

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 535**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

C08F 4/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2010 E 10163369 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2272878**

54 Título: **Polímeros acoplados y método de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

08.07.2009 TW 098123136

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

01.04.2014

73 Titular/es:

**TSRC CORPORATION (100.0%)
18F, 95 Dunhua S Rd., Sec. 2
Taipei 106, TW**

72 Inventor/es:

**HSIEH, CHI-CHEN;
 TSAI, CHIH-KUANG;
 LI, YEN-HSIAN y
 CHIU, MING-CHENG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 452 535 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

Polímeros acoplados y método de fabricación de los mismos

5 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques acoplado y al método de fabricación del mismo. El copolímero se sintetiza por parte de los monómeros de dieno conjugado y vinil-aromáticos, y se acopla utilizando un nuevo agente de acoplamiento. Más específicamente, la presente invención se refiere al acoplamiento del copolímero y a la hidrogenación del copolímero acoplado para producir los polímeros acoplados con una elevada eficacia de acoplamiento y un alto contenido de acoplamiento de cuatro brazos.

10 Los compuestos organo-álcali-metálicos se utilizan a menudo como iniciadores en la industria para sintetizar los copolímeros constituidos por compuestos vinil-aromáticos y dienos conjugados. Después, el agente de acoplamiento se utiliza para acoplar estos polímeros para formar copolímeros lineales o en forma de estrella. Adoptando este tipo de polimerización por acoplamiento, se obtienen los elastómeros termoplásticos, p. ej. copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS – siglas en inglés), copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS – siglas en inglés), copolímero de estireno hidrogenado-etileno-buteno-estireno (SEBS – siglas en inglés), copolímero de estireno hidrogenado-etileno-propileno-estireno (SEPS – siglas en inglés), etc. Existen varias ventajas para el método de polimerización por acoplamiento. Por ejemplo, el tamaño del segmento de estireno y la baja viscosidad pueden ser bien controlados durante la polimerización. En comparación con el proceso secuencial, el método de polimerización por acoplamiento tiene una excelente estabilidad y una elevada eficacia.

25 Sin embargo, existen varios problemas con los agentes de acoplamiento utilizados en el pasado. Por ejemplo, los agentes de acoplamiento en la patente de Reino Unido N° 1014999 contienen halógeno, el cual reducirá el efecto del anti-oxidante, y los beneficios de los polímeros al utilizar este tipo de agentes de acoplamiento no son lo suficientemente transparentes. Además de ello, el subproducto, haluro de metal alcalino, generado durante la reacción de acoplamiento resulta en la corrosión de las tuberías y envenena las bacterias en el agua residual durante el tratamiento de aguas residuales. Además de ello, este tipo de agentes de acoplamiento que contienen halógeno ha sido clasificado como compuestos tóxicos, y su uso ha sido prohibido en varios países. Por lo tanto, gradualmente se están desarrollando algunos agentes de acoplamiento no halogenados sustituidos, p. ej. el agente de acoplamiento $R_x - Si - (OR^1)_y$, en la patente de EE.UU. N° 7.220.798, y el agente de acoplamiento de alcoxi-silano, $Si(OR)_4$, en la solicitud de patente de Taiwan N° 200307698. Sin embargo, los copolímeros que utilizan estos agentes de acoplamiento contienen sólo 0-5 por ciento en peso de copolímeros de cuatro brazos. Los productos preparados por estos polímeros después de la hidrogenación tienen un bajo módulo y una baja resistencia a la tracción debido al bajo contenido de los copolímeros de cuatro brazos y, por consiguiente, las aplicaciones industriales de estos productos están limitadas.

40 La solicitud de patente europea con el número de publicación EP 0 661 298 A2 describe un polímero funcionalizado que incluye un polímero de tipo dieno que tiene un grupo alcoxisilano, y una composición elastomérica para una banda de rodadura utilizando el polímero funcionalizado. Debido a las propiedades y a las aplicaciones de polímeros funcionalizados, los polímeros funcionalizados son preferiblemente copolímeros de dieno conjugado/estireno al azar, con un agente de aleatoriedad.

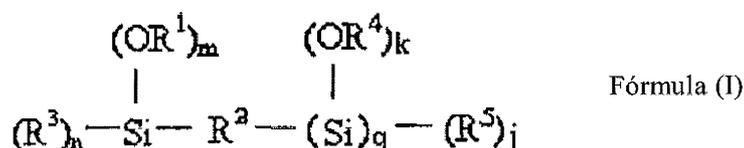
45 La patente de EE. UU. con el número de patente US 5.393.841 A describe copolímeros de bloques radiales o en forma de estrella asimétricos de brazos distintos, especialmente tanto con los bloques de dieno hidrogenados como con los bloques de dieno no hidrogenados en la estructura molecular para adhesivos y agentes de sellado.

50 Como se ha mencionado antes, a pesar de que existe un gran número de agentes de acoplamiento conocidos aplicables a los copolímeros constituidos por los monómeros de compuestos vinil-aromáticos y dienos conjugados, los agentes de acoplamiento de silano con los grupos alcoxi y alquenilo funcionales en la presente invención pueden resolver los problemas arriba mencionados. Los copolímeros acoplados utilizando el agente de acoplamiento de silano con los grupos alcoxi y alquenilo funcionales descritos en la presente invención, no producen subproducto de haluro alguno, pueden alcanzar una eficacia de acoplamiento de 60-95 por ciento en peso y contienen a los copolímeros de cuatro brazos en un intervalo de 10-30 por ciento en peso. Para los copolímeros acoplados hidrogenados, la relación de la eficacia de acoplamiento después de la hidrogenación a la eficacia antes de la hidrogenación es mayor que 0,7, y la relación del contenido de los copolímeros de cuatro brazos después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación es también mayor que 0,7. Puede observarse a partir de lo que antecede que los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento de silano con los grupos funcionales alcoxi y alquenilo descritos en la presente invención contienen obviamente muchos más copolímeros de cuatro brazos que los que utilizan los agentes de acoplamiento de alcoxi-silano convencionales,

independientemente de que se introduzca o no una reacción de hidrogenación. Los productos procesados, preparados mediante los copolímeros acoplados de la presente invención, tienen un alto módulo mecánico, pueden soportar resistencias mayores y tienen aplicaciones más amplias en la industria. Los agentes de acoplamiento de silano con los grupos funcionales alcoxi y alquenoilo descritos en la presente invención tienen una elevada eficacia de acoplamiento. Los copolímeros acoplados, producidos mediante estos agentes de acoplamiento de silano, tienen una excelente estabilidad, siguen manteniendo una elevada eficacia de acoplamiento y un alto contenido en copolímeros de cuatro brazos después de la hidrogenación y, por lo tanto, pueden proporcionar excelentes propiedades mecánicas del caucho. La presente invención se describe a continuación.

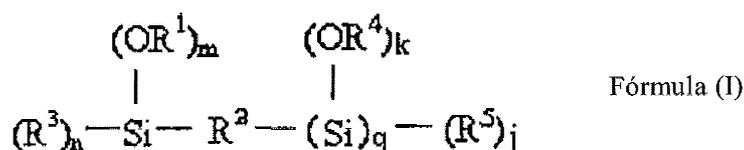
5 La presente invención proporciona un agente de acoplamiento de silano con los grupos funcionales alcoxi y alquenoilo con el fin de producir los copolímeros acoplados.

10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero acoplado. El copolímero acoplado se acopla haciendo reaccionar un agente de acoplamiento de silano con un copolímero, en donde el copolímero se polimeriza mediante un monómero de dieno conjugado y un monómero vinil-aromático, y el agente de acoplamiento de silano tiene un grupo alquenoilo y un grupo alcoxi y tiene una fórmula química (I) como sigue:



20 en que R¹ y R⁴ son grupos alquilo; R³ es un grupo que tiene un grupo alquenoilo; R⁵ es uno de un grupo alquilo y un grupo alquenoilo; q es uno de "1" y "0"; cuando q = 0, entonces k = j = 0, 1 ≤ n ≤ 3, 0 ≤ m ≤ 2, m + n = 3, y R² es un grupo alcoxi; y cuando q = 1, entonces k + j = 3, R² es -(CH₂)_r, r = 1-6 y m + n = 3.

25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un copolímero acoplado. El método incluye (a) polimerizar un copolímero utilizando un monómero de dieno conjugado y un monómero vinil-aromático; (b) mezclar un agente de acoplamiento de silano, que tiene un grupo alquenoilo y un grupo alcoxi con el copolímero para sufrir una reacción de acoplamiento para formar un copolímero acoplado, en donde el agente de acoplamiento de silano tiene una fórmula química (I) como sigue:



30 en que R¹ y R⁴ son grupos alquilo; R³ es un grupo que tiene un grupo alquenoilo; R⁵ es uno de un grupo alquilo y un grupo alquenoilo; q es uno de "1" y "0"; cuando q = 0, entonces k = j = 0, 1 ≤ n ≤ 3, 0 ≤ m ≤ 2, m + n = 3, y R² es un grupo alcoxi; y cuando q = 1, entonces k + j = 3, R² es -(CH₂)_r, r = 1-6 y m + n = 3.

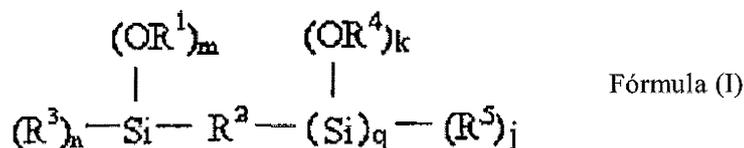
35 En una realización, el método comprende, además, una etapa de (c) hidrogenar el copolímero acoplado para obtener un copolímero acoplado hidrogenado.

40 Preferiblemente, el copolímero acoplado tiene una eficacia de acoplamiento en un intervalo de 60-95 por ciento en peso.

Preferiblemente, la reacción de hidrogenación tiene una tasa de hidrogenación mayor que 90%.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un copolímero acoplado hidrogenado. El copolímero acoplado hidrogenado se forma haciendo reaccionar un copolímero, que se polimeriza utilizando un monómero de dieno conjugado y un monómero vinil aromático, con un agente de acoplamiento de

silano que tiene un grupo alqueno y un grupo alcoxi, en donde el agente de acoplamiento de silano tiene una fórmula química (I) como sigue:



5 en que R¹ y R⁴ son grupos alquilo; R³ es un grupo que tiene un grupo alqueno; R⁵ es uno de un grupo alquilo y un grupo alqueno; q es uno de "1" y "0"; cuando q = 0, entonces k = j = 0, 1 ≤ n ≤ 3, 0 ≤ m ≤ 2, m + n = 3, y R² es un grupo alcoxi; y cuando q = 1, entonces k + j = 3, R² es -(CH₂)_r, r = 1-6 y m + n = 3.

