problema bien conocido asociado a los polímeros de aMS es su baja temperatura techo (Tc). La temperatura techo es la temperatura por encima de la cual el polímero se puede despolimerizar espontáneamente. Esto es un problema durante la polimerización en la que se deben mantener cuidadosamente las temperaturas por debajo de Tc. Además, en aplicaciones a elevada temperatura, los homopolímeros de aMS se descompondrán térmicamente
20 con facilidad por encima de Tc una vez iniciada la descomposición por cualquier procedimiento. Un enfoque usado para mitigar este problema es copolimerizar aMS con comonómeros que tienen una Tc alta. Tal es el caso con copolímeros de aMS y estireno.

Un segundo problema, hasta el momento no resuelto, es la polimerización de polímeros de aMS, en particular copolímeros con monómeros monovinilaromáticos, en la que se logran altas conversiones de aMS. Esto es importante por la razón práctica de evitar operaciones de reciclado difíciles y caras. También, en la copolimerización de bloques, un consumo eficiente del monómero de aMS puede evitar la contaminación de bloques no vítreos con el aMS de alta Tg.
25

Anteriormente se han preparado copolímeros de bloque que comprenden bloques terminales de aMS/S conforme a la patente GB 1.264.741. La copolimerización se realizó para sintetizar bloques que tienen comonómeros distribuidos al azar. Los bloques terminales vítreos de copolímeros de bloque comprendían una mayoría de aMS y entre 10 y 40% en moles de monómero de estireno. Es importante que el procedimiento requerido para sintetizar estos copolímeros de bloque se realizó a temperaturas frías o criogénicas de -10 a 100°C.
30

El documento WO 03066696 da a conocer un procedimiento para producir polímeros de bloque que comprenden bloque de polímero A y B, siendo A un bloque de polímero de monoalquilenareno y B un bloque de copolímero de dieno conjugado y monoalquilenareno.
35

El documento EP 1177220 da a conocer un método de polimerización aniónica de monómeros poniendo en contacto los monómeros con iniciadores organometálicos de polimerización aniónica en presencia de disolventes hidrocarburo.

La patente U.S. 4.477.837 da cuenta de copolímeros de bloque ahusados que contienen aMS. El procedimiento considerado adolecía de conversiones de menos de 10% del monómero de aMS. Por tanto, se requerían grandes excesos de monómero de aMS para incorporar cantidades modestas en el polímero final. La recuperación del monómero de aMS no polimerizado presenta un problema práctico significativo.
40

La solicitud de patente US 2003/0065099 da cuenta de copolímeros de bloque de estireno/aMS/dieno totalmente hidrogenados. Se utilizaron pequeñas cantidades de codisolvente polar con el fin de facilitar el entrecruzamiento de butadieno a estireno/aMS. Sin embargo, este procedimiento adolece también de muy bajas conversiones del monómero de aMS.
45

Sigue habiendo necesidad de un procedimiento para copolimerizar monómeros aMS/monovinilaromáticos que se pueda realizar a temperaturas de polimerización prácticas y que tenga una conversión alta del monómero de aMS. Tal procedimiento permitirá construir copolímeros de bloque que tienen bloque vítreos de alta Tg, y tales bloques serán útiles para producir compuestos de caucho de una temperatura de servicio alta. La presente invención está dirigida a tal procedimiento, a copolímeros de blque de alta Tg y compuestos de caucho hechos a partir de ellos.
50

Sumario de la invención

En una realización, la invención es un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque, y a copolímeros de bloque obtenidos por el procedimiento, que comprende añadir alfa-metilestireno a un disolvente inerte, en el que al final o de la etapa de copolimerización, o con posterioridad a la misma, el contenido de sólidos es de 20 a 50% en peso de manera que la concentración de los terminales de la cadena de polímero vivo es de 500 a 2500 ppm, y en el que la cantidad de alfa-metilestireno es de 25 a 50% en moles en relación a la cantidad total de estireno y alfa-metilestireno; añadir un modificador de polimerización; añadir un iniciador de polimerización aniónica; añadir continuamente monómero de estireno y copolimerizar el mencionado estireno y alfa-metilestireno formando un bloque vítreo vivo a una temperatura de 35 a 262°C, realizándose la mencionada copolimerización de manera que se mantenga una alta concentración de alfa-metilestireno a estireno para la mayoría de la polimerización, logrando una conversión de como mínimo 45% del alfa-metilestireno; añadir un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados; y polimerizar el mencionado dieno conjugado o la mezcla de dienos conjugados formando un bloque elastómero vivo siendo la conversión del dieno conjugado o la mezcla de dienos conjugados de como mínimo 90%.

En otra realización, la invención es una composición elastómera que comprende un copolímero de bloque que tiene al menos un bloque vítreo que consiste en una mezcla de estireno y alfa-metilestireno, en la que la cantidad de alfa-metilestireno es de 25 a 50% en moles en relación a la cantidad total de estireno y alfa-metilestireno en el bloque vítreo, y en la que el peso molecular pico del bloque vítreo es de 2.000 a 30.000 g/mol, y al menos un bloque elastómero que comprende un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados, bloque elastómero que tiene un peso molecular de 20.000 a 300.000, y la cantidad del bloque vítreo es de 10 a 40% en peso y un polímero olefínico.

En otra realización, la invención es un copolímero de bloque elastómero hidrogenado selectivamente, que comprende al menos un bloque vítreo y al menos un bloque elastómero, en el que el bloque elastómero es un copolímero de monómeros alfa-alkilvinilaromático y monovinilaromático, y en el que la relación molar de monómero alfa-alkilvinilaromático a monómero monoalkilaromático es de 25/75 a 50/50, el bloque elastómero es un bloque de como mínimo un dieno conjugado polimerizado que tiene un contenido de vinilo de entre 20 y 85%, posteriormente a la hidrogenación ha sido reducido de 0 a aproximadamente 10% de los dobles enlaces de areno en el bloque vítreo y como mínimo ha sido reducido el 90% de los dobles enlaces conjugados, cada bloque vítreo tiene un peso molecular pico de 2.000 a 30.000 g/mol y cada bloque elastómero tiene un peso molecular pico de 20.000 a 300.000 g/mol, siendo la cantidad de bloque vítreo de 10 a 40% en relación a la masa total de copolímero de bloque y siendo la temperatura de transición vítrea del bloque vítreo de 120 a 140°C.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un cromatograma del polímero inventivo 5 del Ejemplo II.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización singular desarrollado para la síntesis aniónica de copolímeros de alfa-alkilvinilaromáticos y monovinilaromáticos y copolímeros de bloque que los contienen. Los rasgos generales de la polimerización aniónica, por ejemplo, disolventes, iniciadores y agentes de acoplamiento se pueden aplicar a la presente invención. Los aspectos singulares del procedimiento implican esquemas de adición de comonómero, intervalos de contenido de sólidos, temperaturas de copolimerización preferidas y codisolventes polares entre otros rasgos que se describen aquí.

En particular, el procedimiento inventivo se utiliza para sintetizar copolímeros de bloque termoplásticos que tienen bloques vítreos de temperatura de transición (T_g) alta. Tal como se usa aquí, "copolímero de bloque termoplástico" se define como un copolímero de bloque que tiene al menos un bloque vítreo generalmente polimerizado a partir de monómeros alfa-alkilvinilaromáticos y monovinilaromáticos y al menos un bloque de tipo caucho generalmente polimerizado de uno o varios dienos. La presente invención incluye como una realización una composición de copolímero de bloque termoplástico, que puede ser una composición de copolímero dibloque, tribloque o multibloque. En el caso de la composición de copolímero dibloque, un bloque es el bloque de copolímero vítreo de alfa-alkilvinilaromático y el segundo bloque es elastómero y sustancialmente está compuesto por dieno conjugado. En el caso de la composición tribloque, comprende bloques terminales vítreos y un bloque central elastómero en el que se prepara una composición de copolímero tribloque, el bloque de dieno conjugado se puede designar "B" y los bloques alfa-alkilvinilaromáticos/monovinilaromáticos se pueden designar "A" y "C". Las composiciones tribloque A-B-C se pueden preparar por polimerización secuencial. Las composiciones tribloque A-B-C se pueden obtener por acoplamiento de dibloques A-B vivos. Además de las configuraciones tribloque lineales, los bloques se pueden estructurar formando un polímero radial (ramificado), $(A-B)_nX$ o se pueden combinar ambos tipos de estructuras en una mezcla. Puede estar presente algún polímero dibloque A-B.

