

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 740**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2009 E 09720443 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2259934**

54 Título: **Composiciones de miktopolímeros nuevas**

30 Prioridad:

21.03.2008 US 38449

13.03.2008 US 36117

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

15.07.2014

73 Titular/es:

KRATON POLYMERS US LLC (100.0%)
16400 Park Row
Houston, TX 77084-5015, US

72 Inventor/es:

HANDLIN, DALE LEE;
PASMAN, PETER;
FREDRIKSON, GLENN H.;
WILLIS, CARL L. y
BENING, ROBERT C.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 476 740 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

Composiciones de miktopolímeros nuevas

Referencia cruzada a la solicitud relacionada**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere de manera general a composiciones nuevas que comprenden "miktopolímeros", es decir, polímeros con brazos poliméricos desiguales y la invención se refiere de manera aún más general, a composiciones nuevas de "miktopolímeros" que comprenden (1) brazos de copolímero de bloques aniónico de monoalqueniil arenos y dienos conjugados y (2) brazo o brazos de homopolímero de mono alqueniil areno.

Antecedentes de la invención

- 10 La preparación de copolímeros de bloques es bien conocida. En un método sintético representativo, se usa un compuesto iniciador para iniciar la polimerización de un monómero. La reacción se deja avanzar hasta que todo el monómero se consuma, dando como resultado un homopolímero viviente. A este homopolímero viviente se añade un segundo monómero que es diferente químicamente del primero. El extremo viviente del primer polímero sirve de sitio para la polimerización continuada, por medio del cual, se incorpora el segundo monómero como un bloque distinto en el polímero lineal. El copolímero de bloques desarrollado de este modo, es viviente hasta su terminación.

- 15 La terminación convierte al extremo vivo del copolímero de bloques en una especie no propagante, lo que hace que el polímero no sea reactivo ante un monómero o agente de acoplamiento. Los polímeros terminados de esta manera se denominan comúnmente copolímeros dibloque. Si no se produce la terminación del polímero, los copolímeros de bloques vivientes se pueden hacer reaccionar con monómero adicional para formar un copolímero tribloque lineal secuencial. De manera alternativa, se puede poner en contacto el copolímero de bloques viviente con agentes multifuncionales comúnmente denominados agentes de acoplamiento. El acoplamiento conjunto de dos de los agentes vivientes da como resultado un copolímero tribloque lineal, que tiene el doble del peso molecular del copolímero dibloque viviente inicial. El acoplamiento de más de dos de las regiones de copolímero dibloque vivientes, da como resultado una arquitectura de copolímero de bloques radial que tiene por lo menos tres brazos.

- 20 Una de las primeras patentes sobre copolímeros de bloques A-B-A lineales fabricados con estireno y butadieno es la patente de EE.UU. 3.149.182. A lo largo de los años se han propuesto diversos copolímeros de bloques y procedimientos para su fabricación. Los estudios sobre dichos polímeros y su morfología en el pasado han demostrado que, normalmente, hay una transición de fase desde una morfología esférica a una morfología cilíndrica a aproximadamente 17% en peso de estireno y de morfología cilíndrica a laminar a aproximadamente 32% en peso de estireno. Mientras que las morfologías esférica y cilíndrica tienen todavía una matriz de caucho continua que los hace blandos y elásticos, las morfologías laminares son continuas, tanto en la fase elástica como en la rígida, convirtiéndose así en un plástico. Esto significa que no ha sido posible obtener en el pasado, un copolímero de bloques verdaderamente elastomérico con un contenido de estireno tan alto como del 70% en peso. En el pasado, los copolímeros de bloques con contenidos de estireno superiores a aproximadamente 35% en peso eran meramente plásticos de poliestireno de alto impacto. Los elastómeros de copolímeros de bloques con alto contenido de estireno se han fabricado dispersando monómeros de estireno en la fase de elastómero, pero estos aumentan la temperatura de transición vítrea (tg) del elastómero y representan retos de síntesis en la fabricación.

- 25 Las investigaciones teórica [S. T. Milner, *Macromolecules* 27, pp. 2333-2335 (1994).] y experimental [D. J. Pochan *et. al.*, *Macromolecules* 29, pp. 5091-5098 (1996)] según se indica en la bibliografía sobre copolímeros de bloques con forma de estrella de la estructura S-X-(B)_n, es decir, un bloque polimérico de poliestireno conectado a n bloques poliméricos de tipo 13 (polibutadieno o poliisopreno) a través del residuo X de un agente de acoplamiento. Estos estudios han confirmado que con n igual o mayor que 2, es posible lograr morfologías con dominios esféricos o cilíndricos de poliestireno incluso con contenidos de estireno que exceden el 40% en peso. Debido a que los bloques B en dichos materiales no pueden servir como puentes para conectar los dominios de poliestireno vídrioso, estos polímeros tienen poca resistencia mecánica y deficiente recuperación elástica, y son por lo tanto inadecuados como elastómeros.

Breve compendio de la invención

- 30 Los autores han descubierto ahora que es posible obtener elastómeros con alto contenido de monoalqueniil areno (de 40 a aproximadamente 75% en peso de monoalqueniil areno que posee una morfología esférica o cilíndrica, y son verdaderos elastómeros) controlando la estructura y contenido de los brazos de polímero de una manera particular sin reducir o aleatorizar estireno en el bloque de caucho. Cabría esperar que dichos polímeros fuesen más estables térmica y/o mecánicamente que los elastómeros con menor contenido de etileno y que tuviesen mayor capacidad para mezclarse con homopolímeros de poliestireno.

- 35 Una realización preferida de la presente invención incluye una composición polimérica elastomérica que comprende miktopolímeros de la estructura (A₂-B)_n-X-(A₁), en donde

a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquencil areno y B es un bloque polimérico de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;

b. n es un número entero de 2 a 30; y

c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;

5 y en donde:

i. τ es un parámetro de asimetría de monoalquencil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_2 ;

ii. f es la fracción en volumen de monoalquencil areno en dicho miktopolímero;

10 iii. τ tiene un valor de 0,7 a 0,95;

iv. f tiene un valor igual o superior a 0,4; y

v. el bloque A_1 tiene un peso molecular pico entre 10.000 y 300.000, en donde la relación de peso molecular pico de A_1 a A_2 es igual o superior a 2.

15 Según otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico, en donde el monoalquencil areno para los bloques A_1 y A_2 es estireno y dicho dieno conjugado para el bloque B se selecciona del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.

20 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico incluye por lo menos 90% de enlaces insaturados en los bloques B del polímero son hidrogenados y el dieno conjugado es 1,3-butadieno y en donde de aproximadamente 20 a aproximadamente 85 por ciento en moles, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensadas en el bloque B tienen una configuración 1,2.

Según aún otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico, en donde el contenido de monoalquencil areno varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso para el copolímero de bloques.