10 Preferiblemente, el componente vinil aromático comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en estireno, a-metil-estireno, p-etil-estireno, ciclohexil-estireno, p-metil-estireno, o-metil-estireno, m-metil-estireno, 1-vinil-5-hexil-naftaleno, vinil-naftaleno, y una combinación de los mismos.

15 Preferiblemente, el dieno conjugado comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1,3-piperileno, 2-fenil-1,3-butadieno y una combinación de los mismos.

20 Preferiblemente, el copolímero acoplado hidrogenado tiene un peso molecular medio numérico en un intervalo de 30.000 a 600.000.

Preferiblemente, el copolímero acoplado hidrogenado tiene una eficacia de acoplamiento en un intervalo de 60-95 por ciento en peso.

25 Preferiblemente, el copolímero acoplado hidrogenado comprende un copolímero acoplado de cuatro brazos que tiene un contenido en un intervalo de 10-30 por ciento en peso.

Preferiblemente, una relación molar del copolímero acoplado hidrogenado al agente de acoplamiento de silano está en un intervalo de 1,4-6,67.

30 Preferiblemente, el agente de acoplamiento de silano comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-etoxi-dimetoxi-silano, vinil-etoxi-dipropoxi-silano, vinil-etoxi-dibutoxi-silano, vinil-dietoxi-metoxi-silano, vinil-dietoxi-propoxi-silano, vinil-dietoxi-butoxi-silano, propenil-trimetoxi-silano, propenil-trietoxi-silano, propenil-tripropoxi-silano, propenil-tributoxi-silano, propenil-etoxi-dimetoxi-silano, propenil-etoxi-dipropoxi-silano, propenil-etoxi-dibutoxi-silano, propenil-dietoxi-metoxi-silano, propenil-dietoxi-propoxi-silano, propenil-dietoxi-butoxi-silano, butenil-trimetoxi-silano, butenil-trietoxi-silano, butenil-tripropoxi-silano, butenil-tributoxi-silano, butenil-etoxi-dimetoxi-silano, butenil-etoxi-dipropoxi-silano, butenil-etoxi-dibutoxi-silano, butenil-dietoxi-metoxi-silano, butenil-dietoxi-propoxi-silano, butenil-dietoxi-butoxi-silano, pentenil-trimetoxi-silano, pentenil-trietoxi-silano, pentenil-tripropoxi-silano, pentenil-tributoxi-silano, pentenil-etoxi-dimetoxi-silano, pentenil-etoxi-dipropoxi-silano, pentenil-etoxi-dibutoxi-silano, pentenil-dietoxi-metoxi-silano, pentenil-dietoxi-propoxi-silano, pentenil-dietoxi-butoxi-silano, hexenil-trimetoxi-silano, hexenil-trietoxi-silano, hexenil-tripropoxi-silano, hexenil-tributoxi-silano, hexenil-etoxi-dimetoxi-silano, hexenil-etoxi-dipropoxi-silano, hexenil-etoxi-dibutoxi-silano, hexenil-dimetoxi-metoxi-silano, hexenil-dimetoxi-propoxi-silano, hexenil-dimetoxi-butoxi-silano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-metano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-etano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-propano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-butano, bis(vinil-dietoxi-silil)-metano, bis(vinil-dietoxi-silil)-etano, bis(vinil-dietoxi-silil)-propano, bis(vinil-dietoxi-silil)-butano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-metano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-etano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-propano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-butano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-metano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-etano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-propano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-butano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(propenil-dietoxi-silil)-metano, bis(propenil-dietoxi-silil)-etano, bis(propenil-dietoxi-silil)-propano, bis(propenil-dietoxi-silil)-butano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(butenil-dietoxi-silil)-metano, bis(butenil-dietoxi-silil)-etano, bis(butenil-

5 dietoxi-silil)-propano, bis(butenil-dietoxi-silil)-butano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-
 etano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-metano,
 bis(butenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dimetoxi-
 10 dimetoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dimetoxi-
 silil)-butano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-propano,
 bis(pentenil-dietoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(pentenil-
 dipropoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dibutoxi-
 silil)-etano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-
 15 metano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(hexenil-
 dietoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-butano,
 bis(hexenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(hexenil-
 dipropoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-
 20 propano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-butano y un derivado del mismo.

15 Preferiblemente, el copolímero acoplado hidrogenado comprende una primera parte y una segunda parte, en donde la primera parte está formada a partir del monómero de dieno conjugado y tiene una tasa de hidrogenación mayor que 50%, y la segunda parte está formada a partir del monómero vinil-aromático y tiene una tasa de hidrogenación menor que 10%.

20 Los objetos y ventajas anteriores de la presente invención resultarán más fácilmente evidentes para los expertos ordinarios en la técnica después de revisar las siguientes descripciones detalladas y dibujos que se acompañan, en los que:

25 La Fig. 1 es el diagrama esquemático que muestra el diagrama de flujo del método para fabricar los copolímeros acoplados de acuerdo con una realización de la presente invención;

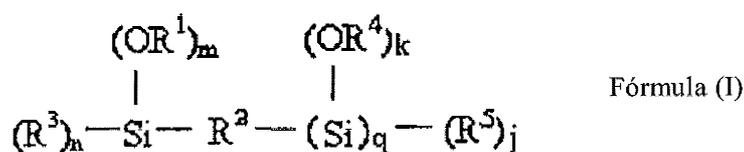
la Fig. 2 es el diagrama esquemático que muestra el diagrama de flujo del método para fabricar los copolímeros acoplados hidrogenados de acuerdo con una realización de la presente invención; y

30 la Fig. 3 es el diagrama esquemático que muestra la relación de la resistencia a la tracción frente al alargamiento para el compuesto A utilizando el agente de acoplamiento de la presente invención y el compuesto B utilizando el agente de acoplamiento convencional bajo la condición de no añadir aceite.

35 La Fig. 4 es el diagrama esquemático que muestra la relación de la resistencia a la tracción frente al alargamiento para el compuesto A utilizando el agente de acoplamiento de la presente invención y el compuesto B utilizando el agente de acoplamiento convencional bajo la condición de añadir aceite con el peso equivalente de los copolímeros.

40 La presente invención se describirá ahora más específicamente con referencia a las siguientes realizaciones. Ha de señalarse que las siguientes descripciones de realizaciones preferidas de esta invención se presentan en esta memoria con el fin de ilustración y descripción únicamente; no se pretende ser exhaustivo ni quedar limitado a la forma precisa descrita.

45 En la presente invención, los copolímeros acoplados se obtienen haciendo reaccionar los agentes de acoplamiento de silano que contienen los grupos funcionales alcoxi y alquenilo con los copolímeros polimerizados a partir de los monómeros de dieno conjugado y los monómeros vinil-aromáticos. Los copolímeros arriba mencionados pueden contener opcionalmente al menos un segmento A vinil-aromático y al menos un segmento B de dieno conjugado. Estos copolímeros acoplados pueden tener la eficacia de acoplamiento en el intervalo de 60 a 95 por ciento en peso y pueden contener los copolímeros de cuatro brazos en el intervalo de 10 a 30 por ciento en peso. Los
 50 agentes de acoplamiento de silano arriba mencionados con los grupos funcionales alcoxi y alquenilo tienen la fórmula química de fórmula (I) mostrada a continuación:



en que R^1 y R^4 son grupos alquilo iguales o diferentes; R^3 es un grupo que tiene un grupo alquenoilo; R^5 es uno de un grupo alquilo y un grupo alquenoilo; q es uno de "1" y "0"; cuando $q = 0$, entonces $k = j = 0$, $1 \leq n \leq 3$, $0 \leq m \leq 2$, $m + n = 3$, y R^2 es un grupo alcoxi; y cuando $q = 1$, entonces $k + j = 3$, R^2 es $-(CH_2)_r$, $r = 1-6$ y $m + n = 3$.

- 5 En una realización de la presente invención, R^1 y R^4 son grupos alquilo $C_1 \sim C_6$ iguales o diferentes; R^3 es un grupo $C_2 \sim C_6$ que contiene un grupo alquenoilo; R^5 es un grupo alquilo o alcoxi $C_1 \sim C_6$ o un grupo alquenoilo $C_2 \sim C_6$; cuando $q = 0$, entonces $k = j = 0$, $1 \leq n \leq 3$, $0 \leq m \leq 2$, $m + n = 3$, y R^2 es un grupo alcoxi $C_1 \sim C_6$; y cuando $q = 1$, entonces $k + j = 3$, R^2 es $-(CH_2)_r$, $r = 1-6$ y $m + n = 3$.
- 10 Los componentes vinil-aromáticos utilizados en la reacción de polimerización en la presente invención pueden incluir uno seleccionado de un grupo que consiste en estireno, α -metil-estireno, p -etil-estireno, ciclohexil-estireno, p -metil-estireno, o -metil-estireno, m -metil-estireno, 1-vinil-5-hexil-naftaleno, vinil-naftaleno y una combinación de los mismos. El estireno se elige preferiblemente en las realizaciones de la presente invención.
- 15 El dieno conjugado utilizado en la reacción de polimerización en la presente invención puede incluir uno seleccionado de un grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1,3-piperileno, 2-fenil-1,3-butadieno y una combinación de los mismos. El 1,3-butadieno, isopreno y sus mezclas se eligen en las realizaciones de la presente invención.
- 20 El estireno se selecciona preferiblemente como el monómero vinil-aromático, y el butadieno e isopreno se seleccionan preferiblemente como los monómeros de dieno conjugado en las realizaciones de la presente invención, en que los segmentos de los componentes vinil-aromáticos ocupan 5 a 50 por ciento en peso de los copolímeros completos, preferiblemente 10 a 45 por ciento en peso.
- 25 Las cadenas moleculares de los copolímeros arriba mencionados pueden contener las estructuras A-B, A-B-B, B-A-B o A-B-A-B, opcionalmente, en que los segmentos B están conectados con los agentes de acoplamiento; o las estructuras de B-A, A-B-A, B-A-B-A, en que los segmentos A están conectados con los agentes de acoplamiento. En lo anterior, A es el segmento del componente vinil-aromático, preferiblemente los segmentos de estireno, y B es el segmento con características del caucho, p. ej. los segmentos de poli(dieno conjugado), los segmentos de copolímeros con los dienos conjugados o los segmentos sintetizados por los dienos conjugados y monómeros vinil-aromáticos. Copolímeros de este tipo tienen las propiedades de los elastómeros y los polímeros termoplásticos. Por tanto, estos copolímeros pueden fabricarse utilizando los procedimientos de producción convencionales de los polímeros termoplásticos, y los productos finales de estos copolímeros tienen las propiedades de los elastómeros.
- 30
- 35 Es importante el control del peso molecular de los copolímeros polimerizados por los monómeros de dieno conjugado y los monómeros vinil-aromáticos. El peso molecular medio numérico del segmento vinil-aromático A está en el intervalo de 3.000 ~ 100.000; mientras que el peso molecular medio numérico del segmento de dieno conjugado B está en el intervalo de 4.000 ~ 200.000. El peso molecular medio numérico de los copolímeros A-B polimerizados por los monómeros vinil-aromáticos y los monómeros de dieno conjugado se encuentra en el intervalo de 7.000 ~ 300.000. El peso molecular medio numérico de los copolímeros acoplados al hacer reaccionar los agentes de acoplamiento de silano, que contienen los grupos alcoxi y alquenoilo funcionales, con los copolímeros arriba mencionados está en el intervalo de 30.000 ~ 600.000, preferiblemente 70.000 ~ 500.000. Después de la reacción de hidrogenación adicional, los copolímeros acoplados hidrogenados tienen el peso molecular medio numérico en el intervalo de 30.000 ~ 600.000, preferiblemente 70.000 ~ 500.000.
- 40
- 45 En la realización preferida de la presente invención, los copolímeros acoplados se pueden fabricar mediante las siguientes etapas de reacción explicadas con detalle. Estos copolímeros se pueden producir aplicando las técnicas convencionales conocidas, p. ej. polimerización catiónica, polimerización aniónica, polimerización en los radicales libres, polimerización del complejo, polimerización en disolución, polimerización en emulsión, etc. Básicamente, los procedimientos están constituidos por dos etapas principales. En la primera etapa, el compuesto orgánico de litio se utiliza para las reacciones de polimerización para formar los copolímeros con los extremos de litio. En la segunda etapa, los copolímeros con los extremos de litio se hacen reaccionar con los agentes de acoplamiento arriba definidos. La reacción de hidrogenación puede proseguir para obtener los copolímeros acoplados hidrogenados cuando se requiera.
- 50
- 55 En la primera etapa de los presentes procedimientos, el iniciador, litio orgánico, se utiliza para iniciar la reacción con los monómeros. En la siguiente reacción de polimerización, los monómeros se añaden para que la polimerización haga crecer las cadenas moleculares y para formar los copolímeros con el extremo de litio. La etapa de polimerización puede ser una etapa única o una serie de etapas continuas. Las cadenas moleculares de los