Como se define aquí, un valor alto de T_g significa que la temperatura de transición vítrea es superior a 100°C.

Típicamente, los polímeros estirénicos, incluidos copolímeros de bloque estirénicos, tienen una Tg de bloque vítreo de aproximadamente 100°C. Un objetivo de la presente invención es construir copolímeros de bloque que tienen bloques vítreos que comprenden bloques de copolímero de alfa-alquilvinilaromáticos/vinilaromáticos que tienen una temperatura de transición vítrea más alta que la resultante en un bloque de homopolímero monovinilaromático. Por ejemplo, los bloques de homopolímero de estireno de un peso molecular suficientemente alto tienen un valor de Tg próximo a 100°C. La copolimerización con un monómero alfa-alquilvinilaromático tal como alfa-metilestireno puede conducir a aumentos tan altos como de 40°C. En la presente invención, el bloque de copolímero que comprende los monómeros alfa-alquilvinilaromático y monovinilaromático tiene un valor de 120 a 140°C. Son preferidos bloques de copolímero que tienen valores de Tg de 130 a 140°C.

Entre los monómeros usados en el procedimiento de polimerización aniónica de la presente invención figuran monómeros monovinilaromáticos, monómeros alfa-alquilvinilaromáticos y dienos conjugados. El monómero alfa-alquilvinilaromáticos se puede seleccionar entre alfa-metilestireno (aMS), alfa-etilestireno y alfa-alkilestirenos sustituidos tales como parametil-alfa-metilestireno. De éstos, el más preferido es alfa-metilestireno (aMS). El monómero monovinilaromático se puede seleccionar entre estireno, para-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno y para-t-butilestireno o mezclas de los mismos. Estireno es el más preferido y es adquirible comercialmente y relativamente barato de varios fabricantes. Los dienos conjugados para uso aquí son 1,3-butadieno y butadienos sustituidos tales como isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. De éstos, los más preferidos son 1,3-butadieno e isopreno. Tal como se usa aquí y en filas reivindicaciones, "butadieno" se refiere específicamente a "1,3-butadieno".

El disolvente usado como vehículo de polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el terminal de cadena aniónica viva del polímero en formación, se manipule fácilmente en unidades comerciales de polimerización y tenga características de solubilidad apropiadas para el producto polímero. Por ejemplo, hidrocarburos alifáticos no polares que generalmente carecen de hidrógeno ionizable son disolventes particularmente adecuados. Frecuentemente se usan alcanos cíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, todos ellos relativamente no polares.

Entre los iniciadores de polimerización aniónica para la presente invención figuran, por ejemplo, compuestos alquil-litio y otros compuestos organolitio tales como s-butil-litio, t-butil-litio, amil-litio, incluidos di-iniciadores tales como el aducto de di-s-butil-litio de m-diisopropenilbenceno. Otros di-iniciadores se dan a conocer en la patente U.S. 6.492.469. De los varios iniciadores de polimerización se prefiere el s-butil-litio. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (incluidos monómeros y disolvente) en una cantidad calculada sobre la base de una molécula de iniciador por cadena de polímero deseada. El procedimiento del iniciador de litio es bien conocido y se describe, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.039.593 y Re 27.145, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia.

Otro efecto del modificador de polimerización en la presente invención es controlar la microestructura o el contenido de vinilo en el bloque elastómero. Esto es particularmente importante cuando los bloques elastómeros se hidrogenarán. El término "vinilo" se refiere a la presencia de un grupo vinilo saliente en la cadena de polímero. Cuando se hace referencia al uso de butadieno como dieno conjugado, se prefiere que aproximadamente de 20 a 85% en moles de las unidades de butadieno en el bloque de copolímero tengan configuración de 1,2 vinilo, determinada por análisis de RMN de protón. Para copolímeros de bloque selectivamente hidrogenados, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en moles de las unidades de dieno conjugado debe tener configuración de vinilo.

En el procedimiento de la presente invención es esencial mantener una concentración alta del monómero de alfa-alquilvinilaromático relativamente al monómero monovinilaromático durante la copolimerización. En el caso de copolimerización de aMS con estireno, el monómero de estireno tiene la velocidad de polimerización más alta. Si ambos monómeros se añadieran al modo de una reacción por lotes al comienzo de la polimerización, el monómero de estireno polimerizaría con preferencia. Posteriormente se obtendría una distribución no uniforme o ahusada de comonómeros y se alcanzaría una conversión baja del aMS. Se ha descubierto que el uso de una adición por semitanda de comonómeros en la que se añade todo el aMS y sólo una fracción del estireno al comienzo de la polimerización es una manera para lograr distribuciones uniformes y altas conversiones de aMS. La fracción restante de monómero de estireno requerida para completar el copolímero se añade continuamente durante la polimerización. En un procedimiento alternativo preferido, ambos monómeros se pueden añadir continuamente, añadiéndose el monómero alfa-alquilvinilaromático a una velocidad mucho más alta. En una realización alternativa preferida, la totalidad del aMS se añade al comienzo de la copolimerización y la totalidad del estireno se añade continuamente durante la polimerización a lo largo de más de 15 minutos hasta 150 minutos o más. Tiempos de adición excesivamente largos pueden conducir a grandes incidencias de finalización térmica, lo que no es deseable. En las realizaciones muy preferidas, la adición continua se realiza durante 30 minutos o más hasta 60 minutos.

En el bloque de copolímero totalmente polimerizado, el monómero alfa-alquilvinilaromático es de 25 a 50% en moles de la totalidad de monómeros aromáticos. Expresada en equivalentes, la relación molar de monómero alfa-

alquilvinilaromático a monómero vinilaromático es de 25/75 a 50/50. La relación más preferida de monómero alfa-alquilvinilaromático a monómero vinilaromático es de 40/60 a 50/50. A medida que aumenta la cantidad de monómero alfa-alquilvinilaromático, aumenta el valor de Tg del copolímero resultante. Por debajo de 25% en moles del monómero alfa-alquilvinilaromático, el aumento del valor de Tg es pequeño. En el intervalo de 25 a 50% en moles, el copolímero tendrá un valor de Tg de como mínimo 120°C y de hasta 140°C. En la presente invención, las composiciones más preferidas conducen a un valor de Tg de 130 a 140°C.

Con frecuencia, la temperatura de transición vítrea se asocia con la temperatura de inicio de ablandamiento. A la Tg, el polímero experimenta una transición entre estado sólido vítreo y estado líquido viscoso. Para los polímeros de la presente invención, el valor de Tg se puede medir por uno cualquiera de los procedimientos comúnmente empleados, por ejemplo por medios mecánicos, térmicos o eléctricos.

En general, las polimerizaciones aniónicas se realizan prácticamente en la presente invención a temperaturas entre 30 y 90°C; es importante realizar la polimerización a una temperatura en el intervalo de 35-60°C. En este intervalo de temperaturas, el aMS se copolimeriza eficientemente mientras que se minimiza la terminación. Preferiblemente, la copolimerización se realiza a una temperatura de 35 a 50°C.

Es importante mantener una concentración alta de extremos vivos o, alternativamente expresado, una concentración alta de litio. Esto se hace efectuando la copolimerización a contenidos de sólidos altos. En la presente invención, "contenido de sólidos" significa la masa total de monómeros a polimerizar o copolimerizar expresada como porcentaje de la masa total de monómeros, disolventes y modificadores. El contenido de sólidos preferidos es de 20 a 50% en peso. Los contenidos de sólidos más preferidos son de 30 a 45% en peso y, de ellos, el muy preferido es de 35 a 45%. En estas condiciones, la concentración de extremo vivo de la cadena de polímero-litio es de 500 a 2500 ppm (0,008-0,04 mmol/g). La concentración muy preferida de extremos vivos de la cadena de polímero-litio es de 1000 a 2500 ppm (0,016 a 0,04 mmol/g).