25 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico incluye el bloque A_1 con un peso molecular entre 10.000 y 300.000, dicho bloque A_2 tiene un peso molecular entre 5.000 y 30.000, y dicho bloque B tiene un peso molecular entre 10.000 y 150.000.

30 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico incluye por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en cargas, refuerzos, aceites extensores de polímero, agentes de pegajosidad, resinas, lubricantes, estabilizantes, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloque estireno/dieno y poliolefinas.

Según aún otra realización preferida de la presente invención, un polímero elastomérico incluye un procedimiento para preparar un miktopolímero de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde

35 a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquencil areno y B es un bloque polimérico de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;

b. n es un número entero de 2 a 30;

c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;

40 d. τ es un parámetro de asimetría de monoalquencil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_2 ;

e. f es la fracción en volumen de monoalquencil areno en dicho miktopolímero;

comprendiendo dicho procedimiento:

i. polimerizar un monoalquencil areno en un primer reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_2 terminado con un ión litio;

45 ii. añadir un dieno conjugado en el primer reactor y se continúa la polimerización del dieno conjugado, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_2B terminado con un ión litio;

- iii. polimerizar un monoalquénil areno en un segundo reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_1 terminado con un ión litio; y
- 5 iv. combinar los contenidos del primer reactor y del segundo reactor, y a continuación añadir un agente de acoplamiento, en donde se forma dicho miktopolímero;
- en donde los pesos moleculares de los bloques A_1 y A_2 y la cantidad de bloques A_2B y bloques A_1 se controlan variando las cantidades relativas de dichos bloques y dicho agente de acoplamiento para lograr un valor para τ de 0,7 a 0,95 y un valor para f igual o superior a 0,4.
- 10 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el monoalquénil areno para los bloques A_1 y A_2 es estireno y dicho dieno conjugado para el bloque B se selecciona del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.
- Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el dieno conjugado es 1,3-butadieno y en donde menos de aproximadamente 15 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensadas en el bloque B tienen una configuración 1,2.
- 15 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el contenido de monoalquénil areno varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso para el copolímero de bloques
- Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el bloque A_1 tiene un peso molecular entre 10.000 y 300.000, dicho bloque A_2 tiene un peso molecular entre 5.000 y 30.000, y dicho bloque B tiene un peso molecular entre 20.000 y 150.000.
- 20 Según aún otra realización preferida de la presente invención, el procedimiento incluye por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en cargas, refuerzos, aceites extensores de polímero, agentes de pegajosidad, resinas, lubricantes, estabilizantes, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloque estireno/dieno y poliolefinas.
- 25 Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el artículo se forma en un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en moldeo por inyección, sobremoldeo, moldeo por inmersión, extrusión, rotación, moldeo por empujado, hilado de fibra, conformación de películas o espumación.
- Según aún otra realización preferida de la presente invención, un procedimiento en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en cierres, corchos sintéticos, tapas de botella, tubería, envases de alimentos, envases de bebidas, partes internas de automóviles, juntas de ventanas, películas elásticas, productos espumados, geles, cojines, fibras bicomponente, monofilamentos, adhesivos, cosméticos y productos médicos.
- 30 Según aún otra realización preferida de la presente invención, una composición polimérica elastomérica que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B_3)_n-X-(B_1-A_1)$, en donde
- 35 a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquénil areno B_1 y B_2 son bloques poliméricos de uno o más dienos conjugados o bloques poliméricos hidrogenados de uno o más dienos conjugados;
- b. n es un número entero de 2 a 30; y
- c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;
- y en donde:
- 40 i. τ es un parámetro de asimetría de monoalquénil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_2 ;
- ii. f es la fracción en volumen de monoalquénil areno en dicho miktopolímero;
- iii. τ tiene un valor de 0,7 a 0,95;
- iv. f tiene un valor igual o superior a 0,4;
- 45 v. el bloque A_1 tiene un peso molecular pico entre 10.000 y 300.000, y la relación de peso molecular pico de A_1 a A_2 es igual o superior a 2, y;
- vi. B_2 tiene un peso molecular pico entre 20.000 y 150.000 y B_1 tiene un peso molecular pico entre 200 y 5.000.

Según aún otra realización preferida de la presente invención, una composición polimérica elastomérica en donde el bloque A_1 tiene un peso molecular entre 10.000 y 300.000, dicho bloque A_2 tiene un peso molecular entre 20.000 y 100.000 y dicho bloque B_1 tiene un peso molecular entre 200 y 3.000.

5 Según aún otra realización preferida de la presente invención, una composición polimérica elastomérica en donde n es un número entero de 4 a 10.

Breve descripción de los dibujos

En la presente memoria se ilustra y describe la presente invención con referencia a los diversos dibujos, en los cuales los números de referencia iguales denotan etapas de método y/o componentes de sistema iguales, respectivamente, en los que:

10 La Figura 1, ilustra la estructura global de los miktopolímeros.

La Figura 2, ilustra un diagrama de fases del posible miktopolímero que se pudiera preparar según la presente invención.

La Figura 3, es un gráfico de resistencia a la tracción frente al alargamiento de diversos polímeros SEBS, SBS, y SIS que contienen diferentes cantidades de poliestireno.

15 Descripción detallada de la invención

En diversos ejemplos de realizaciones, la presente invención comprende en un sentido amplio una composición de copolímeros de bloques nueva o miktopolímero de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde

a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquénil areno y B es un bloque polimérico de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;

20 b. n es un número entero de 2 a 30; y

c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;

y en donde:

25 i. τ es un parámetro de asimetría de monoalquénil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_2 ;

ii. f es la fracción en volumen de monoalquénil areno en dicho miktopolímero;

iii. τ tiene un valor de 0,7 a 0,95;

iv. f tiene un valor igual o superior a 0,4; y

30 v. el bloque A_1 tiene un peso molecular pico entre 10.000 y 300.000, en donde la relación de peso molecular pico de A_1 a A_2 es igual o superior a 2.