5 polímeros pueden incluir homopolímeros, copolímeros distribuidos al azar, formados por dos o más monómeros, o copolímeros de bloques formados por varios segmentos, en que los monómeros pueden sintetizarse simultáneamente con el iniciador, litio orgánico. Cuando las cadenas moleculares de los polímeros consisten en dos o más homopolímeros o copolímeros, estos segmentos moleculares individuales se pueden generar añadiendo en serie monómeros de un modo de un segmento después de otro segmento, o añadiendo continuamente monómeros.

10 Los monómeros disponibles y preferidos en esta realización son los mismos que los mencionados anteriormente en la realización previa, p. ej. los monómeros de dieno conjugado y vinil-aromáticos.

15 Los iniciadores de litio orgánico para producir los copolímeros formados por los monómeros de dieno conjugado y vinil-aromáticos tienen habitualmente la estructura de R-Li, en que R es un grupo hidrocarbonado de $C_1 \sim C_{12}$. Los iniciadores de litio orgánico adecuados para la presente invención incluyen n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc.-butil-litio, n-pentil-litio, fenil-litio, toli-litio. Se prefieren n-butil-litio y sec.-butil-litio. La cantidad de litio orgánico para la polimerización depende del peso molecular deseado de los polímeros. Esta cantidad está habitualmente en el intervalo de 0,005 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de todos los monómeros utilizados.

20 La reacción de polimerización puede proseguir bajo la existencia del medio disolvente. El disolvente utilizado en la polimerización se puede utilizar en la subsiguiente reacción de hidrogenación. Los disolventes adecuados en la reacción de polimerización pueden ser disolventes orgánicos inertes que no se hacen reaccionar durante las reacciones de polimerización e hidrogenación. Estos disolventes incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos, p. ej. n-pentano, isopentano, 2,2,4-trimetil-pentano, n-hexano, iso-hexano, n-heptano, iso-heptano, n-octano e iso-octano; naftenos, p. ej. ciclohexano, metil-ciclohexano, etil-ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano y metil-ciclopentano; o compuestos aromáticos, p. ej. benceno, tolueno, xileno, etil-benceno, dietil-benceno y propil-benceno. Se prefieren ciclohexano y n-hexano. En una condición normal, si sólo se utiliza el disolvente inerte como medio de polimerización, las tasas de polimerización de los componentes vinil-aromáticos y los dienos conjugados son bajas, y la diferencia entre estas dos tasas de polimerización es bastante amplia. Estos aspectos se pueden superar añadiendo los disolventes polares. Los disolventes polares adecuados incluyen diversos éteres, p. ej. tetrahidrofurano, dietil-éter, ciclopentil-éter, dipropil-éter, glicol-dimetil-éter, glicol-dietil-éter, dietilenglicol, dimetil-éter y metil-etil-éter. Se prefieren tetrahidrofurano y dietil-éter.

35 La existencia del disolvente polar puede aumentar generalmente el contenido de la porción de vinilo en los copolímeros. El intervalo adecuado del contenido de vinilo es 5 ~ 85%. Las cantidades de los disolventes polares se pueden ajustar en base a sus propiedades, de manera que el contenido en vinilo pueda caer dentro del intervalo adecuado anterior.

40 En la primera etapa, habitualmente, la reacción de polimerización dura aproximadamente unos pocos minutos a 8 horas. El tiempo ideal de polimerización está en el intervalo de 20 minutos a cuatro horas. La temperatura de polimerización está habitualmente en el intervalo de 0°C ~ 200°C, probablemente de 50°C ~ 120°C.

45 Después de haber finalizado la reacción de polimerización, la reacción de acoplamiento prosigue en la segunda etapa, es decir, mezclar los copolímeros terminados en litio y el agente de acoplamiento. Esta etapa debe hacerse antes de añadir las sustancias, que pueden terminar la reacción de polimerización o separar el litio. Por lo tanto, el agente de acoplamiento y los copolímeros polimerizados por el monómero de dieno conjugado y el monómero vinil-aromático deben mezclarse antes de añadir el agua, ácido, alcohol u otras sustancias para desactivar al copolímero.

50 La cantidad del agente de acoplamiento utilizado depende de la eficacia de acoplamiento y de las propiedades de los polímeros acoplados. La cantidad ideal del agente de acoplamiento se determina por la relación molar de Li/Si en el intervalo de 1,4 ~ 6,67, preferiblemente 3,0 ~ 4,5, en que la relación molar de Li/Si es la relación molar de copolímeros terminados en Li al agente de acoplamiento, es decir, agente de acoplamiento de silano (Si). Si se utiliza demasiado agente de acoplamiento, es decir, la relación Li/Si es menor que 1,4, la eficacia del acoplamiento se reducirá y también lo hará la resistencia mecánica de los copolímeros acoplados. Si se utiliza menos agente de acoplamiento, es decir, la relación Li/Si es mayor que 6,67, el acoplamiento tiende al acoplamiento de múltiples brazos, pero la eficacia de acoplamiento se reducirá y la cantidad total de productos de múltiples brazos será insuficiente. Por tanto, la relación molar de Li/Si deberá ser mejor controlada en el intervalo de 1,4 ~ 6,67.

Los agentes de acoplamiento adecuados en la presente invención son los agentes de acoplamiento de silano con

los grupos alqueno y alcoxi tal como se muestran en la fórmula (I). Algunos ejemplos se listan en lo que sigue, vinyl-trimetoxi-silano, vinyl-trietoxi-silano, vinyl-tripropoxi-silano, vinyl-tributoxi-silano, vinyl-etoxi-dimetoxi-silano, vinyl-etoxi-dipropoxi-silano, vinyl-etoxi-dibutoxi-silano, vinyl-dietoxi-metoxi-silano, vinyl-dietoxi-propoxi-silano, vinyl-dietoxi-butoxi-silano, propenil-trimetoxi-silano, propenil-trietoxi-silano, propenil-tripropoxi-silano, propenil-tributoxi-silano, propenil-etoxi-dimetoxi-silano, propenil-etoxi-dipropoxi-silano, propenil-etoxi-dibutoxi-silano, propenil-dietoxi-metoxi-silano, propenil-dietoxi-propoxi-silano, propenil-dietoxi-butoxi-silano, butenil-trimetoxi-silano, butenil-trietoxi-silano, butenil-tripropoxi-silano, butenil-tributoxi-silano, butenil-etoxi-dimetoxi-silano, butenil-etoxi-dipropoxi-silano, butenil-etoxi-dibutoxi-silano, butenil-dietoxi-metoxi-silano, butenil-dietoxi-propoxi-silano, butenil-dietoxi-butoxi-silano, pentenil-trimetoxi-silano, pentenil-trietoxi-silano, pentenil-tripropoxi-silano, pentenil-tributoxi-silano, pentenil-etoxi-dimetoxi-silano, pentenil-etoxi-dipropoxi-silano, pentenil-etoxi-dibutoxi-silano, pentenil-dietoxi-metoxi-silano, pentenil-dietoxi-propoxi-silano, pentenil-dietoxi-butoxi-silano, hexenil-trimetoxi-silano, hexenil-trietoxi-silano, hexenil-tripropoxi-silano, hexenil-tributoxi-silano, hexenil-etoxi-dimetoxi-silano, hexenil-etoxi-dipropoxi-silano, hexenil-etoxi-dibutoxi-silano, hexenil-dimetoxi-metoxi-silano, hexenil-dimetoxi-propoxi-silano, hexenil-dimetoxi-butoxi-silano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-metano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-etano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-propano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-butano, bis(vinil-dietoxi-silil)-metano, bis(vinil-dietoxi-silil)-etano, bis(vinil-dietoxi-silil)-propano, bis(vinil-dietoxi-silil)-butano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-metano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-etano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-propano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-butano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-metano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-etano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-propano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-butano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(propenil-dietoxi-silil)-metano, bis(propenil-dietoxi-silil)-etano, bis(propenil-dietoxi-silil)-propano, bis(propenil-dietoxi-silil)-butano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(butenil-dietoxi-silil)-metano, bis(butenil-dietoxi-silil)-etano, bis(butenil-dietoxi-silil)-propano, bis(butenil-dietoxi-silil)-butano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-butano y sus derivados. Los grupos alquilo sustituidos en los derivados anteriores son grupos alquilo C₅-C₁₂.