La concentración de litio también está influida por el peso molecular de los polímeros. Siendo iguales las otras condiciones, los polímeros de más bajo peso molecular requieren más iniciador y por tanto más litio que los polímeros de peso molecular más alto. En la presente invención, se considera un límite superior del peso molecular para el copolímero de bloque de cualquier conjunto dado de contenido de sólidos, modificador de copolimerización y condiciones de temperatura con el fin de conseguir una conversión alta del monómero alfa-alquilvinilaromático. El peso molecular pico preferido del copolímero de bloque alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático es de 2.000 a 30.000 y, muy preferiblemente, es de 5.000 a 20.000 g/mol.

Tal como se usa aquí, el término "pesos moleculares" se refiere al peso molecular real en g/mol del polímero o bloque del copolímero. Los pesos moleculares a lo que se hace referencia en esta memoria y las reivindicaciones se pueden medir por cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de calibración de polimerización, tales como los patrones obtenidos de acuerdo con ASTM 3536. La GPC es un método bien conocido en el que los polímeros se separan de acuerdo con su tamaño molecular, eluyendo primeramente la molécula más grande. El cromatógrafo se calibra usando patrones disponibles comercialmente del peso molecular de poliestireno. El peso molecular de los polímeros medido usando GPC así calibrado son pesos moleculares equivalentes de estireno. El peso molecular equivalente de estireno se puede convertir en peso molecular real cuando el contenido de estireno del polímero y el contenido de vinilo de los segmentos del dieno son conocidos. El detector preferiblemente es una combinación de detector de ultravioleta e índice de refracción. Los pesos moleculares expresados aquí se miden en el pico del trazo de GPC, convertidos en pesos moleculares reales y comúnmente se denominan "pesos moleculares pico".

Es importante utilizar un modificador de copolimerización. El modificador sirve para mejorar la eficiencia de la incorporación de los comonómeros durante la copolimerización. Entre los típicos modificadores de copolimerización figuran, por ejemplo, modificadores tales como dimetil éter, dietil éteres, etil metil éter, etil propil éter y modificadores polares quelantes tales como dietoxi propano (DEP), 1,2-dioxi-etano (dioxo), 1,2-dimetoxi-etano (glimer) y orto-dimetoxibenceno (ODMB). La cantidad de modificador requerida depende del tipo de modificador. Modificadores polares no quelantes, tales como dietil éter (DEE) típicamente son muy eficaces a niveles relativamente altos. El intervalo preferido de modificador polar no quelante es de 2 a 20% en peso de la masa entera de disolvente más modificador. La cantidad más preferida de modificador polar no quelante es de 4 a 8%. Cuando el modificador es un modificador quelante polar tal como dietoxipropano u orto-dimetoxibenceno (ODMB), se requieren cantidades menores. En general, la imagen preferida de modificadores polares quelantes es de 50 a 1000 ppm en relación a la masa entera de disolvente más modificador. Cuando el modificador quelante es DEP, la cantidad preferida de modificador es de 400 a 1000 ppm y la cantidad más preferida es de 500 a 700 ppm. Cuando el modificador quelante es ODBM, la cantidad preferida de modificador es de 50 a 500 ppm y la más preferida es de 100 a 300 ppm.

Utilizando las condiciones de polimerización especificadas aquí se pueden alcanzar conversiones muy altas del comonómero alfa-alquilvinilaromático. En condiciones preferentes se pueden alcanzar conversiones de como

mínimo 45%. En condiciones más preferentes se alcanzan conversiones de como mínimo 80% y, en condiciones muy preferentes, se alcanzan conversiones de como mínimo 90%. Estas altas conversiones dan por resultado una incorporación eficiente del monómero alfa-alquilaromático en el copolímero y se evita la necesidad de un reciclado grande y la recuperación del monómero no polimerizado ,

5 Los bloques de copolímero de los monómeros alfa-alquilvinilaromático y monovinilaromático se pueden usar para construir copolímeros de bloque termoplásticos de acuerdo con estrategias de síntesis bien conocidas. En general, la polimerización aniónica viva usada para realizar la polimerización puede continuarse con la síntesis de otros bloques de monómeros aniómicamente polimerizables. A los fines de la presente invención, se prefiere la
10 continuación de bloques elastómeros que comprenden dienos conjugados. Los bloques de dieno conjugado pueden consistir en un dieno conjugado individual, mezclas de dienos conjugados o mezclas con otros monómeros no dieno. El peso molecular preferido de los bloques elastómeros es de 20.000 a 300.000 g/mol y el peso molecular más preferido es de 30.000 a 100.00 g/mol. Durante la polimerización del bloque de dieno conjugado subsiguiente se requiere una conversión del 90% de monómero. Las conversión muy preferida es de 95%.

15 En la copolimerización de bloque, puede no transformarse una fracción del copolímero de bloque alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático en polimerización de dieno conjugado. Esto puede suceder debido a la terminación no advertida del bloque en la introducción del monómero de dieno conjugado, o puede suceder por adición intencionada de un agente de terminación. En este caso, en el copolímero de bloque final puede estar presente algo del bloque alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático. Este bloque puede impedir la ventaja de una resina muy compatible de alta Tg para los bloques de alta Tg alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático que tienen
20 una alta volatilidad y características de fluorescencia. En la presente invención hasta 50% del bloque alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático puede estar terminado así. Cuando se desea el predominio de un promotor de flujo no volátil, se desean cantidades más altas, en el intervalo de 125 a 50. Cuando se desean copolímeros de bloque de alta resistencia, la cantidad de bloque aromático terminado de alfa-alquilvinilaromáticop-vinilaromático es inferior a 25%, preferiblemente inferior a 10% y, muy preferiblemente, inferior a 5%.

25 Los copolímeros de bloque termoplásticos de la presente invención se pueden representar, aunque no limitativamente, por las fórmulas A-B, A-B-C y (A-B)nX. En un copolímero de bloque termoplástico de la presente invención se pueden contemplar muchos otros ordenamientos de los bloques A, B y C. En las fórmulas generales, A y C son bloques vítreos de los monómeros alfa-alquilvinilaromático y monovinilaromático, B es un bloque elastómero que comprende dienos conjugados, X es el residuo de un agente de acoplamiento y n representa el
30 número medio de brazos A-B acoplados. La cantidad de bloque vítreo en el copolímero de bloque termoplástico es de 10 a 40% en peso en relación al total de la masa de copolímero de bloque. En este intervalo, el copolímero de bloque exhibe carácter termoplástico elastómero.

35 En la fórmula general de un polímero acoplado, (A-B)nX, n es de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 15 y, muy preferiblemente, de 2 a 6. Cuando n es 2, el copolímero de bloque tiene configuración lineal. Cuando n es mayor que 2, el copolímero de bloque se puede calificar de radial, ramificado o en estrella. La reacción de acoplamiento se puede realizar para unir sólo una fracción de los brazos vivos. En general, la cantidad de brazo vivo que está unido en la reacción de acoplamiento se denomina "eficiencia de acoplamiento". La eficiencia de acoplamiento es la masa de copolímero de bloque que está unido en relación a la masa total de copolímero de bloque. Por ejemplo, un copolímero de bloque que tiene una eficiencia de acoplamiento de 90% tendría 90% del polímero en configuración
40 acoplada y 10% no acoplada. Si los brazos vivos A-B estuvieran acoplándose, esto dejaría 10% de dibloque A-B. Se señala como cuestión importante que el acoplamiento generalmente es un proceso estadístico y n es un número medio de brazos de acoplamiento como se indica en las solicitudes de patente US 2003/0225209 y 2004/051090. Por ejemplo, en un copolímero de bloque acoplado que tiene especies con 2, 3, 4 y 5 brazos y n puede ser 3, habrá una distribución del número de brazos que será importante al considerar las propiedades del polímero. Por ejemplo,
45 los polímeros acoplados con n medio = 3 pero que tienen una fracción relativamente alta de n = 5 tendrán una viscosidad más alta y una fluidez en estado fundido más baja que el polímero que tiene n = 3 pero una fracción pequeña de n = 5.