35 Las composiciones particulares de la presente invención son miktopolímeros, lo que significa que estos contienen múltiples brazos que tienen por lo menos dos composiciones diferentes radiando desde un sitio de acoplamiento central. En particular, por lo menos un brazo comprende un monoalquénil areno solo o con un bloque muy pequeño de dieno, mientras que por lo menos un otro brazo comprende un dibloque de un monoalquénil areno y un dieno tal como isopreno, butadieno, mezclas de los mismos y análogos hidrogenados. Es importante que el brazo que consiste esencialmente en monoalquénil areno sea diferente en peso molecular del bloque de monoalquénil areno sobre el brazo de dieno. Esta diferencia en el peso molecular del bloque A , o asimetría, puede ser descrita por el parámetro τ , en donde $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquénil areno A_2 . En la

40 Figura nº 1 se muestra y describe con detalle esta estructura.

En otra realización, la invención se refiere a una composición polimérica elastomérica que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B_2)_n-X-(B_1-A_1)$, en donde

a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquénil areno B_1 y B_2 son bloques poliméricos de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;

45 b. n es un número entero de 2 a 30; y

c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;

y en donde:

- i. τ es un parámetro de asimetría de monoalquencil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_2 ;
- ii. f es la fracción en volumen de monoalquencil areno en dicho miktopolímero;
- 5 iii. τ tiene un valor de 0,7 a 0,95;
- iv. f tiene un valor igual o superior a 0,4;
- v. el bloque A_1 tiene un peso molecular pico entre 10.000 y 300.000, y la relación de peso molecular pico de A_1 a A_2 es igual o superior a 2, y;
- vi. B_2 tiene un peso molecular pico entre 20.000 y 150.000 y B_1 tiene un peso molecular pico entre 200 y 5.000.
- 10 Según aún otra realización, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un miktopolímeros de la estructura
- $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde:
- a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquencil areno y B es un bloque polimérico de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;
- 15 b. n es un número entero de 2 a 30;
- c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;
- d. τ es un parámetro de asimetría de monoalquencil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_2 ; y
- 20 e. f es la fracción en volumen de monoalquencil areno en dicho miktopolímero:
- comprendiendo dicho procedimiento:
- i. polimerizar un monoalquencil areno en un primer reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio por lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_2 terminado con un ión litio;
- 25 ii. añadir un dieno conjugado al primer reactor y continuar la polimerización del dieno conjugado por la cual se forma el bloque de polímero viviente A_2B terminado con un ión litio;
- iii. polimerizar un monoalquencil areno en un segundo reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio por lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_1 terminado con un ión litio; y
- 30 iv. combinar los contenidos del primer reactor y del segundo reactor, y a continuación añadir un agente de acoplamiento, en donde se forma dicho miktopolímero;
- en donde los pesos moleculares de los bloques A_1 y A_2 y la cantidad de bloques A_2B y bloques A_1 se controlan variando las cantidades relativas de dichos bloques y dicho agente de acoplamiento, para lograr un valor para τ de 0,7 a 0,95 y un valor para f igual o superior a 0,4.
- 35 Los bloques de dieno de los miktopolímeros producidos en las etapas i-iv se pueden saturar mediante hidrogenación catalítica para producir miktopolímeros "saturados". Adicionalmente, los bloques de dieno de los miktopolímeros producidos en las etapas i-iv pueden ser "parcialmente hidrogenados".
- El término "miktopolímeros" se refiere a una composición que contiene brazos de composiciones distintivamente diferentes, en contraste con los relativamente comunes polímeros radiales o de estrella en los que todos los brazos son esencialmente iguales y la única variación es el número de brazos.
- 40 **Figura 2**
- La Figura nº 2 ilustra un diagrama de fases de los posibles miktopolímeros que se pueden preparar por medio de la presente invención como se describió previamente. El diagrama muestra el límite de fase esperado entre la morfología cilíndrica y la morfología laminar en las coordenadas de τ y f . En la Figura nº 2 se muestran tres límites de fase, que corresponden a casos de un miktopolímero con 3 brazos ($n=2$, cuadrados), 4 brazos ($n=3$, círculos), y 6 brazos ($n=5$, triángulos). La figura muestra una pronunciada deflexión del límite de fase cilíndrica – laminar a valores de f superando ampliamente 0,4 cuando τ es restringida al intervalo de aproximadamente 0,7 a 0,95 (sombreado). Esta deflexión del límite de fase a valores inusualmente altos de f es especialmente pronunciada a medida que n se aumenta a 5.
- 45

Como se muestra en los ejemplos siguientes, las composiciones de la presente invención tendrán propiedades elastoméricas conjuntamente con una estabilidad muy mejorada. De especial interés, será posible obtener significativas e inesperadas ventajas de propiedades en usos finales tales como en embalajes, películas, fibras, productos de higiene personal, materiales compuestos blandos, y agentes compatibilizantes. A continuación, se describen más extensamente los detalles con respecto al miktopolímero particular, conjuntamente con los procedimientos para fabricarlos.

Los copolímeros de bloques utilizados en la presente invención comprenden de manera general, polímeros de brazos de copolímero dibloque de estireno/dieno y brazos de homopolímero de estireno en una particular configuración, que tiene un grupo único de ventajas de propiedades. Un importante aspecto de los copolímeros de bloques usados para preparar las composiciones de la presente invención es el contenido de monoquenil areno. Como se indicó previamente en la presente memoria, el contenido de monoquenil areno debería ser igual o superior a 40 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero de bloque. Preferiblemente, el contenido de monoquenil areno variará de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso para el copolímero de bloque.

Los monoquenil arenos utilizados en los bloques A₁ y A₂ de los copolímeros de bloques se seleccionan de forma independiente de estireno, alfa-metilestireno, para- metilestireno, vinil tolueno, vinilnaftaleno, difenil etileno y parabutyl estireno o mezclas de los mismos. De estos, estireno es el más preferido.

Los dienos conjugados de los bloques B y B₁ se seleccionan de forma independiente a partir de 1,3-butadieno y butadienos substituidos, tales como, por ejemplo, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. De estos, isopreno y 1,3-butadieno son los más preferidos, siendo 1,3-butadieno el más preferido de los dos. Cuando se usa un pequeño bloque de B₁, se prefiere especialmente que el dieno conjugado sea 1,3-butadieno.

Opcionalmente, los bloques B, B₁, y B₂ de los miktopolímeros sintetizados se pueden saturar mediante hidrogenación catalítica. Dichos polímeros se denominan miktopolímeros "saturados" o "hidrogenados". Cuando los bloques de butadieno son hidrogenados se prefiere que su contenido 1,2 sea entre 20 y 85% en peso.

Aunque se puede usar una amplia gama de pesos moleculares de copolímeros de bloques utilizados en la presente invención, en muchos casos el peso molecular pico de cada bloque A₁ variará de forma independiente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 300.000, preferiblemente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 200.000, el peso molecular pico de cada bloque A₂ variará de forma independiente entre 5.000 y 30.000, y el peso molecular pico de cada bloque B y B₂ variará de forma independiente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 150.000, preferiblemente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 100.000, para los copolímeros de bloque acoplados. Los copolímeros de bloques de la presente invención se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, que incluyen acoplamiento usando agentes de acoplamiento normales.