A pesar de que la temperatura para la reacción de acoplamiento se puede ajustar en un amplio intervalo de 40°C ~ 200°C, el intervalo preferido es 50°C ~ 120°C. El agente de acoplamiento puro o el agente de acoplamiento mixto, es decir, agente de acoplamiento mezclado con el disolvente, se añade habitualmente a los copolímeros en forma de una sola tanda o de unas pocas tandas con una cantidad fijada, y toda la mezcla se agita. El tiempo de la reacción de acoplamiento es habitualmente bastante corto. El tiempo de la reacción de acoplamiento normal oscila entre un minuto y una hora. Sin embargo, se necesita un tiempo mayor cuando la reacción prosigue bajo una temperatura baja. Los agentes de acoplamiento y los copolímeros polimerizados por los monómeros de dieno conjugado y los monómeros vinil-aromáticos se hacen reaccionar dentro de la cámara de presión instalada con un agitador y llenada con gas nitrógeno con el fin de producir los copolímeros acoplados.

El método de fabricación para los copolímeros de acoplamiento anteriores en la presente invención, se puede simplificar como el diagrama de flujo en la Fig. 1. Primero, tiene lugar la etapa 10 de polimerizar los copolímeros mediante los monómeros de dieno conjugado y monómeros vinil-aromáticos. Después, se produce la etapa 12 de añadir el agente de acoplamiento de silano de Fórmula (I) a los copolímeros para la reacción de acoplamiento para formar copolímeros acoplados. Dado que los copolímeros formados por los monómeros de dieno conjugados y vinil-aromáticos contienen dobles enlaces alqueno insaturados, son deficientes los comportamientos de la resistencia térmica, resistencia ultravioleta, anti-oxidación, anti-ozono, resistencia a las inclemencias del tiempo. Después de haber finalizado la reacción de acoplamiento, se pueden obtener los copolímeros acoplados. Sin embargo, las porciones alqueno de los copolímeros acoplados se pueden opcionalmente hidrogenar, cuando se requiera. Por consiguiente, se pueden resolver los problemas anteriores y los deficientes comportamientos arriba mencionados

se pueden mejorar por medio de la hidrogenación de los dobles enlaces insaturados. Con el fin de alcanzar este propósito, las reacciones de hidrogenación se pueden realizar seleccionando una de las técnicas de hidrogenación conocidas u otros métodos de hidrogenación, tal como los ejemplos que siguen:

5 (1) El catalizador de hidrogenación de Ziegler-Natta se puede formar haciendo reaccionar sales de ácidos orgánicos, sales de acetil-acetonilo o sales alcoxi de Co, Ni, Fe y Cr con el agente reductor de aluminio orgánico. Por favor, véanse las patentes de EE.UU. N°s 3595942, 3634549, 3670054, 3673281, 3696088, 3700633, 3792127, 3823203, etc. El catalizador anterior se puede utilizar para hidrogenar los copolímeros con componentes vinil-aromáticos y dobles enlaces alqueno insaturados. Este tipo de catálisis puede incluir compuestos de metales del
10 grupo VIII, p. ej. Ni o Co, combinados con los agentes reductores apropiados, p. ej. compuestos de alquil-litio, -magnesio o -aluminio. En la presente invención se eligen alquilos-aluminio. Las condiciones de reacción de la reacción de hidrogenación se listan como sigue. La temperatura de reacción está en un intervalo de 50°C ~ 150°C, preferiblemente 70°C ~ 120°C. La presión de reacción está en un intervalo de 10 ~ 40 kg/cm², preferiblemente 15 ~ 30 kg/cm². La reacción se completa en los disolventes arriba mencionados.

15 (2) Se pueden utilizar los catalizadores de hidrogenación que consisten en el catalizador principal de compuesto de coordinación de ciclopentadieno-metal (metal de transición del Grupo III o IV) y el catalizador adyuvante de litio orgánico, magnesio orgánico, zinc orgánico o aluminio orgánico que actúa como el agente reductor. El agente reductor adecuado en la presente invención es litio orgánico o aluminio orgánico. Las condiciones de reacción de la
20 reacción de hidrogenación se listan como sigue. La temperatura de reacción está en un intervalo de 50°C ~ 180°C, preferiblemente 70°C ~ 120°C. La presión de reacción está en un intervalo de 5 ~ 40 kg/cm², preferiblemente 10 ~ 30 kg/cm². La reacción se completa en los disolventes arriba mencionados.

25 De acuerdo con los métodos antes mencionados, las reacciones de hidrogenación deben proseguir bajo el gas hidrógeno. El gas hidrógeno en estado gaseoso hubo de ser mejor introducido en la disolución de los copolímeros.

Por medio de los métodos de hidrogenación anteriores, se pueden obtener los copolímeros hidrogenados con la tasa de hidrogenación de al menos 50%, preferiblemente de hasta más de 90%. En el proceso de hidrogenación, se hidrogenan predominantemente los dobles enlaces que existen en las unidades de dieno conjugado originales. La tasa
30 de hidrogenación de los componentes vinil-aromáticos es menor que 10%. Cuando se hidrogenan los copolímeros de los componentes vinil-aromáticos y los dienos conjugados, los dobles enlaces en las unidades de dieno conjugados se hidrogenan con una tasa de hidrogenación de al menos 50%, preferiblemente mayor que 90%.

35 El método de fabricación para los copolímeros acoplados hidrogenados se puede simplificar como el diagrama de flujo en la Fig. 2. Primero, tiene lugar la etapa 20 de polimerizar los copolímeros mediante los monómeros de los dienos conjugados y los componentes vinil-aromáticos. Después sucede la etapa 22 de añadir el agente de acoplamiento de silano de Fórmula (I) al copolímero para la reacción de acoplamiento para formar los copolímeros acoplados. Finalmente, la etapa 24 de hidrogenar los copolímeros acoplados para formar copolímeros acoplados
40 hidrogenados.

La extracción de los copolímeros hidrogenados se puede realizar por los siguientes métodos. (1) Se puede realizar el método de mezclar la disolución de los copolímeros hidrogenados con el disolvente polar. Este tipo de disolventes son disolventes deficientes para los copolímeros hidrogenados, p. ej. acetona, alcoholes, agua u otros disolventes con la misma función. Este tipo de disolventes puede precipitar los copolímeros hidrogenados, de modo
45 que entonces se pueden obtener los copolímeros hidrogenados. (2) Se puede utilizar el método de separación por arrastre con vapor de agua para la disolución de los copolímeros hidrogenados para recuperar el disolvente y después obtener los copolímeros hidrogenados. (3) Se puede utilizar el método de calentamiento directo para evaporar el disolvente y luego para obtener los copolímeros hidrogenados.

50 La tasa de conversión de hidrogenación de los copolímeros anteriores se puede analizar utilizando un espectrómetro infrarrojo. Para el método analítico se puede aludir a la patente de EE.UU. N° 4.501.857.

A continuación se analizan las eficacias de acoplamiento para los copolímeros acoplados hidrogenados y para los copolímeros acoplados que se producen al utilizar el agente de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi. La eficacia de acoplamiento se define como el porcentaje de copolímeros que son acoplados por los agentes de acoplamiento después de finalizar la reacción de acoplamiento, al añadir los agentes de acoplamiento. Los valores de la eficacia de acoplamiento se pueden obtener calculando los datos a partir de cromatografía de permeación en gel (GPC - siglas en inglés). Las áreas integradas por debajo de la curva GPC de los copolímeros desacoplados y de todos los copolímeros acoplados (incluidos copolímeros de dos brazos, tres brazos y cuatro
55

brazos) se dividen por las áreas integradas por debajo de la curva GPC de todos los copolímeros acoplados para obtener los valores de eficacia de acoplamiento en forma de porcentaje. Los copolímeros acoplados en la presente invención tienen la eficacia de acoplamiento de 60 ~ 95 por ciento en peso, preferiblemente 65 ~ 90 por ciento en peso. Los copolímeros acoplados hidrogenados tienen la eficacia de acoplamiento de 60 ~ 95 por ciento en peso, preferiblemente 65 ~ 90 por ciento en peso. Además, en relación con el contenido del producto de múltiples brazos, el producto de cuatro brazos de los copolímeros acoplados en la presente invención ocupa 10 ~ 30 por ciento en peso, mientras que el producto de cuatro brazos en los copolímeros acoplados hidrogenados en la presente invención ocupa también 10 ~ 30 por ciento en peso.

Los copolímeros acoplados, el método de acoplamiento, los copolímeros acoplados hidrogenados y el método de hidrogenación proporcionados en la presente invención se basan en los agentes de acoplamiento con un excelente efecto de acoplamiento para la reacción de acoplamiento. Estos agentes de acoplamiento no sólo tienen una elevada eficacia de acoplamiento, sino que también no producen haluros que corroen las tuberías durante el proceso de acoplamiento. El contenido de los copolímeros de cuatro brazos después de la reacción de acoplamiento puede alcanzar 10 ~ 30 por ciento en peso, y el contenido de los copolímeros de cuatro brazos después de la reacción de hidrogenación puede alcanzar 10 ~ 30 por ciento en peso. Estos contenidos de los copolímeros de cuatro brazos en la presente invención son obviamente mucho más elevados que 0 ~ 5 en peso para los que se obtienen utilizando los agentes acoplamiento de silano convencionales. Los productos procesados constituidos por los copolímeros acoplados con un alto contenido de los copolímeros acoplados de cuatro brazos pueden llevar a cabo propiedades mecánicas mucho más excelentes. Por tanto, las aplicaciones industriales para los copolímeros acoplados en la presente invención se pueden fomentar ampliamente. Otra ventaja es que los copolímeros acoplados al utilizar el agente acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi en la presente invención, tienen una estabilidad excelente. Los copolímeros acoplados de la presente invención después de la reacción de hidrogenación pueden seguir manteniendo su elevada eficacia de acoplamiento y elevado contenido de los copolímeros de cuatro brazos y, por tanto, pueden proporcionar excelentes propiedades mecánicas de caucho.

Se citan varias realizaciones en lo que sigue para ilustrar los métodos, características y ventajas de la presente invención. Estas realizaciones se citan para fines ilustrativos y de prueba, pero no pretenden limitar las ideas y alcances de la presente invención. El alcance de la presente invención se define en las reivindicaciones.