50 En la presente invención, la eficiencia de acoplamiento puede variar ampliamente dependiendo de las propiedades del polímero deseadas. Por ejemplo, unas eficiencias de acoplamiento bajas (<50%) pueden conducir a polímeros con una capacidad de procesamiento alta que tienen viscosidades bajas. Unas eficiencias de acoplamiento altas (>50%) pueden conducir a polímeros que tienen alta resistencia y elasticidad.

55 En la técnica son conocidas una variedad de agentes de acoplamiento, entre los que figuran, por ejemplo, dihaloalcanos, haluros de silicio, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos polialquenílicos, incluido m-divinilbenceno, compuestos de sílice, incluidos alcoxisilanos, alquilsilanos, alilalcoxisilanos, ésteres de alcoholes monohidroxílicos con ácidos carboxílicos, incluido adipato de dimetilo, y aceites epoxidados. Son preferidos los intra-alcoxisilanos tales como tetra-etoxisilano (TEOS) y tetrametoxisilano, alquiltrialcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (MTMS), diésteres alifáticos tales como adipato de dimetilo y adipato de dietilo, y compuestos epoxídicos aromáticos de diglicidilo tales como diglicidil éteres que derivan de la reacción de bisfenol A y

epiclorhidrina. Cuando se desea una hidrogenación posterior o hidrogenación selectiva, el agente de acoplamiento se debe escoger de manera que no se incorporen residuos de agentes de acoplamiento o agentes de acoplamiento sin reaccionar residuales a la cadena del polímero, o que subproductos de la reacción de acoplamiento no interfieran con la hidrogenación.

5 En la realización de la presente invención en la que se producen copolímeros de bloque acoplados, el agente de acoplamiento se añade al polímero vivo en una relación molar para producir el polímero acoplado con la distribución deseada del número de brazos. El agente de acoplamiento se puede añadir como compuesto puro o se puede diluir en un disolvente inerte para facilitar la cuantificarlo. El protocolo de adición puede tener efecto sobre la distribución del número de brazos. Después del acoplamiento, normalmente no se requiere la terminación.

10 En la realización de la presente invención en la que se producen copolímeros de bloque, la polimerización se para por adición de un agente de terminación. Con frecuencia, la polimerización aniónica se termina añadiendo agua para eliminar el litio del extremo de la cadena de polímero como hidróxido de litio (LiOH) o añadiendo un alcohol (ROH) para eliminar el litio como alcóxido de litio (LiOR). Los agentes de terminación se añaden en exceso molar a los extremos de la cadena de polímero. Cuando se desea una hidrogenación o hidrogenación selectiva posterior, el tipo y/o la cantidad de agente de terminación debe escogerse de manera que el agente de terminación residual o los subproductos de terminación no interfieran con la hidrogenación.

15 La hidrogenación se puede efectuar por cualquiera de diferentes procedimientos de hidrogenación o hidrogenación selectiva conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, tal hidrogenación se ha llevado a cabo usando procedimientos tales como los dados a conocer, por ejemplo, en las patentes U.S. 3.595.942; 3.634.549; 3.670.054; 20 3.700.633 y Re 27.145, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. Estos procedimientos actúan para hidrogenar polímeros que contienen insaturación aromática o etilénica y están basados en el empleo de un catalizador adecuado. Tal catalizador, o precursor de catalizador, preferiblemente comprende un metal del Grupo VIII tal como níquel o cobalto que se combina con un agente reductor adecuado tal como un alquilaluminio o un hidruro de un metal seleccionado entre el Grupo I-A, II-A y III-B de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular litio, magnesio o aluminio. Esta preparación se puede hacer en un disolvente o diluyente adecuado a una 25 temperatura de 20°C a 80°C. Entre otros catalizadores que son útiles figuran sistemas de catalizador basados en titanio.

30 La hidrogenación se puede realizar en condiciones tales que al menos 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado se hayan reducido, y entre 0 y 10% de los dobles enlaces aromáticos se hayan reducido. Los intervalos preferidos son al menos 95% de los dobles enlaces de dieno conjugado se hayan reducido y, más preferiblemente, 98% de los dobles enlaces de dieno conjugado se hayan reducido. Alternativamente es posible hidrogenar el polímero de manera que la insaturación aromática se reduzca más allá del nivel de 10% mencionado antes. Tal hidrogenación exhaustiva usualmente se alcanza a temperaturas altas. En ese caso, los dobles enlaces de las unidades de dieno conjugado y unidades aromáticas pueden reducirse en 90% o más.

35 En una realización de la presente invención, se compone con polímeros olefínicos un polímero de bloque que comprende al menos un bloque vítreo que consiste en monómeros alfa-alquilvinilaromático y monovinilaromático y al menos un bloque elastómero. Entre los polímeros olefínicos figuran, por ejemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina, polipropileno de alto impacto, homopolímeros de butileno, copolímeros de butileno/alfa-olefina y otros copolímeros o interpolímeros de alfa-olefina. Esos polímeros pueden variar desde 40 poliolefinas de baja fluidez a alta y muy alta fluidez, a menudo denominadas ceras. Entre las poliolefinas representativas figuran, por ejemplo, no limitativamente, polímeros de etileno sustancialmente lineales, polímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente, polímeros de etileno lineales ramificados heterogéneamente, incluido polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad ultrabaja o muy baja densidad (ULDPE o VLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de alta densidad para presión alta (LDPE). Entre otros polímeros incluidos en este contexto figuran copolímeros de etileno/ácido 45 acrílico (EEA), ionómeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), copolímeros de etileno/olefina acrílica, homopolímeros y copolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno/estireno, copolímeros de etileno/propileno, polibutileno, interpolímeros de etileno monóxido de carbono (por ejemplo copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO)), 50 terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono. Otros polímeros más incluidos en este contexto son polímeros o copolímeros de tipo estirénico como los copolímeros PS ABS, alfa-metilestireno (aMS)estireno (S). La cantidad de polímero olefínico útil para la composición elastómera inventiva es de 5 a 508 partes por 100 partes de copolímero de bloque. La cantidad preferida de polímero olefínico es de 10 a 50 partes por 100 partes de copolímero de bloque.

55 Los copolímeros de bloque elastómeros de la presente invención también se pueden componer con resina pegajosa de bajo peso molecular. Entre las resinas pegajosas de bajo peso molecular figuran resinas compatibles de bloque alfa-alquilvinilaromático/monovinilaromático y resinas compatibles elastómeras de bloque. La resina compatible de bloque alquilvinilaromático/monovinilaromático se puede seleccionar entre el grupo de resina de

indeno cumarona, resina de poliindeno, resina de poli(metil)indeno, resina de poliestireno, resina de viniltolueno-
alfametilestireno, resina de alfa-metilestireno y polifenilén éter, en particular poli(2,6-dimetil 1,4-fenilén éter). Tales
resinas de bajo peso molecular se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales HERCURES, ENDEX
KRISTALEX, NEVCHEM y "PICCOTEX". Las resinas pegajosas de bajo peso molecular compatibles con el bloque
5 elastómero se pueden seleccionar entre el grupo constituido por resinas compatibles de hidrocarburo C₅, resinas de
hidrocarburo C₅ hidrogenadas, resinas C₅ estirenadas, resinas C₅/C₉, resinas terpénicas estirenadas, resinas de
hidrocarburo C₉ totalmente hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas, derivados de ésteres de colofonia y mezclas
de las mismas. Estas resinas se venden, por ejemplo, bajo las marcas comerciales REGALITE "REGAREZ
ESCOREZ OPPERRA" y ARKON. En la presente invención se prefieren las resinas pegajosas basadas en C₅ o C₉.
10 Si el bloque elastómero está hidrogenado, se prefiere usar resinas pagajosas hidrogenadas. La cantidad de resina
pegajosa de bajo peso molecular empleada varía de 5 a 300 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero
de bloque, preferiblemente de 10 a 50 partes en peso.