La preparación de los polímeros radiales (ramificados), que incluyen miktopolímeros y polímeros estrella, requiere una etapa de post-polimerización denominada "acoplamiento". Es posible tener un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y/o un modificador ablandante ramificado hecho a medida. En la anterior fórmula radial para el copolímero de bloque selectivamente hidrogenado, n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, y X es el remanente o residuo de un agente de acoplamiento. Se conoce una variedad de agentes de acoplamiento en la técnica e incluyen, por ejemplo, dihalo alcanos, haluros de silicio, siloxanes, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos, (por ejemplo, adipato de dimetilo) y aceites epoxidados. Los polímeros con forma de estrella se preparan con agentes de acoplamiento de polialquenilo como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 3.985.830; 4.391.949; y 4.444.953; en la patente canadiense número 716.645. Los agentes de acoplamiento de polialquenilo adecuados incluyen divinilbenceno, benceno, y preferiblemente m-divinilbenceno. Son preferidos tetra-alcoxilanos tales como tetra-elhoxisilano (TEOS) y tetra-metoxisilano, alquil-trialcoxisilanos tales como metil-trimetioxi silano (MTMS), diésteres alifáticos tales como adipato de dimetilo y adipato de dietilo, y compuestos epoxi aromáticos diglicidilo tales como diglicidil éteres derivados de la reacción de bis-fenol A y epiclorohidrina.

La eficacia del acoplamiento es de crítica importancia en la síntesis de los copolímeros de bloques, en la cual los copolímeros se preparan mediante una tecnología de enlaces. En una típica síntesis de polímeros aniónicos, antes de la reacción de acoplamiento, el brazo sin unir tiene un solo segmento duro (típicamente poliestireno). Se requieren dos segmentos duros en el copolímero de bloque si es para contribuir con el mecanismo de resistencia del material. Los brazos sin acoplar diluyen la red formadora de resistencia de un copolímero de bloques que debilita el material. La muy alta eficacia de acoplamiento realizada en la presente invención, es clave para fabricar copolímeros de bloques acoplados de alta resistencia.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "pesos moleculares" se refieren al verdadero peso molecular en g/moles del polímero o bloque del copolímero. Los pesos moleculares referidos en esta especificación y reivindicaciones se pueden medir con cromatografía por permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) usando

- curvas de calibración de poliestireno, tal como se hace según el método ASTM 3536. GPC es un método bien conocido, en donde los polímeros se separan según el tamaño molecular, eluyéndose la molécula más grande en primer lugar. El cromatógrafo se calibra usando curvas de pesos moleculares de poliestireno disponibles comercialmente. Los pesos moleculares de polímeros medidos usando GPC así calibrados son pesos moleculares equivalentes de estireno. El peso molecular equivalente del estireno se puede convertir en peso molecular verdadero, cuando se conoce el contenido de estireno del polímero y el contenido de vinilo de los segmentos de dieno. El detector usado es preferiblemente una combinación de detector de radiación ultravioleta e índice de refracción. Los pesos moleculares expresados en la presente memoria se miden en el pico del trazo de GPC, convertido en pesos moleculares verdaderos, y se denominan comúnmente " pesos moleculares pico".
- 5
- 10 Como se indicó previamente en la presente memoria, los copolímeros de bloques usados en la presente invención tienen por lo menos dos bloques A_2 y por lo menos un bloque A_1 . En el procedimiento de acoplamiento para fabricar los miktopolímeros, habrá otras estructuras que son creadas. Sin embargo, esas estructuras serán compatibles con la estructura deseada de las reivindicaciones. Por ejemplo, mientras que sería ideal una única estructura tal como $(A_2-B)4-X-(A_1)$, los expertos en la técnica reconocerán fácilmente que la mayor parte de los procedimientos de acoplamiento producirán una mezcla de $(A_2-B)1-X-(A_1)$, $(A_2-B)2-X-(A_1)$, y $(A_2-B)3-X-(A_1)$. Puesto que los brazos del dibloque A_2-B y el brazo de bloque A_1 tiene casi la misma longitud en cada una de estas estructuras, todas estas se pueden acomodar en la misma morfología. Así, las mezclas de los números de brazos actuarán también como elastómeros estables con alto contenido de estireno.
- 15
- 20 La co-polimerización en disolución aniónica para formar los copolímeros de bloques de la presente invención se pueden llevar a cabo usando, en gran medida, métodos y materiales conocidos y empleados previamente. En general, la co-polimerización se alcanza de forma aniónica, usando selecciones conocidas de materiales adjuntos, que incluyen iniciadores de la polimerización, disolventes, promotores y modificadores de estructura.
- 25 Un aspecto de la presente invención es controlar la microestructura o el contenido de vinilo del dieno conjugado en el bloque de dieno. La expresión " contenido de vinilo " se refiere al hecho de que un dieno conjugado se polimeriza a través de adición 1,2 (en el caso de butadieno – sería adición 3,4 en el caso de isopreno). Aunque un grupo de "vinilo" puro se forma sólo en el caso de la polimerización por adición 1,2 de 1,3-butadieno, los efectos de la polimerización por adición 3,4 de isopreno (y por adición similar de otros dienos conjugados) sobre las propiedades finales del copolímero de bloques serán similares. El término "vinilo" se refiere a la presencia de un grupo vinilo colgante en la cadena del polímero. Cuando se refiere al uso de butadieno como el dieno conjugado, se prefiere que menos de 15 por ciento en moles de las unidades repetidas tengan la configuración 1,2 de vinilo. De manera alternativa, si se quiere hidrogenar el polímero, se prefiere que aproximadamente 20 a aproximadamente 85 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensadas en el bloque de copolímero tengan la configuración 1,2 de vinilo, como se determinó mediante análisis por NMR de protones.
- 30
- 35 El disolvente usado como vehículo de polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el extremo de cadena aniónico viviente del polímero formador, es fácilmente manipulable en unidades de polimerización comerciales y ofrecen las apropiadas características de solubilidad para el polímero producto. Por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos no-polares, los cuales carecen generalmente de hidrógenos ionizables constituyen unos disolventes particularmente deseables. Se usan con frecuencia alcanos cíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, todos los cuales son relativamente no-polares. Otros disolventes adecuados serán conocidos para los expertos en la técnica y se pueden seleccionar para un desempeño eficaz en un grupo dado de condiciones de procedimiento, siendo la temperatura uno de los principales factores tomados en consideración.
- 40
- 45 Los materiales de partida para preparar los copolímeros de bloques y modificadores ablandantes de la presente invención incluyen los monómeros iniciales. El alquencil areno se puede seleccionar de estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, vinil tolueno, vinilnaftaleno, difenil etileno, y para-butil estireno o mezclas de los mismos. De estos, el estireno es el más preferido y está disponible comercialmente de una variedad de fabricantes y es relativamente económico.
- 50 Los dienos conjugados para usar en la presente memoria 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 estos, el 1,3-butadieno es el más preferido. Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, "butadieno" se refiere específicamente a "1,3-butadieno".
- 55 Otros materiales de partida importantes para las co-polimerizaciones aniónicas incluyen uno o más iniciadores de la polimerización. En la presente invención estos incluyen, por ejemplo, compuestos de alquil litio y otros compuestos de organolitio tales como s-butil-litio, n-butil-litio, t-butil-litio y amil-litio. De los diversos iniciadores de la polimerización, s-butil-litio es preferido. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (que incluye monómero y disolvente) en una cantidad calculada sobre la base de una molécula de iniciador por cadena de polímero deseada. El procedimiento con iniciador de litio es bien conocido y se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.039.593 y Re. 27.145, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia.