Realizaciones 1-A, B, C, D y E

20 gramos de estireno se disuelven en 1000 gramos de ciclohexano y después se añaden 3,6 gramos de tetrahidrofurano, y se añade la disolución de n-butil-litio con la cantidad fijada. La reacción de polimerización comienza a la temperatura de partida de 50°C. Cuando casi todos los monómeros de estireno han reaccionado por completo para formar polímeros, se añaden 78 gramos de una disolución de 1,3-butadieno a esta disolución de polímeros, y la temperatura se eleva hasta 65 ~ 70°C, en que el tiempo de reacción y la temperatura de reacción se pueden ajustar apropiadamente en función del diseño del depósito de reacción, de los reaccionantes y de las condiciones de reacción. Cuando casi todos los monómeros de 1,3-butadieno han reaccionado por completo, finaliza la primera etapa de preparar los copolímeros de bloques de estireno/butadieno. Después de ello, el agente de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi en la cantidad apropiada se añade a la disolución de los copolímeros de bloques de estireno/butadieno anteriores, para la reacción de acoplamiento. En esta realización, la relación molar del iniciador al agente de acoplamiento es aproximadamente 3,0 ~ 4,5. Además de ello, el agente de acoplamiento se puede añadir de una vez en su totalidad o en varias tandas. El número de tandas puede ser 1 ~ 4. Después de la reacción de acoplamiento que dura 30 minutos, se puede efectuar el método de separación por arrastre en corriente para obtener los copolímeros acoplados. El peso molecular del copolímero después del secado puede conocerse mediante ensayos. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 1. La eficacia de acoplamiento de los copolímeros acoplados se puede calcular utilizando los datos del análisis GPC.

En la realización 1-A, el vinil-trimetoxi-silano se utiliza como el agente de acoplamiento. Se puede observar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 1 que los copolímeros acoplados al utilizar vinil-trimetoxi-silano tienen una eficacia de acoplamiento de 75,2 por ciento en peso y tienen un contenido de producto de cuatro brazos de 16,6 por ciento en peso.

En la realización 1-B, el vinil-trietoxi-silano se utiliza como el agente de acoplamiento. Se puede observar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 1 que los copolímeros acoplados al utilizar vinil-trietoxi-silano tienen una eficacia de acoplamiento de 73,8 por ciento en peso y tienen un contenido de producto de cuatro brazos de 21,0 por ciento en peso.

En la realización 1-C, el propenil-trietoxi-silano se utiliza como el agente de acoplamiento. Se puede observar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 1 que los copolímeros acoplados al utilizar propenil-trietoxi-silano tienen una eficacia de acoplamiento de 73,6 por ciento en peso y tienen un contenido de producto de cuatro brazos de 18,3 por ciento en peso.

En la realización 1-D, el butenil-trimetoxi-silano se utiliza como el agente de acoplamiento. Se puede observar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 1 que los copolímeros acoplados al utilizar butenil-trimetoxi-silano tienen una eficacia de acoplamiento de 77,7 por ciento en peso y tienen un contenido de producto de cuatro brazos de 29,4 por ciento en peso.

En la realización 1-E, el vinil-etoxi-dimetoxi-silano se utiliza como el agente de acoplamiento. Se puede observar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 1 que los copolímeros acoplados al utilizar vinil-etoxi-dimetoxi-silano tienen una eficacia de acoplamiento de 76,5 por ciento en peso y tienen un contenido de producto de cuatro brazos de 22,3 por ciento en peso.

Tabla 1

Real.1	Agentes de acoplamiento	$M_w I$ ($\times 10^4$)	$M_w II$ ($\times 10^4$)	Relación molar de Li/Si	Eficacia de acoplamiento (% en p)	Cuatro brazos (% en p)	Condición H
A	Vinil-trimetoxi-silano $H_2C=CH-Si-(OCH_3)_3$	8,3	24,5	3,3	75,2	16,6	Hecha
B	Vinil-trietoxi-silano $H_2C=CH-Si-(OC_2H_5)_3$	7,7	24,0	3,3	73,8	21,0	Hecha
C	Propenil-trietoxi-silano $CH_3-CH=CH-Si-(OC_2H_5)_3$	5,8	17,1	3,3	73,6	18,3	Hecha
D	Butenil-trimetoxi-silano $C_2H_5-CH=CH-Si-(OCH_3)_3$	6,4	18,0	3,8	77,7	29,4	Hecha
E	Vinil-etoxi-dimetoxi-silano $CH_2=CH-Si-(OCH_3)_2$ (OC_2H_5)	6,7	20,3	3,3	76,5	22,3	Hecha

en que Real. es la abreviatura de Realización, $M_w I$ es el peso molecular medio ponderal del copolímero antes de la reacción de acoplamiento, $M_w II$ es el peso molecular medio ponderal del copolímero después de la reacción de acoplamiento, la relación molar de Li/Si es la relación molar del n-butil-litio al agente de acoplamiento de silano, cuatro-brazos (% en p) es el contenido del producto de cuatro brazos en porcentaje en peso y la condición H es la condición de reacción de hidrogenación.

Realización 2-A

En esta realización, se utiliza el catalizador de hidrogenación de Ni/Al para la reacción de hidrogenación. 1000 gramos de los copolímeros acoplados en la realización 1-A se disponen en la cámara de hidrogenación. En este proceso, la cámara debe estar aislada de la atmósfera. La temperatura se eleva hasta 80°C. El octanoato de níquel en una concentración de 5% y el trietil-aluminio en una concentración de 15% con la relación molar de 1:2,25 se mezclan e introducen en la cámara de hidrogenación por la presión de gas nitrógeno en las relaciones respectivas de 0,33 phr y 0,27 phr, totalizando 0,6 phr, en que la unidad phr es la unidad en peso del agente por cada 100 unidades en peso de los monómeros. La presión del gas hidrógeno se ajusta a 25 kg/cm², y el gas hidrógeno se controla de modo que fluya lentamente a la cámara hasta que la presión de la cámara se iguale a la presión de ajuste. Después, la presión de la cámara se mantiene hasta que finalice la reacción. El tiempo de reacción depende del resultado de la reacción de hidrogenación. El fluido de copolímero hidrogenado se enfría hasta la temperatura ambiente. El catalizador se limpia y los copolímeros hidrogenados se pueden obtener utilizando los procesos convencionales del método de separación por arrastre en corriente para los polímeros hidrogenados. Las

condiciones de hidrogenación de los copolímeros se analizan y los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2. Se puede observar a partir de los resultados experimentales que los copolímeros acoplados de la realización 1-A, después de la reacción de hidrogenación bajo la catálisis de Ni/Al tienen la relación de la eficacia de acoplamiento después de la hidrogenación con respecto a la de antes de la hidrogenación mayor que 0,7 tienen la relación del contenido de producto de cuatro brazos después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación, también mayor que 0,7.

Tabla 2

Real. 2	Antes de hidrogenación		Después de hidrogenación		H después / H antes		Tasa de H (%)
	CE (% en p)	4-brazos (% en p)	CE (% en p)	4-brazos (% en p)	CE	4-brazos	
A	75,2	16,6	73,2	18,6	0,97	1,12	96

en donde Real. es la abreviatura de Realización, CE es la eficacia de acoplamiento, 4-brazos (% en p) es el contenido de productos de cuatro brazos en porcentaje en peso, H después / H antes es la relación de los datos después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación y tasa de H es la tasa de hidrogenación.

Realización 3-A

En esta realización, se utiliza el compuesto de coordinación de ciclopentadieno-metal (Ti/Al) como catalizador para la reacción de hidrogenación. 1000 gramos de los copolímeros acoplados en la realización 1-A se disponen en la cámara de hidrogenación. En este proceso, la cámara debe estar aislada de la atmósfera. La temperatura se eleva hasta 78°C. Se añaden dicloruro de diciclopentadienil-titanio y trietil-aluminio en una concentración de 100 ppm y con la relación molar de 1:2. Se introduce el gas hidrógeno y la presión de gas hidrógeno se ajusta a 25 kg/cm². Después de que el tiempo de reacción de hidrogenación alcanza 60 minutos, el catalizador se limpia y los copolímeros hidrogenados se pueden obtener utilizando los procesos convencionales del método de separación por arrastre en corriente para los polímeros hidrogenados. Las muestras se toman para el análisis del espectrómetro infrarrojo para encontrar las tasas de hidrogenación. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3. Se puede observar a partir de los resultados experimentales que los copolímeros acoplados procedentes de la realización 1-A después de la reacción de hidrogenación bajo la catálisis de Ti/Al tienen una relación de la eficacia de acoplamiento después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación mayor que 0,7 y tienen también una relación del contenido de producto de cuatro brazos después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación mayor que 0,7. Estos resultados demuestran que la eficacia de acoplamiento y el contenido de producto de cuatro brazos siguen manteniéndose después de la reacción de hidrogenación.

Tabla 3

Real. 3	Antes de hidrogenación		Después de hidrogenación		H después / H antes		Tasa de H (%)
	CE (% en p)	4-brazos (% en p)	CE (% en p)	4-brazos (% en p)	CE	4-brazos	
A	75,2	16,6	78,8	18,0	1,05	1,08	97

en donde Real. es la abreviatura de Realización, CE es la eficacia de acoplamiento, 4-brazos (% en p) es el contenido de productos de cuatro brazos en porcentaje en peso, H después / H antes es la relación de los datos después de la hidrogenación a la de antes de la hidrogenación y tasa de H es la tasa de hidrogenación.

Realización comparativa (1)

20 gramos de estireno se disuelven en 1000 gramos de ciclohexano, luego se añaden 3,6 gramos de

tetrahidrofurano, y se añade la disolución de n-butil-litio con la cantidad fijada. La reacción de polimerización comienza a la temperatura de partida de 50°C. Cuando casi todos los monómeros de estireno han reaccionado por completo para formar polímeros, se añaden 78 gramos de una disolución de 1,3-butadieno a esta disolución de polímeros, y la temperatura se eleva hasta 65 ~ 70°C, en que el tiempo de reacción y la temperatura de reacción se pueden ajustar apropiadamente en función del diseño del depósito de reacción, de los reaccionantes y de las condiciones de reacción. Cuando casi todos los monómeros de 1,3-butadieno han reaccionado por completo, finaliza la primera etapa de preparar los copolímeros de bloques de estireno/butadieno. Después de ello, los copolímeros de bloques se hacen reaccionar con diversos agentes de acoplamiento para la reacción de acoplamiento. Para las etapas siguientes se puede aludir a la realización 1. Después se puede efectuar la separación por arrastre en corriente para obtener los copolímeros acoplados. El peso molecular del copolímero después del secado puede conocerse mediante ensayos. La eficacia de acoplamiento de los copolímeros acoplados se puede calcular utilizando los datos del análisis GPC. Se realizan las etapas para la reacción de hidrogenación en las realizaciones 2~3. En la Tabla 4 se muestran los resultados experimentales utilizando diversos agentes de acoplamiento.