Los copolímeros de bloque elastómeros de la presente invención se pueden componer también con aceites de
procesamiento de bajo peso molecular. Son especialmente preferidos los tipos de aceites que son compatibles con
15 el bloque elastómero. Si el bloque elastómero es hidrogenado, se prefiere usar aceites hidrogenados. Se prefieren
los aceites blancos basados en petróleo que tienen baja volatilidad y menos de 10% de contenido aromático. Para
ablandar y extender los polímeros de la presente invención se pueden usar típicos aceites blancos parafínicos de
procesamiento con menos de 2% de aromáticos. Adicionalmente los aceites deben tener baja volatilidad y
preferiblemente tener un punto de ignición por encima de 200°C. Al mismo tiempo, los aceites de procesamiento
20 deben tener una viscosidad relativamente baja para poder componer con facilidad. La cantidad de aceite empleado
varía de 10 a 100 partes en peso. El procesamiento para componer o fundir se puede realizar usando cualquier
equipo o técnica para componer polímeros comúnmente aplicado. Tienen una importancia particular las técnicas de
extrusión o moldeo por inyección usando tornillos individuales o dobles. Una aplicación particularmente interesante
es un sobremoldeo en el que una composición que contiene el copolímero de bloque con un valor de Tg alto y
25 opcionalmente otros polímeros termoplásticos y coadyuvantes de proceso se moldean por inyección sobre un
sustrato o un polímero más rígido para impartir características de sensación más suave o menor fricción.

En otro aspecto de la presente invención se puede hacer en forma de una hoja de película, revestimiento laminar
multicapa, banda, espuma de moldeo con perfil de tira, cinta, cinta de filamentos torcidos de tela, fibra, pluralidad de
30 fibras, napas no tejidas o red fibrosa un artículo que comprende el copolímero de Tg alta. Otra aplicación
particularmente interesante son películas termoplásticas que retienen la aptitud para procesamiento de copolímeros
de bloque estirénicos y que tienen una fuerza elástica más alta similar a la de poliuretanos spandex. Otra aplicación
interesante más es una modificación de poliolefina de la que de 20 a 80% en peso del copolímero de bloque se
compone con una poliolefina o copolímero de olefina.

Ejemplos

35 Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de la presente invención. No debe interpretarse que son
limitativos, sino que su finalidad es la de ilustrar la invención del mejor modo. Los pesos moleculares y la
distribución del peso molecular se determinaron por cromatografía de penetración en gel (GPC). La composición de
los copolímeros se midió usando RMN ¹H. Los valores de Tg se midieron usando calorimetría diferencial de barrido
(DSC). En la Tabla A se definen algunos de los términos que se encuentran en los ejemplos.

40

Tabla A

T	Temperatura de polimerización
aMS	alfa-metilestireno, monómero o polimerizado
St	Estireno, monómero o polimerizado
Bd	1,3-butadieno, monómero o polimerizado
aMS diana	Cantidad diana de alfa-metilestireno en copolímero de aMS/St
sólidos teor	Contenido teórico de sólidos. Fracción de masa calculada de la masa total de monómeros sobre la base de masa total de monómeros más disolvente. Cualquier modificador se considera parte del "disolvente" a los fines del cálculo de contenido de sólidos.
fracc. St lote	Fracción de monómero total de estireno que se añade inicialmente a la solución de copolimerización en funcionamiento por lotes
Tiempo progr	Período de tiempo en el que el monómero de estireno se añade continuamente o de "forma programada" a la solución de copolimerización
PM esper.	Peso molecular esperado para una conversión del 100% de St y de aMS
Mpk (st eq)	Peso molecular pico determinado por GPC como peso molecular patrón calibrado con poliestireno
aMS no reacc % p cem	Porción sin reaccionar de monómero de alfa-metilestireno expresado como % en peso en relación a la masa total de todos los monómeros, disolvente y modificadores
aMS conv	Porción de monómero de alfa-metilestireno convertido en polímero
aMS copoli cont	Porcentaje en peso de alfa-metilestireno en el copolímero estireno/alfa-metilestireno
Tg	Temperatura de transición vítrea de copolímero recuperado y seco medida por calorimetría diferencial de barrido
Modificador	Cantidad de modificador de polimerización en ppm
ppm Li	Concentración de litio residual del catalizador aniónico de polimerización expresada como ppm del total de la masa de la solución de polimerización. A no ser que se indique lo contrario, este valor se calcula a partir del peso molecular observado, corrigiendo para aMS sin reaccionar y, por tanto, refleja el número de cadenas vivas
Tgt AMS	Porcentaje en peso esperado de aMS en el copolímero de St/aMS si copolimeriza todo el aMS
[aMS] poli RMN	Concentración de alfa-metilestireno en el copolímero de St/aMS medida por RMN expresada como % en peso
Conc cem	Concentración estimada (basada en la masa de reacción entera) al final de una copolimerización de bloque, suponiendo que la conversión de aMS dada se obtuvo en una copolimerización de bloque en la que el primer bloque (copolímero de St/aMS) comprendía 33% del copolímero de bloque resultante y los sólidos de reacción finales (incluidos St, aMS y segundo monómero de bloque) son 20% en peso
AMS r.% de inic	Fracción de la cantidad total de aMS que se deja al final de la copolimerización
[Bd] pol d.(p)	Cantidad diana de butadieno a incorporar al polímero sobre base ponderal
[Bd]pol. P NMR	Cantidad de butadieno incorporado al polímero medida por RMN expresada en % en peso en relación al peso total de polímero

UVA etapa I	Superficie por debajo del pico correspondiente al segmento del copolímero de St/aMS en el cromatograma de GPC, medida usando un detector de UV, en un copolímero de bloque. La superficie de este pico es un indicador de la fracción molar de las cadenas de copolímero que fallaron al adicionar dieno en la segunda etapa de copolimerización.
PM real dibloq.	Peso molecular pico real del dibloque final, después de la terminación y/o antes del acoplamiento, calculado aplicando una corrección de la composición considerando el bloque Bd.
Etapas I	Copolimerización del bloque del copolímero de S/aMS.
Etapas II	Polimerización del bloque Bd después de la copolimerización al bloque de copolímero de S/aMS

En los ejemplos siguientes, los datos de los polímeros de la invención se indican numéricamente. Los polímeros comparativos se identifican con el prefijo "C".

Ejemplo I

5 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno en ausencia de un modificador de polimerización en un autoclave de acero inoxidable de 1 l. Se añadió al reactor ciclohexano y aMS. En este ejemplo no se usó modificador de polimerización. En el caso de copolimerización de estireno por semilotes (polímeros C1, C2 y C3) también se añadió la porción de lote de monómero de estireno. Luego se añadió s-butil litio para iniciar la polimerización. El resto de monómero de estireno se añadió a una velocidad constante en un tiempo programado especificado usando una bomba de jeringa a presión. Los ejemplos de la invención se realizaron a varias
10 temperaturas de copolimerización entre 50 y 70°C. Completada la reacción, la copolimerización viva se terminó añadiendo isopropanol. La cuantía de la polimerización de ambos monómeros se estimó sobre la base de la concentración de monómeros presentes al final de la polimerización, estimada por RMN ¹H de la mezcla de reacción. A no ser que se indique lo contrario, esencialmente la totalidad del monómero de estireno se consumió, siendo la conversión el 100%. El polímero se recuperó de la solución, se secó y se caracterizó.

15 La Tabla 1 muestra los resultados de la copolimerización de aMS/estireno realizada a 50% de sólidos. Se obtuvieron conversiones de aMS adecuadamente altas (de 67 a 78%) en los polímeros 1, 2 y 3, que se realizaron sin una carga de lote del monómero de estireno al comienzo de la copolimerización, y un contenido alto de sólidos (concentración inicial alta de aMS y butil litio). Cuando se usó un protocolo de semilotes y el monómero de estireno estaba presente al inicio de la polimerización y se experimentó con contenidos bajos de sólidos, resultaron
20 conversiones de aMS inferiores a 30%.