Las condiciones de polimerización para preparar los copolímeros nuevos de la presente invención, son típicamente similares a las usadas para las polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente -30°C a aproximadamente 150°C , más preferiblemente de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C , y lo más preferiblemente, en vista de las limitaciones industriales, de aproximadamente 30°C a aproximadamente 90°C . Esta se lleva a cabo en una atmósfera inerte preferiblemente de nitrógeno, y también se puede lograr bajo una presión en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares. Por lo general, esta copolimerización requiere menos de aproximadamente 12 horas, y se puede lograr en un tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, dependiendo de la temperatura, la concentración de los componentes del monómero, el peso molecular del polímero y la cantidad empleada de agente de distribución.

El procedimiento preferido para preparar las composiciones poliméricas de la presente invención, es polimerizar los brazos $A_2\text{-B}$ o $A_2\text{-B}_2$ del copolímero de bloques en un reactor separado de los brazos A_1 o $A_1\text{-B}_1$. Las siguientes alternativas son, por lo tanto, posibles:

a) en un escenario de procedimiento, se podrían usar las siguientes etapas:

15 i. polimerizar un monoalquencil areno en un primer reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonato inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma un bloque de polímero A_2 viviente terminado con un ión litio;

ii. añadir un dieno conjugado al primer reactor y continuar la polimerización del dieno conjugado, mediante lo cual se forma un bloque de polímero $A_2\text{B}$ viviente terminado con un ión litio;

20 iii. polimerizar un monoalquencil areno en un segundo reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonato inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma un bloque de polímero A_1 viviente terminado con un ión litio; y

iv. combinar los contenidos del primer reactor y del segundo reactor, y a continuación añadir un agente de acoplamiento, en donde se forma dicho miktopolímero;

25 en donde la cantidad de bloques $A_2\text{B}$ y bloques A_1 se controla variando las cantidades relativas de dichos bloques y dicho agente de acoplamiento para lograr un valor para τ de 0,7 a 0,95 y un valor para f igual o superior a 0,4.

b) En un segundo escenario, se podría polimerizar un pequeño bloque B_1 adicional, después de la polimerización del bloque de homopolímero de monoalquencil areno A_1 . Esto aumentará la velocidad de acoplamiento.

30 c) De manera alternativa, después de añadir el agente de acoplamiento al bloque A_1 viviente y después del tiempo de reacción, se podrían añadir los brazos $A_2\text{B}$. Esto asegura que cada sitio de acoplamiento tenga por lo menos un bloque A_1 .

35 d) de manera alternativa, después de añadir el agente de acoplamiento al bloque $A_2\text{B}$ viviente y después del tiempo de reacción, se podría añadir el brazo A_1 . Esto asegura que cada sitio de acoplamiento tenga por lo menos un dibloque $A_2\text{B}$.

De manera alternativa, después de la etapa de acoplamiento iv, los miktopolímeros producidos se podrían hidrogenar catalíticamente para saturar los bloques B, B_1 , y B_2 . La hidrogenación se puede llevar a cabo por medio de cualquiera de los varios procedimientos de hidrogenación o de hidrogenación selectiva conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, se ha logrado dicha hidrogenación usando métodos tales como los que se enseñan en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.494.942; 3.634.594; 3.670.054; 3.700.633; y Re. 27.145. La hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales como para que se haya reducido por lo menos aproximadamente 90 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado, y que se haya reducido entre cero y 10 por ciento de los dobles enlaces de areno. Los intervalos preferidos de reducción de los dobles enlaces de dieno conjugado son por lo menos de aproximadamente 95 por ciento, y más preferiblemente se reduce aproximadamente 98 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado. De manera alternativa, es posible hidrogenar el polímero de manera de reducir también la instauración aromática más allá del nivel del 10 por ciento mencionado previamente. En ese caso, los dobles enlaces, tanto del dieno conjugado como del areno, se pueden reducir en 90 por ciento o más.

40 La última etapa, que sigue a toda polimerización o polimerizaciones y, opcionalmente, la hidrogenación, es un tratamiento de acabado para separar los polímeros finales del disolvente. Diversos medios y métodos son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen el uso de vapor de agua para evaporar el disolvente, y coagulación del polímero seguida de filtración. El resultado final es una composición de copolímero de bloques "transparente" útil para una amplia variedad de aplicaciones que plantean un desafío, según las propiedades de la misma.

50 Las composiciones poliméricas de la presente invención, en virtud de su estabilidad y compatibilidad térmica o mecánica mejoradas con los poliestirenos, son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. La siguiente es una lista parcial de los muchos usos o aplicaciones potenciales finales: sobremoldeado, productos de higiene personal,

productos moldeados y extrudidos, películas barrera, empaquetamiento, elementos de cierre tales como corchos sintéticos y tapas de botellas, tuberías, envases que incluyen envases de alimentos y bebidas, aplicaciones en interiores de automóvil, juntas de ventanas, productos espumados, películas elásticas, fibras que incluyen las bicomponente y monofilamento, adhesivos, productos cosméticos y médicos. En combinación con aceites, las composiciones poliméricas de la presente invención se puede fabricar como geles para velas, artículos para el cuidado personal, dispositivos médicos, tales como soportes blandos, almohadillas y apósitos.

Finalmente, las composiciones poliméricas de la presente invención pueden formar compuestos con otros componentes sin afectar de manera adversa las propiedades de los copolímeros. Ejemplos de materiales que se podrían usar como componentes adicionales incluirían, sin limitación, pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, tensioactivos, ceras, promotores de flujo, aceites de proceso tradicionales, disolventes, materiales en partículas, resinas pegajosas, resinas de bloque finales y materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y la manipulación de los gránulos de la composición. Asimismo, las composiciones copoliméricas se pueden formular además con otros polímeros, que incluyen a modo de ilustración y sin limitación, poliolefinas (por ejemplo, poliestireno cristal, homopolímeros y copolímeros de propileno, homopolímeros y copolímeros de etileno y homopolímeros y copolímeros de butileno), polímeros de estireno (por ejemplo, homopolímeros de poliestireno, HIPS, ABS, SAN), termoplásticos de ingeniería, poliuretanos, óxidos de polifenileno, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, polímeros funcionalizados (por ejemplo., PP maleado, S-EB-S maleado), copolímero de bloques estireno dieno (por ejemplo, S-I-S, S-B-S, S-I/B-S), y copolímero de bloques estireno dieno hidrogenado (por ejemplo, S-EB-S, S-EPS, S-EP, S-EB).