A partir de los resultados experimentales en la Tabla 4 se puede observar que los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento, triacetoxi-metil-silano, tienen la eficacia de acoplamiento de sólo 53,0 por ciento en peso, y tienen el contenido de producto de cuatro brazos de sólo 6,5 por ciento en peso, y la reacción de hidrogenación no funcionaba al utilizar el catalizador de Ti/Al en la realización 2-A.

Realización comparativa (II)

Se repiten las etapas experimentales en la realización comparativa (I) para preparar los copolímeros acoplados. En esta realización comparativa, como agente de acoplamiento se utiliza metil-metoxi-silano. A partir de los resultados experimentales en la Tabla 4 se puede observar que en esta realización comparativa los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento, metil-metoxi-silano, tienen la eficacia de acoplamiento de 64,9 por ciento en peso, y tienen el contenido de productos de cuatro brazos de sólo 1,7 por ciento en peso. Tanto la eficacia de acoplamiento como el contenido de los productos de cuatro brazos no son buenos.

Realización comparativa (III)

Se repiten las etapas experimentales en la realización comparativa (I) para preparar los copolímeros acoplados. En esta realización comparativa, como agente de acoplamiento se utiliza hexa-etoxi-disilano. A partir de los resultados experimentales en la Tabla 4 se puede observar que en esta realización comparativa los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento, hexa-etoxi-disilano, tienen la eficacia de acoplamiento de 80,1 por ciento en peso, y tienen el contenido de productos de cuatro brazos de sólo 4,0 por ciento en peso. La eficacia de acoplamiento no es mala, pero el contenido de los productos de cuatro brazos es deficiente. Por tanto, los comportamientos globales son inferiores a los obtenidos al utilizar los agentes de acoplamiento descritos en la presente invención. Se puede conocer a partir de lo anterior, que incluso el agente de acoplamiento tiene dos centros de acoplamiento y contiene seis sitios de acoplamiento, pero sigue siendo incapaz de fomentar la eficacia de acoplamiento y el contenido de los productos de cuatro brazos.

Realización comparativa (IV)

Se repiten las etapas experimentales en la realización comparación (I) para preparar los copolímeros acoplados. En esta realización comparativa, como agente de acoplamiento se utiliza tetrametoxi-silano. Se puede encontrar a partir de los resultados experimentales en la Tabla 4 que en esta realización comparativa, los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento tetrametoxi-silano tienen la eficacia de acoplamiento de 75,3 por ciento en peso y tienen el contenido de productos de cuatro brazos de sólo 5,3 por ciento en peso. En las mismas condiciones de acoplamiento, los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento tetrametoxi-silano no pueden tener el elevado contenido de productos de cuatro brazos que tienen los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi en la presente invención.

Tabla 4

Real. Com.	Agentes de acoplamiento	M _w I (x 10 ⁴)	M _w II (x 10 ⁴)	Relación molar de Li/Si	C.E. (% en p)	Cuatro brazos (% en p)	Condición H
1	Triacetoxi-metil-silano $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3\right)_3$	8,3	18,1	3,3	53,0	6,5	Sin H
2	Metil-metoxi-silano $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\left(\text{O}-\text{CH}_3\right)_3$	7,6	20,3	3,3	64,9	1,7	Hecha
3	Hexa-etoxi-silano $(\text{H}_3\text{CO})_3-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	7,3	15,4	3,3	80,1	4,0	Hecha
4	Tetrametoxi-silano $\text{Si}-\left(\text{O}-\text{CH}_3\right)_4$	6,9	19,4	3,3	75,3	5,3	Hecha

en que Real. Com. es la abreviatura de Realización Comparativa, M_w I es el peso molecular medio ponderal de los copolímeros antes de la reacción de acoplamiento, M_w II es el peso molecular medio ponderal de los copolímeros después de la reacción de acoplamiento, la relación molar de Li/Si es la relación molar del n-butil-litio al agente de acoplamiento, C.E. es la eficacia de acoplamiento, cuatro-brazos (% en p) es el contenido de los productos de cuatro brazos en porcentaje en peso, la condición H es la condición de reacción de hidrogenación, y Sin H significa sin hidrogenación.

Realización (IV) y Realización Comparativa (V)

La Tabla 5 muestra los resultados experimentales de las propiedades mecánicas de los copolímeros acoplados hidrogenados producidos al utilizar el agente de acoplamiento de silano con grupos vinil-trietoxi en la presente invención y los copolímeros acoplados hidrogenados al utilizar el agente de acoplamiento convencional tetrametoxi-silano. Las resistencias a la tracción, alargamientos y módulos de los copolímeros acoplados anteriores sin añadir aceite y de los copolímeros acoplados anteriores al añadir el aceite con el mismo peso que el de cada uno de los copolímeros se muestra en la Tabla 5, en que el aceite es aceite de extensión Star-4 producido por US Shell Petroleum Company. Comparado con los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento convencional, tetrametoxi-silano, los copolímeros acoplados al utilizar el agente de acoplamiento de silano con los grupos vinil-trietoxi descritos en la presente invención tienen un módulo alto, independientemente de que se añada o no el aceite, y son más duros globalmente durante el estiramiento.

Tabla 5

	Agente de acoplamiento	Aceite	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Alargamiento (%)	Módulo (kg/cm ²)		
					M ₁₀₀	M ₂₀₀	M ₃₀₀
Real. 4	Vinil-trietoxi-silano	No	278	492	24,3	33,8	55,7
		Añadido	36	534	8,4	11,2	15,0
Real. Com. 5	Tetrametoxi-silano	No	255	512	22,9	29,7	46,1
		Añadido	73	722	6,4	8,4	11,2

Los valores de módulo de los copolímeros al añadir aceite con el mismo peso que el de cada uno de los copolímeros y los valores del módulo de los copolímeros sin añadir aceite en la Tabla 5, se muestran en las Figs. 3 y 4, respectivamente, en que el agente de acoplamiento, vinil-trietoxi-silano, en la realización 4 de la presente invención se señala como el agente de acoplamiento A; mientras que el agente de acoplamiento convencional, tetrametoxi-silano, en la realización comparativa 5 se señala como el agente de acoplamiento B. A partir de las

5

Fig. 3 y 4 puede observarse que los copolímeros acoplados hidrogenados, preparados al utilizar el agente de acoplamiento de la presente invención tienen un módulo mucho más elevado que los preparados mediante el agente de acoplamiento convencional.

10

Resumiendo, los resultados siguientes pueden concluirse de los experimentos de la presente invención. Los copolímeros acoplados de las realizaciones 1A-E se preparan utilizando los agentes de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi descritos en la presente invención, tienen las eficacias de acoplamiento de 75,2, 73,8, 73,6, 77,7 y 76,5 por ciento en peso, respectivamente, y el contenido de productos de cuatro brazos de 16,6, 21,0, 18,3, 29,4 y 22,3 por ciento en peso, respectivamente. En contraposición, el copolímero acoplado, preparado al utilizar los agentes de acoplamiento convencionales en las realizaciones comparativas 1-4 tienen las eficacias de acoplamiento de 53,0, 64,9, 80,1 y 75,3 por ciento en peso, respectivamente y tienen el contenido de productos de cuatro brazos de 6,5, 1,7, 4,0 y 5,3 por ciento en peso, respectivamente. Los resultados experimentales demuestran que los copolímeros preparados al utilizar los agentes de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi descritos en la presente invención tienen eficacias de acoplamiento mayores y un mayor contenido de productos de cuatro brazos que los preparados al utilizar los agentes de acoplamiento convencionales. Además, los copolímeros preparados al utilizar los agentes de acoplamiento de silano con los grupos alqueno y alcoxi después de la hidrogenación siguen manteniendo las elevadas eficacias de acoplamiento y el elevado contenido de productos de cuatro brazos, independientemente de que se utilice catalizador de hidrogenación de Ni/Al o Ti/Al. Con respecto al ensayo de las propiedades mecánicas, los copolímeros acoplados, preparados al utilizar el agente de acoplamiento, vinil-trietoxi-silano, tienen una resistencia a la tracción mayor y un módulo mayor que los preparados al utilizar el tetrametoxi-silano. Los resultados experimentales demuestran que los copolímeros preparados al utilizar vinil-trietoxi-silano realizan mejores propiedades mecánicas que los preparados al utilizar el tetrametoxi-silano y, por tanto, pueden proporcionar excelentes propiedades mecánicas de caucho.

15

20

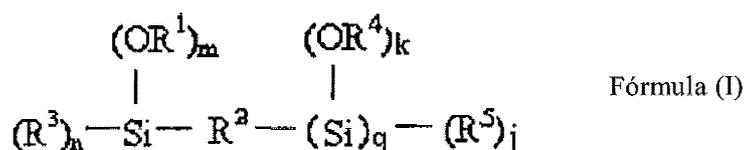
25

30

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques acoplado, caracterizado por que:

el copolímero de bloques acoplado se acopla haciendo reaccionar un agente de acoplamiento de silano con un copolímero de bloques, en donde el copolímero de bloques se polimeriza mediante de un monómero de dieno conjugado y un monómero vinil-aromático, y se inicia mediante un iniciador de litio orgánico, una relación molar del iniciador de litio orgánico al agente de acoplamiento de silano está en un intervalo de 1,4 a 6,67, y el agente de acoplamiento de silano tiene un grupo alqueno y un grupo alcoxi y tiene una fórmula química (I) como sigue:



en que:

R¹ y R⁴ son grupos alquilo;

R³ es un grupo que tiene un grupo alqueno;

R⁵ es uno seleccionado de un grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo alquilo y un grupo alqueno;

q es uno de "1" y "0";

cuando q = 0, entonces k = j = 0, 1 ≤ n ≤ 3, 0 ≤ m ≤ 2, m + n = 3, y R² es un grupo alcoxi; y cuando q = 1, entonces k + j = 3, R² es -(CH₂)_r, r = 1-6 y m + n = 3.

2. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los componentes vinil aromáticos comprenden uno seleccionado de un grupo que consiste en estireno, α-metil-estireno, p-etil-estireno, ciclohexil-estireno, p-metil-estireno, o-metil-estireno, m-metil-estireno, 1-vinil-5-hexil-naftaleno, vinil-naftaleno, y una combinación de los mismos.

3. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el dieno conjugado comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1,3-piperileno, 2-fenil-1,3-butadieno y una combinación de los mismos.

4. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por tener un peso molecular medio numérico en un intervalo de 30.000 a 600.000, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

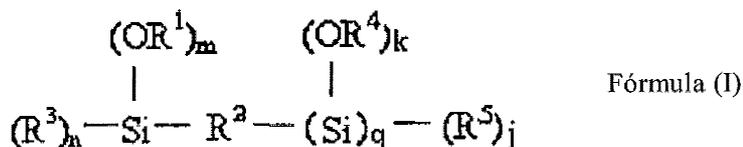
5. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por tener una eficacia de acoplamiento en un intervalo de 60-95 por ciento en peso.

6. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por comprender un copolímero de bloques acoplado de cuatro brazos que tiene un contenido en un intervalo de 10-30 por ciento en peso.

7. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de acoplamiento de silano comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-etoxi-dimetoxi-silano, vinil-etoxi-dipropoxi-silano, vinil-etoxi-dibutoxi-silano, vinil-dietoxi-metoxi-silano, vinil-dietoxi-propoxi-silano, vinil-dietoxi-butoxi-silano, propenil-trimetoxi-silano, propenil-trietoxi-silano, propenil-tripropoxi-silano, propenil-tributoxi-silano, propenil-etoxi-dimetoxi-silano, propenil-etoxi-dipropoxi-silano, propenil-etoxi-dibutoxi-silano, propenil-dietoxi-metoxi-silano, propenil-dietoxi-propoxi-silano, propenil-dietoxi-butoxi-silano, butenil-trimetoxi-silano, butenil-trietoxi-silano, butenil-tripropoxi-silano, butenil-tributoxi-silano, butenil-etoxi-dimetoxi-silano, butenil-etoxi-dipropoxi-silano, butenil-etoxi-dibutoxi-silano, butenil-dietoxi-metoxi-silano, butenil-dietoxi-propoxi-silano, butenil-dietoxi-butoxi-silano, pentenil-trimetoxi-silano, pentenil-trietoxi-silano, pentenil-tripropoxi-silano, pentenil-tributoxi-silano, pentenil-etoxi-dimetoxi-silano, pentenil-etoxi-dipropoxi-silano, pentenil-etoxi-dibutoxi-silano, pentenil-dietoxi-metoxi-silano, pentenil-dietoxi-propoxi-silano, pentenil-dietoxi-butoxi-silano, hexenil-trimetoxi-silano, hexenil-trietoxi-silano, hexenil-tripropoxi-silano, hexenil-tributoxi-silano, hexenil-etoxi-dimetoxi-silano, hexenil-etoxi-dipropoxi-silano, hexenil-etoxi-dibutoxi-silano, hexenil-

dimetoxi-metoxi-silano, hexenil-dimetoxi-propoxi-silano, hexenil-dimetoxi-butoxi-silano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-metano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-etano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-propano, bis(vinil-dimetoxi-silil)-butano, bis(vinil-dietoxi-silil)-metano, bis(vinil-dietoxi-silil)-etano, bis(vinil-dietoxi-silil)-propano, bis(vinil-dietoxi-silil)-butano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-metano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-etano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-propano, bis(vinil-dipropoxi-silil)-butano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-metano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-etano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-propano, bis(vinil-dibutoxi-silil)-butano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(propenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(propenil-dietoxi-silil)-metano, bis(propenil-dietoxi-silil)-etano, bis(propenil-dietoxi-silil)-propano, bis(propenil-dietoxi-silil)-butano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(propenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(propenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(butenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(butenil-dietoxi-silil)-metano, bis(butenil-dietoxi-silil)-etano, bis(butenil-dietoxi-silil)-propano, bis(butenil-dietoxi-silil)-butano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(butenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(butenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dietoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(pentenil-dibutoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dimetoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dietoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dipropoxi-silil)-butano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-metano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-etano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-propano, bis(hexenil-dibutoxi-silil)-butano y un derivado del mismo.

8. Un copolímero de bloques acoplado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el copolímero de bloques acoplado es un copolímero de bloques acoplado hidrogenado.
9. Un método para fabricar un copolímero de bloques acoplado, caracterizado por comprender:
- (a) polimerizar un copolímero de bloques utilizando un monómero de dieno conjugado, un monómero vinil-aromático y un iniciador de litio orgánico; y
 - (b) mezclar un agente de acoplamiento de silano, que tiene un grupo alqueno y un grupo alcoxi con el copolímero de bloques para sufrir una reacción de acoplamiento para formar un copolímero de bloques acoplado, en donde una relación molar del iniciador de litio orgánico al agente de acoplamiento de silano está en un intervalo de 1,4 a 6,67, y el agente de acoplamiento de silano tiene una fórmula química (I) como sigue:



en que:

- R¹ y R⁴ son grupos alquilo;
- R³ es un grupo que tiene un grupo alqueno;
- R⁵ es uno seleccionado de un grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo alquilo y un grupo alqueno;
- q es uno de "1" y "0";
- cuando q = 0, entonces k = j = 0, 1 ≤ n ≤ 3, 0 ≤ m ≤ 2, m + n = 3, y R² es un grupo alcoxi; y
- cuando q = 1, entonces k + j = 3, R² es -(CH₂)_r, r = 1-6 y m + n = 3.

10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el copolímero de bloques acoplado tiene una eficacia de acoplamiento en un intervalo de 60-95 por ciento en peso.

11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el componente vinil aromático comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en estireno, α-metil-estireno, p-etil-estireno, ciclohexil-estireno, p-metil-

estireno, o-metil-estireno, m-metil-estireno, 1-vinil-5-hexil-naftaleno, vinil-naftaleno, y una combinación de los mismos, y el dieno conjugado comprende uno seleccionado de un grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1,3-piperileno, 2-fenil-1,3-butadieno y una combinación de los mismos.

5 12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el copolímero de bloques acoplado tiene un peso molecular medio numérico en un intervalo de 30.000 a 600.000, medido mediante cromatografía de permeación en gel, y el copolímero de bloques acoplado contiene un copolímero de bloques acoplado de cuatro brazos que tiene un contenido en un intervalo de 10-30 por ciento en peso.

10 13.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que comprende, además, una etapa de:
(c) hidrogenar el copolímero de bloques acoplado para obtener un copolímero de bloques acoplado hidrogenado.

15 14.- Un método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la reacción de hidrogenación tiene una tasa de hidrogenación mayor que 90%.