Ejemplo II

25 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I con las excepciones siguientes. En la copolimerización se usó 6% de DEE como modificador de polimerización. La totalidad del monómero de estireno se añadió de modo continuo. Al comienzo de la copolimerización no estaba presente fracción alguna de monómero de estireno en la mezcla de reacción. La Tabla 2 muestra los resultados de las copolimerizaciones realizadas a contenidos altos de sólidos (50%) y con 6% de dietil éter como modificador de polimerización. Los polímeros tuvieron conversiones de aMS de 48 a 97% y los valores de Tg resultantes fueron de 128 a 140°C. Se obtuvieron distribuciones estrechas del peso molecular de los polímeros inventivos. En la Figura 1 se muestra la distribución del peso molecular del polímero 5, medida por GPC.

Ejemplo III

30 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo II con varios contenidos de sólidos. Como modificador de polimerización se usó 6% en peso de dietil éter. El monómero de estireno se añadió continuamente a lo largo de un período de tiempo de 60 minutos. Las copolimerizaciones se realizaron a 50°C. La Tabla 3 muestra los resultados de las copolimerizaciones de aMS/estireno. Las
35 copolimerizaciones a contenidos de sólidos de 20 a 50% en peso y pesos moleculares inferiores a 20,00 g/mol, dieron concentraciones de litio de 900 2500 ppm. En estas condiciones se alcanzaron altas conversiones de aMS. Para los polímeros obtenidos para 30 a 50% de sólidos, la conversión de aMS fue de 85% o más. El valor de Tg resultante de los copolímeros fue de 126 a 130°C.

Ejemplo IV

40 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo II a varios niveles de modificador de polimerización. La temperatura de copolimerización fue de 50°C. La Tabla 4 muestra los resultados de las copolimerizaciones de aMS/estireno realizadas usando varios niveles de dietil éter. Niveles de dietil éter de 20% en peso o menos dieron una conversión alta de comonómero de aMS y valores de Tg

de 124 a 140°C.

Ejemplo V

5 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo II usando modificadores de polimerización quelantes y no DDE. La Tabla 5 muestra los resultados de copolimerizaciones de aMS estireno usando dietoxipropano (DEP) y orto-dimetoxibenceno (ODMB). Los modificadores quelantes dieron copolímeros de una conversión de aMS alta y baja polidispersidad del peso molecular.

Ejemplo VI

10 Se sintetizaron bloques de copolímero vítreo de aMS y estireno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo II a varias temperaturas de polimerización y velocidades de adición de monómero de estireno. La Tabla 6 muestra los resultados de las copolimerizaciones de aMS/estireno realizadas a temperaturas de 30 a 50°C. Los polímeros inventivos tuvieron conversiones de aMS de 55 a 89%.

Ejemplo VII

15 Se sintetizaron copolímeros de dibloque que tenían un bloque vítreo de aMS y estireno y un bloque elastómero de 1,3-butadieno de acuerdo con el método del Ejemplo II con las siguientes excepciones. Todos los ejemplos se realizaron usando adición continua de monómero de estireno. No se adicionó estireno a la mezcla de reacción antes de la iniciación. Finalizada la polimerización del bloque vítreo, se añadió butadieno en una carga de lote individual. La Tabla 7 muestra los resultados para los copolímeros dibloque de (aMS/estireno)-butadieno. Los polímeros comparativos C7 y C8 eran copolímeros de dibloque de estireno-butadieno hechos sin aMS. Se pudieron incorporar al copolímero niveles altos de aMS cuando se añadió estireno a lo largo de un período de como mínimo 20 30 min a una temperatura de como mínimo 40°C, y en presencia de 6% de DEE. Cuando la copolimerización se realizó a 40°C añadiendo el monómero de estireno continuamente a lo largo de 60 min (polímero 27) se alcanzó una conversión alta de aMS (60%) y hubo un buen entrecruzamiento con el bloque de butadieno (UVA = 21%). La 25 copolimerización realizada a 30°C con una adición de estireno de 30 min (C9) dio por resultado una conversión de aMS relativamente baja (22%) durante la copolimerización de la Etapa I y una fracción relativamente alta de cadenas que no incorporaron un bloque de butadieno (UVA = 29%).

Ejemplos VIII

30 Se sintetizaron copolímeros de dibloque que tenían un bloque vítreo de aMS y estireno y un bloque elastómero de 1,3-butadieno de acuerdo con el método del Ejemplo II con las siguientes excepciones. Los tribloques se polimerizaron en un procedimiento con dos reactores. Los bloques vítreos de aMS estireno se polimerizaron a un alto contenido de sólidos en un primer reactor. Finalizada la copolimerización de esta Etapa I, se pasaron a un segundo reactor los extremos de cadena vivos. El segundo reactor contenía monómero de butadieno purificado, disolvente ciclohexano y modificador dietil éter. Sólo aproximadamente 10% del butadieno requerido para la polimerización del bloque elastómero estaba presente inicialmente. Después de transferir los extremos de cadena 35 vivos al segundo reactor se añadió continuamente el resto del monómero de butadieno en un intervalo de 20-30 min. Finalizada la polimerización de este segundo bloque, o Etapa I, los polímeros se acoplaron con metil-trimetoxisilano (MTMS). La relación molar de MTMS a Li era de 0,45. El producto acoplado era sustancialmente un tribloque lineal acoplado. La Tabla 8 muestra los resultados de los copolímeros de bloque de [(aMS/estireno)-butadieno]₂. Se alcanzaron altas conversiones de aMS (47-98%), buen entrecruzamiento con el bloque de butadieno (UVA ≤ 40 5%) y buena eficiencia de acoplamiento (32-80%).

Se hidrogenaron selectivamente los polímeros 32 y 33 obteniéndose una insaturación de dieno residual de 0,55 y 0,13 miliequivalentes de olefina/g (respectivamente) usando un catalizador de Co/Al (40 ppm de Co) a 1,38 MPa de hidrógeno y temperaturas de hasta 75°C. Se oxidó el catalizador y se extrajo poniendo en contacto el cemento con ácido fosfórico acuoso mientras que se purgaba con una mezcla gaseosa de N₂/O₂. El cemento se lavó luego con 45 agua destilada (mientras que se purgaba con N₂/O₂) hasta neutralidad del cemento (comprobada usando papel de pH mojado). Los polímeros se recuperaron luego por coagulación con agua caliente.

Ejemplo IX

50 Se obtuvieron composiciones elastómeras que comprendían el copolímero de bloque inventivo hidrogenado selectivamente con aceite de procesamiento de bajo peso molecular y homopolipropileno. Se midieron las propiedades del compuesto inventivo y se compararon con los compuestos obtenidos con copolímeros de bloque SEBS convencionales. El polímero comparativo C10 es un copolímero de bloque convencional de estireno-etileno/butileno-estireno que tiene un contenido de bloque final de estireno de 20,6% en peso, un peso molecular pico del bloque final de estireno de 10.000 y un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de 50%. El polímero comparativo C11 es un copolímero de bloque convencional de estireno-etileno/butileno-estireno que tiene un

ES 2 397 099 T3

contenido de bloque final de etileno de 30% en peso, un peso molecular pico de bloque final de 10.000 gol y un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de 40%.

5 Los compuestos se produjeron con 100 partes en peso de copolímero de bloque, 50 partes de Primol 352, un aceite parafínico de procesamiento, y 35 partes del homopropileno Moplen F305. Los compuestos se prepararon mezclando los componentes durante 10 min en una mezcladora brabender calentada a 190°C y al final de ese período de mezcla se registró la temperatura de fusión. Los compuestos recogidos se prensaron luego a plaqueta de 6 mm de espesor a 180°C y 150 bar durante 1 min, luego se enfriaron a presión a temperatura ambiente. Se midió la dureza de acuerdo con ASTM D395. Se midió el caudal en estado fundido (MFR) de acuerdo con ASTM D1238 usando 200°C y 5 kg.