Las resinas pegajosas incluyen resinas compatibles de bloque de poliestireno y resinas compatibles de bloque medio. Las resinas compatibles de bloque de poliestireno se pueden seleccionar del grupo que consiste en resina coumarona-indeno, 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). Dichas resinas se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" y "PICCOTEX". Las resinas compatibles con el bloque (medio) hidrogenado se pueden seleccionar del grupo que consiste en resinas de hidrocarburo C_5 compatible, resinas de hidrocarburo C_5 hidrogenadas, resinas C_5 estirenizadas, resinas C_5/C_9 , resinas de terpeno estirenizadas, resinas de hidrocarburo C_9 completamente hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas, ésteres de rosinas, derivados de rosinas y mezclas de los mismos. Estas resinas se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" y "ARKON. La cantidad de resina pegajosa empleada varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso por cien partes en peso de caucho, o copolímero de bloques, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 partes en peso. También, se puede usar, tanto una resina compatible de bloque de poliestireno como una resina compatible de bloque medio.

Las ceras útiles pueden incluir las ceras de petróleo, tanto las parafinas como las microcristalinas, tales como ceras SHELLWAX y SHELLMAX de Shell, ceras sintéticas, polietileno y polipropileno de bajo peso molecular y ceras producidas de manera natural.

Ejemplos de ceras que se pueden tratar según la invención, son ceras parafínicas y mezclas de ceras parafínicas, preferiblemente ceras SPO, LMO, MMO y BSO.

El procedimiento se puede aplicar igualmente a las ceras sintéticas, tales como las ceras Fischer-Tropsch (FT). Dichas ceras FT son ceras hidrocarbonadas que se producen por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador.

Las ceras adecuadas son mayormente polietilenos de bajo peso molecular. Las calidades adecuadas son, por ejemplo, suministradas por Allied con los nombres comerciales AC, por Quantum Chemical con el nombre comercial Petrothene y por Eastman Chemical Products con el nombre comercial Epolene.

Las mezclas poliméricas de la presente invención se pueden componer además con otros polímeros, aceites, cargas, refuerzos, antioxidantes, estabilizantes, retardantes de llama, agentes antibloqueo, lubricantes y otros ingredientes de compuestos de caucho y plástico, sin apartarse del alcance de esta invención. Las mezclas con 60% en peso o más de poliestireno son de particular interés debido a que son transparentes y resistentes en comparación con mezclas de polímero de bloque/poliestireno tradicionales.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ser tan sólo ilustrativos, y no pretenden ser, ni deberían interpretarse de ninguna manera como limitativos del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo describe el procedimiento general para la síntesis del copolímero de bloques $(A_2-B_2)_n-X-(A_1)$ descrito previamente.

5 Se cargó una cantidad apropiada de ciclohexano (purificado con alúmina Alcoa) en un recipiente de reactor de acero inoxidable de 10 L (1) y se calentó a 50°C. Se cargó una cantidad calculada de *sec*-butil litio, seguido inmediatamente de una cantidad de estireno purificado y separado. Tras un tiempo de reacción, se dosificó una segunda carga calculada de estireno para obtener un peso molecular de bloque A₁ diana predeterminado. Después de la polimerización del estireno, se añadió un equivalente en moles a poliestireno-litio de tetrametoxisilano.

10 Se cargó un segundo recipiente de reactor de acero inoxidable (2,3 L) con una cantidad apropiada de ciclohexano (purificado con alúmina Alcoa) y se calentó a 50°C, se cargó una cantidad calculada de *sec*-butil litio que era el doble de la cantidad usada para hacer el bloque de estireno en el reactor 1, seguido inmediatamente de una cantidad de estireno purificado y separado. Tras un tiempo de reacción, se dosificó una segunda carga de estireno para obtener un peso molecular de bloque A₂ diana predeterminado. Después de la polimerización del estireno, se añadió una cantidad calculada de dieno purificado al reactor a 70°C. Después de la polimerización del butadieno para formar el dibloque A₂B, se añadió la mezcla de reacción del reactor 1 a la del reactor 2 y se dejó reaccionar durante por lo menos 10 minutos, antes de muestrear el cemento polimérico.

15 Se tomaron las muestras con el fin de determinar las propiedades de tracción, histéresis cíclica a una extensión de 100%, e histéresis cíclica a una extensión de 300%, y el peso molecular de A₁, A₂, y B.

Los resultados de los ensayos se recogen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Resultados del Ejemplo 1	
	polímero
Resistencia la tracción, bares (psi)	220 (3.188)
Alargamiento, %	817
Módulo 100%, bares (psi)	24 (351)
Módulo 300%, bares (psi)	50 (730)
Módulo 500%, bares (psi)	94 (1.369)
Tracción a una extensión de 100%, bares (psi)	21 (301)
Energía recuperable tras 1 ciclo, %	79
Histéresis ajustada @ 1 ciclo, %	6
Tensión @ 50% Ext. 2ª sin carga, bares (psi)	13 (184)
Tensión a una extensión de 300%, bares (psi)	33 (472)
Energía recuperable tras 1 ciclo, %	73
Histéresis ajustada @ 1 ciclo, %	14
Tensión @ 50% Ext. 2ª sin carga, bares (psi)	8 (122)
Peso molecular de A ₁	45.550 g/mol
Peso molecular de A ₂	10.200 g/mol
Peso molecular de B	52.300 g/mol
$\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$	$45.550/(45.500 + 10.200) = 0,818$

Ejemplos proféticos

Ejemplo 2

20 El siguiente ejemplo describe el copolímero de bloques (A₂-B)₂-X-(A₁) descrito previamente.

En la Tabla 2, se enumeran las dianas de una composición de copolímero de bloques profética obtenidas mediante el método del Ejemplo 1.

Tabla 2

	Polímero diana
Peso molecular del poliestireno A ₁	47.000 g/mole
Agente de acoplamiento	Tetrametoxisilano
Peso molecular del poliestireno A ₂	10.000 g/mol
Peso molecular de A ₂ B	60.000 g/mol
Contenido de poliestireno CPE (% en peso)	40%
$\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$	$47.000/(47.000 + 10.000) = 0,825$

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo describe el procedimiento general para la síntesis del copolímero de bloques (A₂-B₂)₂-X-(B₁A₁) descrito previamente.

- 5 Se cargó una cantidad apropiada de ciclohexano (purificado con alúmina Alcoa) en un recipiente de reactor de acero inoxidable de 10 L (1) y se calentó a 50°C. Se cargó una cantidad calculada de *sec*-butil litio, seguido inmediatamente de una cantidad de estireno purificado y separado. Tras un tiempo de reacción, se dosificó una segunda carga calculada de estireno para obtener un peso molecular de bloque A₁ diana predeterminado. Después de la polimerización del estireno, se añadió una pequeña cantidad de butadieno purificado al reactor, con el fin de
- 10 añadir un pequeño bloque B₁ de aproximadamente 500 g/mol y formar los dibloques A₁B₁. Subsiguientemente a la adición de butadieno, se añadió en el reactor un equivalente en moles a poliestireno-litio de tetrametoxisilano.