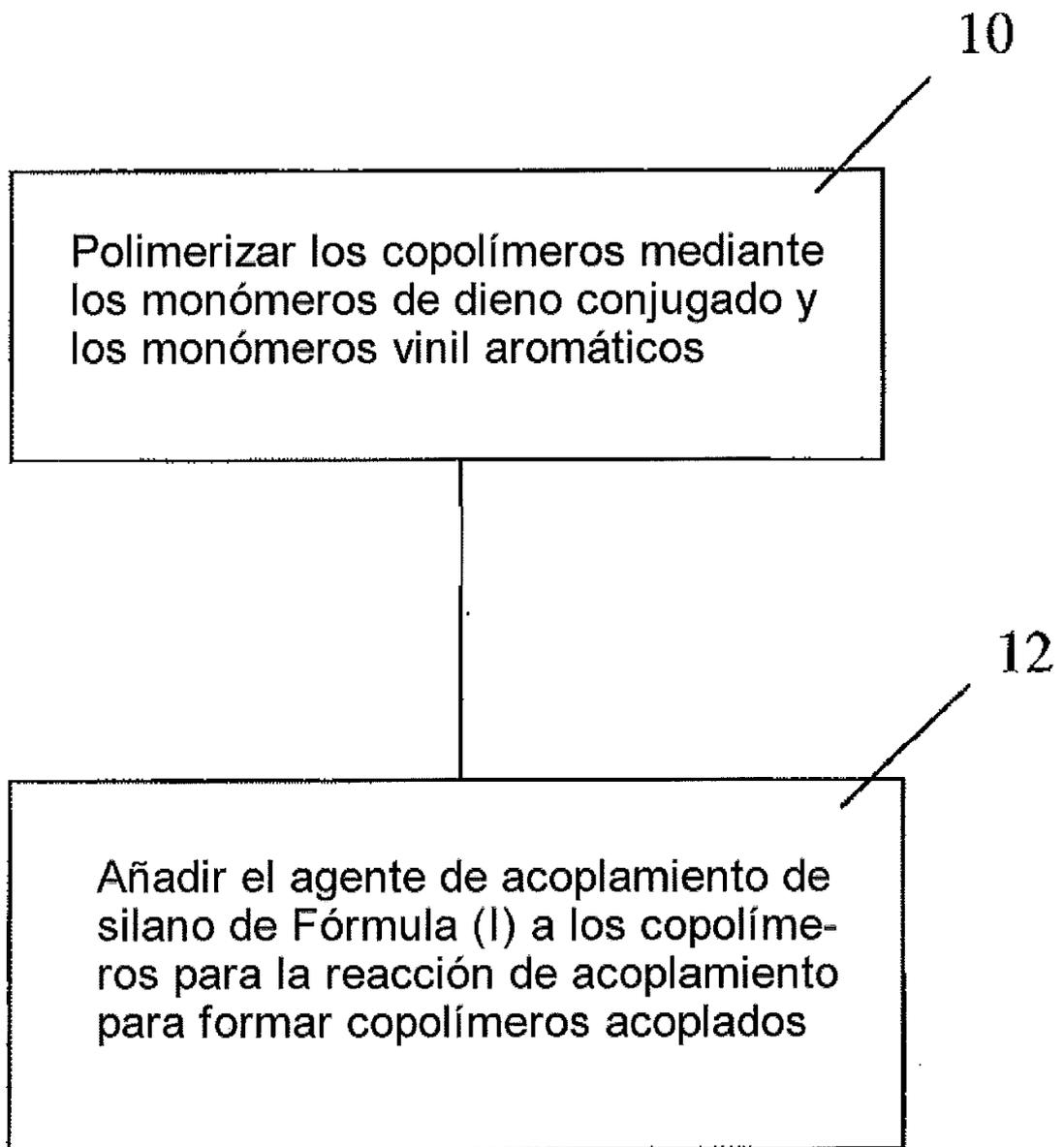


Fig. 1

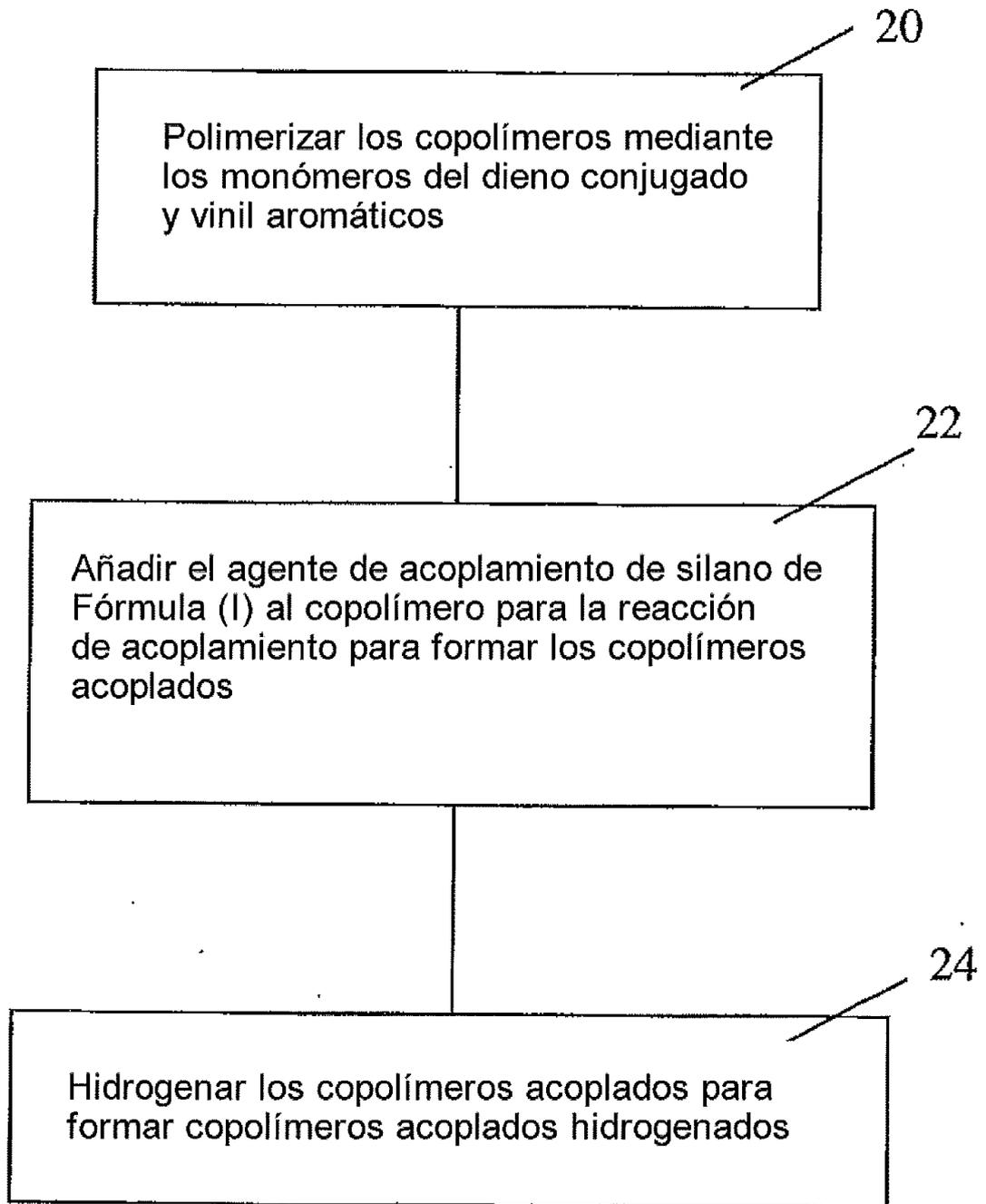


Fig 2

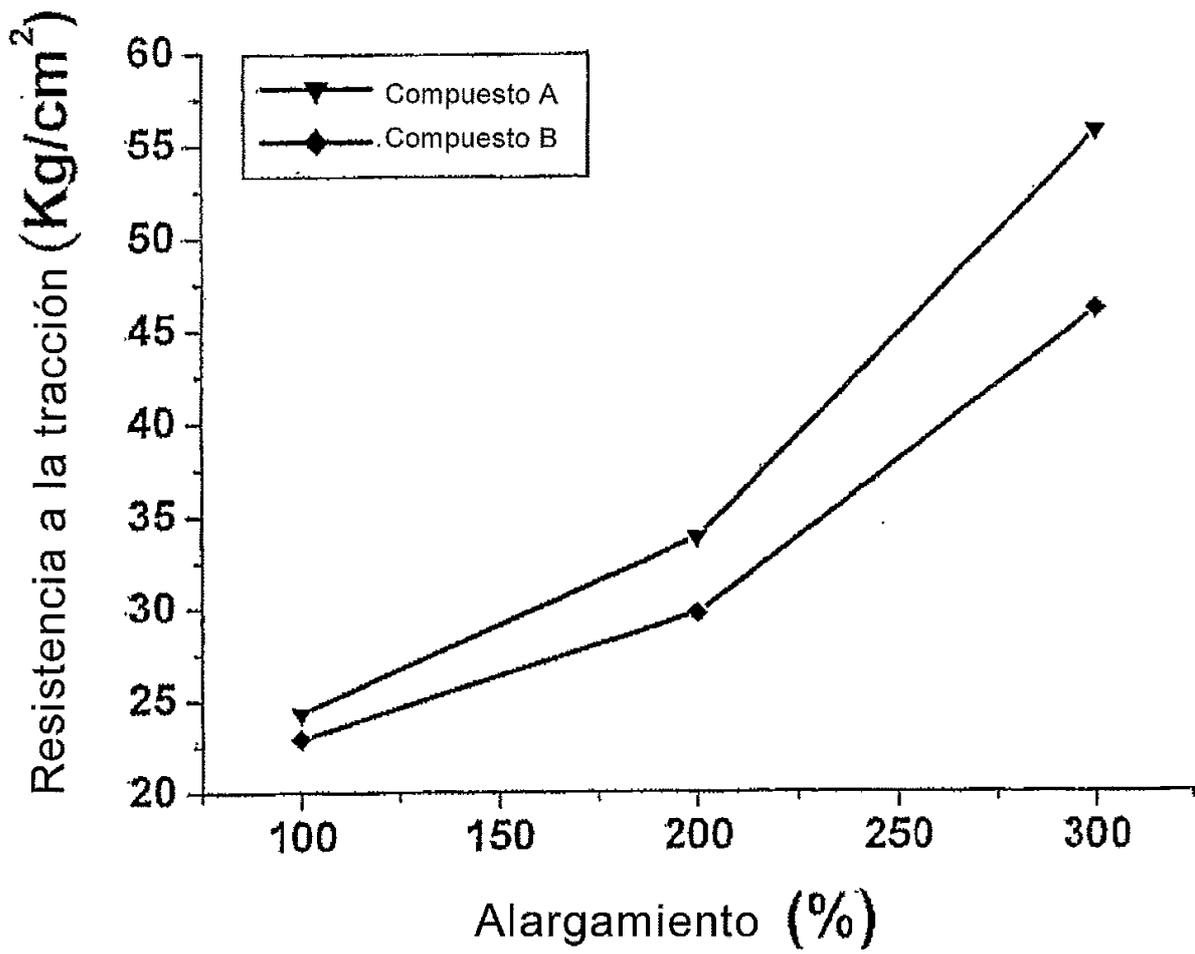


Fig. 3

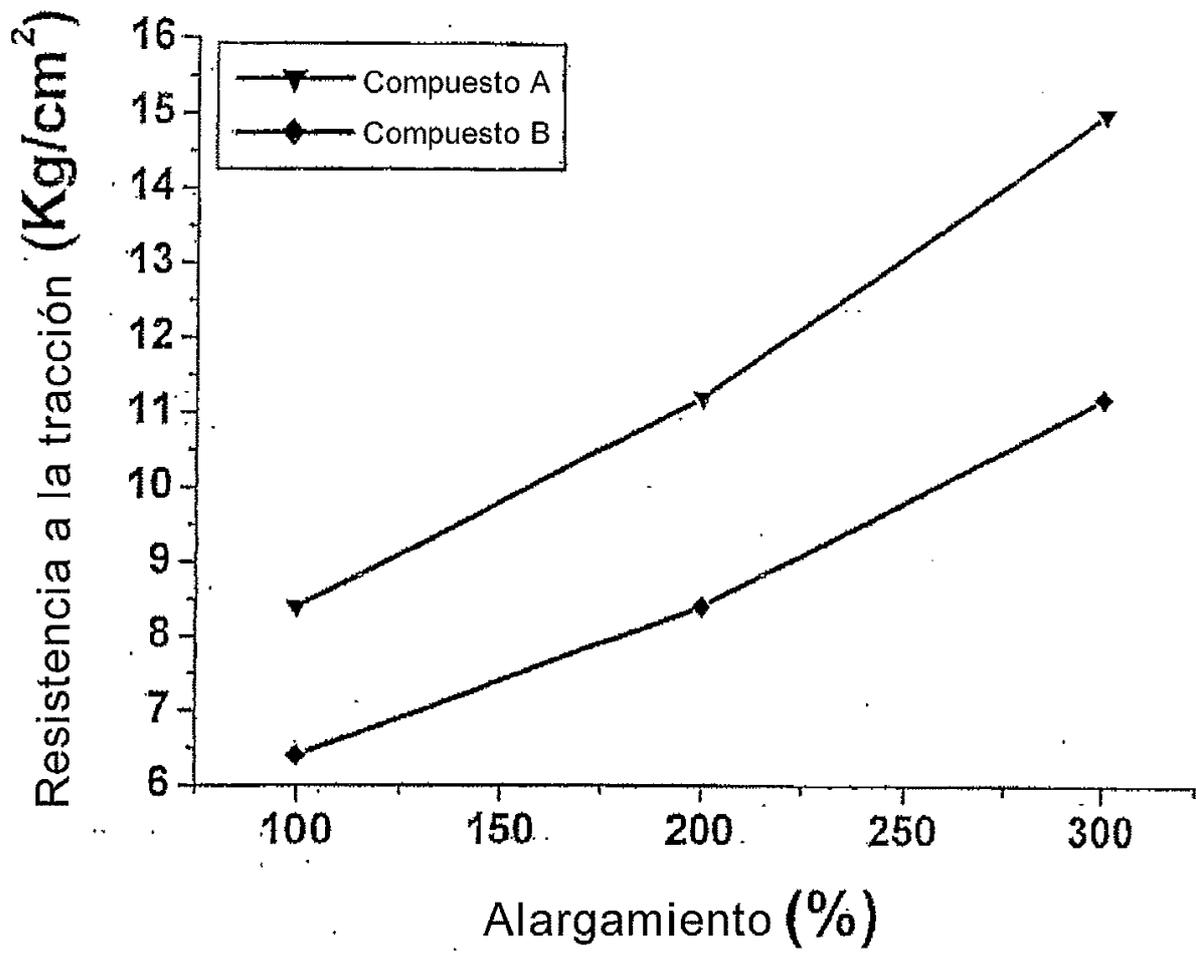


Fig. 4