10 La Tabla 9 muestra las formulaciones de compuesto y las propiedades físicas resultantes. Los resultados muestran excelentes propiedades a alta temperatura de los compuestos inventivos comparativamente con compuestos que contienen copolímeros de bloque convencionales que contienen SEBS. Si bien es equivalente el comportamiento a defor. a compr, (CS) a baja temperatura (23°C), la recuperación elástica se significativamente más alta para el compuesto de acuerdo con la invención a 70°C. A dureza equivalente, el polímero inventivo tiene un endurecimiento a compresión (70°C/24 h) significativamente mejorado (esto es, valor más bajo). A pesar del contenido más bajo de tribloque, el compuesto inventivo basado en el polímero 32 experimenta un curado a compresión de sólo 85% en estas condiciones de temperatura y tiempo, mientras que el compuesto comparativo basado en C10 tenía un curado por compresión de sólo 94% y el compuesto basado en C11 tenía un endurecimiento a compresión de 100%.

20

Tabla 1

Polímero	aMS diana (% mol)	aMS diana (% peso)	Sólidos teor.	T °C	Frac St lote	Tiempo progr (min.)	Mpk (st eq)	aMS no reacc, (% p de cem)	aMS conv.	aMS copoli cont ¹	Tg (°C)
1	50%	52%	50%	50	0%	60	20.190	8,6%	67%	43%	124
2	50%	52%	50%	60	0%	60	30.930	5,7%	78%	47%	129
3	50%	52%	50%	70	0%	60	99.760	8,1%	69%	44%	130
C1	50%	52%	10%	50	33%	15	8.585	4,0%	24%	22%	-
C2	50%	52%	10%	50	33%	30	9.100	3,8%	28%	24%	-
C3	20%	22%	10%	50	33%	30	11.450	1,4%	36%	9%	-
C4	50%	52%	10%	50	0%	60	13.760	3,9%	26%	23%	-
C5	20%	22%	10%	50	0%	60	19.940	1,6%	27%	7%	-

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

Tabla 2

Polímero	aMS diana (% mol)	aMS diana (% peso)	Modificador	Sólidos teór.	T °C	Tiempo progr (min)	Mpk (st eg)	aMS no reacc, (% peso cem)	aMS conv.	aMS copoli cont ¹	Tg (°C)
4	50%	52%	6% DEE	50%	50	60	14.910	2,9%	89%	50%	137
5	50%	52%	6% DEE	50%	50	30	15.580	3,1%	89%	50%	140
6	50%	52%	6% DEE	50%	50	90	18.880	0,9%	97%	52%	136
7	40%	43%	6% DEE	50%	50	60	13.710	0,8%	96%	42%	130
8	50%	52%	6% DEE	20%	50	60	13.780	5,9%	48%	35%	132
9	50%	52%	6% DEE	20%	65	60	18.960	4,2%	63%	42%	128

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

Tabla 3

Polímero	Sólidos teór.	Mpk (st eq)	ppm Li	aMS copoli cont ¹	aMS no reacc. (% peso cem).	aMS conv.	aMS r., % del inic.l	Tg, (°C)
10	20	15.060	900	34%	2,8%	67%	33%	126
11	30	11.370	1800	39%	2,1%	85%	15%	126
12	40	13.300	2050	40%	1,7%	90%	10%	126
7	50	13.710	2500	42%	0,8%	96%	4%	130

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

5

Tabla 4

Polímero	% DEE	Tiempo progr. (min)	Mpk (st eq)	aMS no reacc (% peso cem)	ppm Li	aMS copoli cont ¹ .	aMS conv	Tg, (°C)
1	0	60	20.190	8,6%	1300	43%	67%	124
13	2	30	15.580	4,6%	1788	49%	84%	

ES 2 397 099 T3

5	6	30	15.580	3,1%	2060	50%	89%	140
34	20	30	9.309	9,9%	2930	41%	63%	
C6	38	30	7.177	14,9%	4000	33%	44%	

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

Tabla 5

Polímero	Modificador	ppm de modificador	T (°C)	Tiempo prog. (min)	Mpk (st eg)	aMS no reacc., (% en peso)	ppm de Li	aMS copol. cont ¹	aMS conv.
14	DEP	600	50	60	16.960	7,9%	1610	44%	70%
15	ODMB	150	50	30	11.360	9,4%	2295	42%	65%
35	DEP	600	50	30	10.480	10,4%	2450	41%	61%
36	DEP	600	70	30	44.130	10,6%	580	40%	60%
16	DEP	600	70	60	107.100	11,7%	302	39%	56%

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

Tabla 6

Polímero	aMS diana (% mol)	aMS diana (% peso)	Sólidos teor.	T (°C)	Tiempo progr (min)	Mpk (st eg)	aMS no reacc., (% en peso)	aMS conv	aMS copol. cont ¹
4	50	52%	50%	50	60	14.910	2,9%	89%	50%
5	50%	52%	50%	50	30	15.580	3,1%	89%	50%
17	50%	52%	50%	40	30	11.130	6,6%	77%	46%
18	50%	52%	50%	40	60	12.720	5,1%	82%	48%
19	50%	52%	50%	30	30	12.310	12,8%	55%	38%
20	50%	52%	50%	40	15	5.970	12,5%	56%	39%

¹. Concentración de alfa-metilestireno de copolímero de St/aMS (% en peso) basada en la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha polimerizado todo monómero de aMS que no se detecta como residual.

Tabla 7

Polímero	Etapa I										Etapa II						
	T (°C)	DEE (peso)	Tiempo progr. (min) ¹	Sólidos teor	Etapa I PM tot	aMS diana (peso) ²	Mpk (st eq)	aMS no reacc. (% peso)	aMS conv	aMS copoli cont. ³	Etapa II PM diana	Sólidos tot	[Bd] poli d (peso)	Mpk (eg es)	[Bd]pol (peso) RMN ⁴	UVA (etapa I)	PM real del dibloque
21	60	6%	60	27%	5.000	43%	2.056	1,1%	91%	41%	10.000	42%	50%	18.490	65%	31%	12.496
21	50	6%	60	22%	5.000	43%	4.253	1,8%	81%	36%	15.000	42%	65%	54.150	60%	26%	33.408
23	50	6%	60	27%	5.000	43%	3.219	1,5%	87%	40%	10.000	43%	50%	19.280	64%	29%	13.163
24	50	6%	60	24%	10.000	43%	7.700	2,9%	72%	35%	15.000	32%	33%	29.740	61%	30%	22.828
25	50	2%	60	24%	10.000	43%	9.034	2,7%	74%	36%	15.000	32%	33%	45.330	55%	42%	92.445
26	50	6%	30	25%	10.000	43%	8.208	3,4%	67%	34%	15.000	32%	33%	23.130	47%	24%	6.998
27	40	6%	60	24%	10.000	43%	6.680	4,1%	60%	31%	15.000	32%	33%	27.350	51%	21%	20.300
28	40	6%	30	24%	10.000	43%	8.080	4,6%	54%	29%	15.000	32%	33%	18.300	52%	10%	13.580
C7	50	6%	60	27%	5.000	43%	2.507	NA	NA	NA	10.000	43%	50%	13.380	50%	16%	9.989
C8	50	6%	15	27%	5.000	43%	2.409	NA	NA	NA	10.000	43%	50%	12.180	50%	12%	9.059
C9	30	6%	30	24%	10.000	43%	7.111	8,1%	22%	14%	15.000	32%	33%	44.700	63%	29%	30.900

¹ para controles, % en peso de estireno programado que corresponde a carga de estireno en experimento análogo de aMS.

² para controles de estireno: corresponde al % en peso de est. cargado en una fracción de lote.