- Se cargó un segundo recipiente de reactor de acero inoxidable con una cantidad apropiada de ciclohexano (purificado con alúmina Alcoa) y se calentó a 50°C. Se cargó una cantidad calculada de *sec*-butil litio (el doble de la cantidad usada para hacer los dibloques A₁B₁ de estireno en el reactor 1), seguido inmediatamente de una cantidad
- 15 de estireno purificado y separado. Tras un tiempo de reacción, se dosificó una segunda carga de estireno para obtener un peso molecular de bloque A₂ diana predeterminado. Después de la polimerización del estireno, se añadió una cantidad calculada de dieno purificado al reactor a 70°C. Después de la polimerización del butadieno para formar el dibloque A₂B₂, se añadió la mezcla de reacción del reactor 1 a la del reactor 2 y se dejó reaccionar durante por lo menos 10 minutos, antes de muestrear el cemento polimérico.

- 20 B₁ fue sólo suficiente para terminar el polímero de bloques de poliestireno (aproximadamente 500 g/mol) de butadieno.

Los contenidos del reactor 1 y del reactor 2 se combinaron y acoplaron con tetrametoxisilano.

Tabla 3

	Polímero diana
Peso molecular del poliestireno A ₁	47.000 g/mol
Agente de acoplamiento	Tetrametoxisilano
Peso molecular del poliestireno A ₂	10.000 g/mol
Peso molecular de A ₂ B	60.000 g/mol
Contenido de poliestireno CPE (% en peso)	aproximadamente 40%
$\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$	$47.000/(47.000 + 10.000) = 0,825$
Peso molecular del polibutadieno B ₂	aproximadamente 500 g/mole

Ejemplo comparativo

- 25 Ejemplo 4

- El Ejemplo comparativo 4 consiste en un copolímero de bloques SBS que tiene un contenido de poliestireno del 40% en peso. Los copolímeros tribloque estireno-butadieno-estireno se pueden producir mediante síntesis aniónica, en donde el monómero de estireno se añade a un iniciador de litio produciendo poliestireno. Hacia el final de la polimerización del poliestireno, se añade el monómero de butadieno. Después de que el butadieno se haya
- 30 polimerizado casi completamente, se añade más monómero de estireno formando así el tribloque SBS. Las cantidades de estireno y butadieno y los tiempos de reactor se pueden variar, con el fin de hacer que los

copolímeros de bloques tengan desde una pequeña cantidad (10 por ciento en peso) de estireno hasta una gran cantidad de poliestireno (hasta aproximadamente 40% en peso). De manera similar, el tribloque SBS puede contener una pequeña cantidad de butadieno o una gran cantidad.

5 Los copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno también se pueden fabricar por acoplamiento. Dichos polímeros se pueden producir por síntesis aniónica, en donde el monómero de estireno se añade a un iniciador de litio produciendo poliestireno. Hacia el final de la polimerización del poliestireno, se añade el monómero de butadieno. Después de que el butadieno se haya polimerizado casi completamente, se añade un agente de acoplamiento para producir un copolímero de bloques (S-B)_n. Cuando n es igual a 2, el resultado es el tribloque SBS, en donde dos dibloques SB se acoplan entre sí por medio de sus bloques de butadieno. El tribloque SBS acoplado es comercializado con el nombre comercial Kraton® D1101 ó 1102. Es más fácil controlar con precisión el tamaño molecular de cada bloque y a una mayor velocidad de producción con SBS acoplado, si se compara con SBS lineal producido de forma secuencial.

15 La Figura 3, muestra los resultados de ensayos mecánicos para los copolímeros de bloques SIS, SBS, y SEBS que contienen diversos porcentajes de poliestireno. Mientras que el menor porcentaje de copolímero de bloques de poliestireno indica una naturaleza muy elástica como lo indica los altos porcentajes de alargamiento, el alto contenido de copolímero de bloques de poliestireno ilustra una naturaleza muy plástica. Específicamente, el SBS que tiene 40% de poliestireno exhibe una tensión a la fluencia tras el alargamiento a la tracción que indica la naturaleza plástica de este ejemplo comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica elastomérica que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$ o $A_2-B_2)_n-X-(B_1-A_1)$, en donde
- 5 a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquencil areno B, B_1 y B_2 son bloques poliméricos de uno o más dienos conjugados o bloques poliméricos hidrogenados de uno o más dienos conjugados;
- b. n es un número entero de 2 a 30; y
- c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;
- y en donde:
- 10 i. τ es un parámetro de asimetría de monoalquencil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquencil areno A_2 ;
- ii. f es la fracción en volumen de monoalquencil areno en dicho miktopolímero;
- iii. τ tiene un valor de 0,7 a 0,95;
- iv. f tiene un valor igual o superior a 0,4;
- 15 v. el bloque A_1 tiene un peso molecular pico entre 10.000 y 300.000, y la relación del peso molecular pico de A_1 a A_2 es igual o superior a 2; y
- vi. B_2 tiene un peso molecular pico entre 20.000 y 150.000 y B_1 tiene un peso molecular pico entre 200 y 5.000.
2. La composición según la reivindicación 1, que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde dicho monoalquencil areno para los bloques A_1 y A_2 es estireno y dicho dieno conjugado para el bloque B se selecciona del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.
- 20 3. La composición según la reivindicación 1, que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde por lo menos 90% de los enlaces insaturados en los bloques B del polímero son hidrogenados y el dieno conjugado es 1,3-butadieno, y en donde de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensadas en el bloque B tienen una configuración 1,2.
- 25 4. La composición según la reivindicación 1, que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde dicho bloque A_1 tiene un peso molecular entre 10.000 y 300.000, dicho bloque A_2 tiene un peso molecular entre 5.000 y 30.000, y dicho bloque B tiene un peso molecular entre 10.000 y 150.000.
5. La composición según la reivindicación 1, que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B_2)_n-X-(B_1-A_1)$, en donde dicho monoalquencil areno para los bloques A_1 y A_2 es estireno y dicho dieno conjugado para el bloque B_2 se selecciona del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos y el dieno conjugado para el bloque B_1 es 1,3-butadieno.
- 30 6. La composición según la reivindicación 1, que comprende miktopolímeros de la estructura $(A_2-B)_n-X-(B_1-A_1)$, en donde dicho bloque A_1 tiene un peso molecular entre 10.000 y 300.000, dicho bloque A_2 tiene un peso molecular entre 5.000 y 30.000, y dicho bloque B_2 tiene un peso molecular entre 20.000 y 100.000 y dicho bloque B_1 tiene un peso molecular entre 200 y 3.000.
- 35 7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el contenido de monoalquencil areno varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso para el copolímero de bloques.
8. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde n es un número entero de 4 a 10.
9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en cargas, refuerzos, aceites extensores de polímero, agentes de pegajosidad, resinas, lubricantes, estabilizantes, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloque estireno/dieno y poliolefinas.
- 40 10. Un procedimiento para preparar un miktopolímero de la estructura $(A_2-B)_n-X-(A_1)$, en donde
- 45 a. A_1 y A_2 son cada uno un bloque polimérico de un monoalquencil areno y B es un bloque polimérico de uno o más dienos conjugados o un bloque polimérico hidrogenado de uno o más dienos conjugados;
- b. n es un número entero de 2 a 30;
- c. X es el residuo de un agente de acoplamiento;