³ concentración de alfa-metilestireno en el copolímero de St/aMS (% peso) sobre la base de la conversión de aMS, que se calcula suponiendo que ha reaccionado todo el monómero de aMS no detectado como residual

Tabla 8

Polímero	Etapa I										Etapa II							
	T (°C)	Tiempo progr (min)	Sólidos teor.	PM tot.	aMS diana (peso)	PM (st egt)	aMS no reacc. (% en peso)	aMS conv	aMS copol. cont ¹	Etapa I PM diana	Sólidos teor.	[Bd] poli .d (peso)	Mpk (st eg)	[BD] poli (peso) RMN ²	UVA (etapa I)	PM real del dibloque ³	CE	lineal de acoplado
20	50	60	50%	10.000	43%	17.100	-	-	-	50.000	20%	80%	154.900	77%	25%	98.500	32%	95%
30	50	30	50%	10.000	43%	17.780	0,5%	98%	42%	50.000	20%	80%	148.200	84%	22%	90.200	70%	100%
31	40	30	50%	10.000	43%	11.290	1,9%	91%	42%	50.000	20%	0%	94.100	81%	10%	58.200	75%	100%
32	40	30	50%	10.000	43%	11.580	1,7%	92%	41%	50.000	20%	80%	86.780	77%	10%	55.200	75%	42%
33	40	30	50%	29.000	53%	26.610	14,1%	47%	35%	91.000	20%	68%	189.600	70%	13%	121.000	80%	96%

¹ Concentración de alfa-metilestireno en el copolímero de St/aMS (% peso) sobre la base de la conversión de aMS, calculada suponiendo que todo el monómero de aMS no detectado como residual ha polimerizado

² basado en análisis de granel (incluye la fracción de la etapa I que queda para añadir dieno) el contenido del monómero estirénico del suministro solo será menor.

³ corrección basada en el contenido global de poliestireno/alfa-metilestireno, aMS se trata como St.

Tabla 9

		32	C10	C11
aMeEstireno/estireno	% peso	40/60	0/100	0/100
Contenido de HPS	% de UV	10%	bajo	bajo
Mm del bloque final	kg/mol	11,5	10	10
Contenido de bloques finales	% peso	21	20,6	30
% de vinilo		38	50	40
Mm real del tribloque	kg/mol	110	100	67
Contenido del tribloque	% de UV	78	+/-100	+/-100
Tg del bloque final de DMA	°C	137	105	100
KG-1650				100
EDF-8766		100		
RP6926			100	
Primol 352		50	50	50
Moplen F30S.MFR12		35	35	35
Irganox 1010		0,2	0,2	0,2
Irganox PS800		0,2	0,2	0,2
Temperatura del proceso de fusión	°C	203	204	203
Dureza 0s – 30s	Shore A	68-65	61-59	71-69
CS 24 h 23°C	%	19	17	18
CS 24 h 55°C	%	61	60	77
		32	C10	C11
CS 24 h 70°C	%	85	94	100
Recuperación elástica a 72°C/24 h (100-CS%)	%	15	6	0
MFR 200°C, 5 kg	dg/min	3	7	13

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque que tienen al menos un bloque vítreo consistente en monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático y al menos un bloque elastómero consistente en un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados, que comprende:
- 5 (a). añadir un monómero alfa-alquilvinilaromático a un disolvente inerte, disolvente inerte que es un hidrocarburo no polar;
- (b). añadir un modificador de polimerización, modificador de polimerización que es dietil éter, u orto-dimetoxibenceno o dietoxipropano; o
- (c). añadir un iniciador de polimerización aniónica, iniciador que es n-butil-litio, o s-butil-litio, o t-butil-litio;
- 10 (d). añadir continuamente monómero monovinilaromático y copolimerizar los mencionados monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático formando un bloque vítreo vivo a una temperatura de 35 a 60°C y alcanzar una conversión de como mínimo 45% del monómero alfa-alquilvinilaromático, siendo después de esta etapa (d) el contenido de sólidos de 20 a 50%, preferiblemente de 30 a 40%, siendo la concentración de los extremos de cadena de polímero vivo-Li de 500 a 2500 ppm y la cantidad de monómero alfa-alquilvinilaromático
- 15 en el bloque vítreo de 25 a 50% en moles sobre la base de la cantidad total de los monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático;
- (e). añadir un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados, y
- (f). polimerizar el mencionado dieno conjugado o mezcla de dienos conjugados formando un bloque elastómero vivo, siendo la conversión del dieno conjugado o la mezcla de dienos conjugados de como mínimo 90%.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero monovinilaromático se añade continuamente después de que se manifieste el inicio durante más de 15 minutos y preferiblemente durante 30 minutos o más hasta 60 minutos.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el modificador de polimerización es dietiléter en una cantidad de 2 a 10% en peso, preferiblemente de 4 a 8% en peso en relación a la masa entera de
- 25 disolvente inerte más modificador.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el modificador de polimerización es dietoxipropano en una cantidad de 400 a 1000 ppm.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el modificador de polimerización es orto-dimetoxibenceno en una cantidad de 50 a 500 ppm.
- 30 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la copolimerización de la etapa (d) se realiza a una temperatura de 35 a 50°C.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la conversión de alfa-alquilvinilaromático en la etapa (d) es de como mínimo 80% y preferiblemente de como mínimo 90%.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende la adición de un agente de acoplamiento después de la polimerización del bloque de elastómero vivo formando un copolímero de bloque
- 35 acoplado, agente de acoplamiento que es tetrametoxisilano, tetraoxisilano o metiltrimetoxisilano.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende etapas posteriores a la etapa (f) en las que se añaden monómeros alfa-alquilvinilaromático y monovinilaromático adicionales, siendo la
- 40 cantidad de monómero alfa-alquilvinilaromático de 25 a 50% en moles sobre la base de la cantidad adicional total de monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático, y se polimeriza la cantidad total de monómeros formando un bloque vítreo vivo adicional de manera que la conversión del monómero alfa-alquilvinilaromático adicional sea como mínimo el 45%.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el monómero alfa-alquilvinilaromático es alfa-metilestireno, el monómero monovinilaromático es estireno y el dieno conjugado es 1,3-butadieno o isopreno.
- 45 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que además comprende hidrogenación selectiva, en la que se hidrogena al menos 90% en moles de los dobles enlaces del bloque elastómero y se hidrogena menos de 10% en moles de los dobles enlaces del bloque vítreo.
12. Un copolímero de bloque producido por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que

5 tiene al menos un bloque vítreo constituido por monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático y al menos un bloque elastómero constituido por un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados, en el que el peso molecular pico del bloque vítreo es de 2.000 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 a 20.000 g/mol y el peso molecular pico del bloque elastómero es de 20.000 a 300.000 g/mol, la cantidad de bloque vítreo es de 10 a 40% en peso sobre la base de la masa total de copolímero de bloque y la temperatura de transición vítrea del bloque vítreo es de 120 a 140°C, preferiblemente de 130 a 140°C.

13. Una composición elastómera que comprende:

10 (a) un copolímero de bloque preparado por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que tiene al menos un bloque vítreo constituido por una mezcla de monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático, en el que la cantidad de monómero alfa-alquilvinilaromático es de 25 a 50% en moles sobre la base de la cantidad total de monómeros monovinilaromático y alfa-alquilvinilaromático del bloque vítreo, y al menos un bloque elastómero que comprende un dieno conjugado o una mezcla de dienos conjugados, siendo el peso molecular pico del bloque vítreo es 2.000 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 a 20.000, y siendo el peso molecular pico del bloque elastómero de 20.000 a 300.000, en el que la cantidad del bloque vítreo es de 10 a 40% en peso sobre la base de la masa total de copolímero de bloque, y la temperatura de transición vítrea del bloque vítreo es de 120 a 140°C, preferiblemente de 130 a 140°C, y

(b) un polímero o copolímero olefínico.

20 14. La composición elastómera de la reivindicación 13, en la que el polímero o copolímero olefínico es un polímero o copolímero basado en propileno o un polímero o copolímero basado en etileno, en una cantidad de 5 a 500 partes por 100 partes de copolímero de bloque, preferiblemente de 10 a 50 partes por 100 partes de copolímero de bloque.

15. La composición elastómera de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, que además comprende una resina pegajosa de bajo peso molecular o un aceite de procesamiento de bajo peso molecular en una cantidad de 5 a 300 partes por 100 partes de copolímero de bloque, preferiblemente de 10 a 100 partes por 100 partes de copolímero de bloque.

Figura 1