d. τ es un parámetro de asimetría de monoalquenoil areno asociado con los bloques A_1 y A_2 según la fórmula $\tau = NA_1/(NA_1+NA_2)$ en donde NA_1 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquenoil areno A_1 y NA_2 es el número de unidades monoméricas en el bloque de monoalquenoil areno A_2 ;

e. f es la fracción en volumen de monoalquenoil areno en dicho miktopolímero;

5 comprendiendo dicho procedimiento:

i. polimerizar un monoalquenoil areno en un primer reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_2 terminado con un ión litio;

ii. añadir un dieno conjugado en el primer reactor y se continúa la polimerización del dieno conjugado, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_2B terminado con un ión litio;

10 iii. polimerizar un monoalquenoil areno en un segundo reactor en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte y un iniciador de organolitio, mediante lo cual se forma el bloque de polímero viviente A_1 terminado con un ión litio; y

iv. combinar los contenidos del primer reactor y del segundo reactor, y a continuación añadir un agente de acoplamiento, en donde se forma dicho miktopolímero;

15 en donde los pesos moleculares de los bloques A_1 y A_2 y la cantidad de bloques A_2B y bloques A_1 se controlan variando las cantidades relativas de dichos bloques y dicho agente de acoplamiento para lograr un valor para τ de 0,7 a 0,95 y un valor para f igual o superior a 0,4.

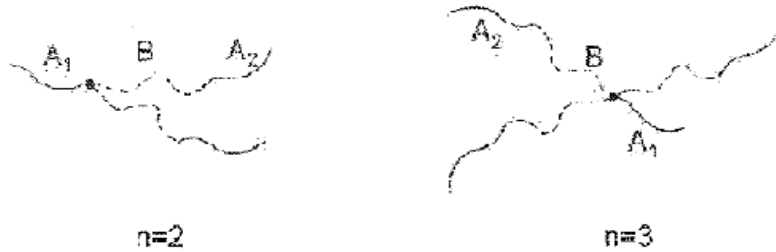
20 **11.** El procedimiento según la reivindicación 10, en donde dicho monoalquenoil areno para los bloques A_1 y A_2 es estireno y dicho dieno conjugado para el bloque B se selecciona del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en donde la composición es hidrogenada catalíticamente y se ha reducido por lo menos aproximadamente 90 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado y se ha reducido entre 0 y aproximadamente 10 por ciento de los dobles enlaces de areno.

25 **13.** Un procedimiento para preparar un artículo en donde el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, comprende una etapa adicional en donde se forma un artículo en una etapa de procedimiento seleccionada del grupo que consiste en moldeo por inyección, sobremoldeo, moldeo por inmersión, extrusión, rotación, moldeo por embarrado, hilado de fibra, conformación de películas o espumación.

Arquitectura nueva: $A_1-(B-A_2)_n$

Diversos números de brazos y relación de longitud de bloques A_1 / A_2



Parámetros de diseño:

f = fracción en volúmen total de segmentos A_1 y A_2

$$z = \frac{NA_1}{NA_1 + NA_2}$$

$\tau = 0$: $(AB)_n$ AB Radiales
 $\tau = 1$: AB_n Miktobrazo

FIG. 1

Diagrama de fases

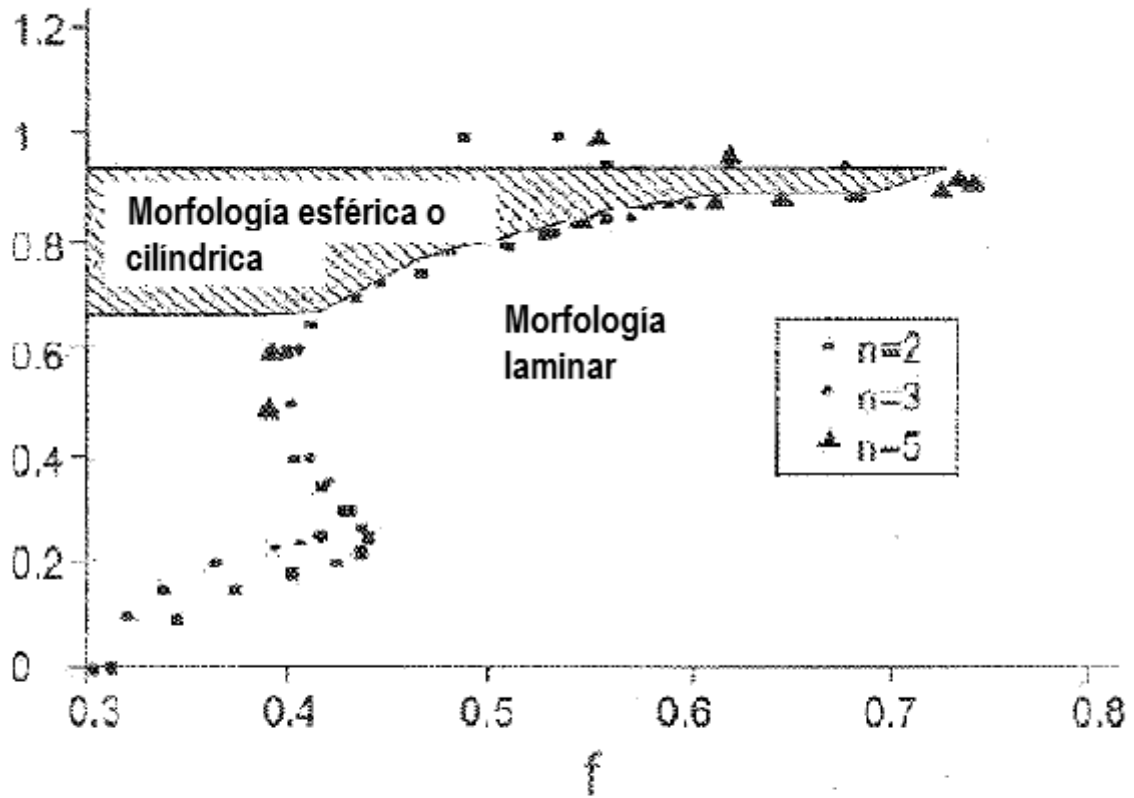
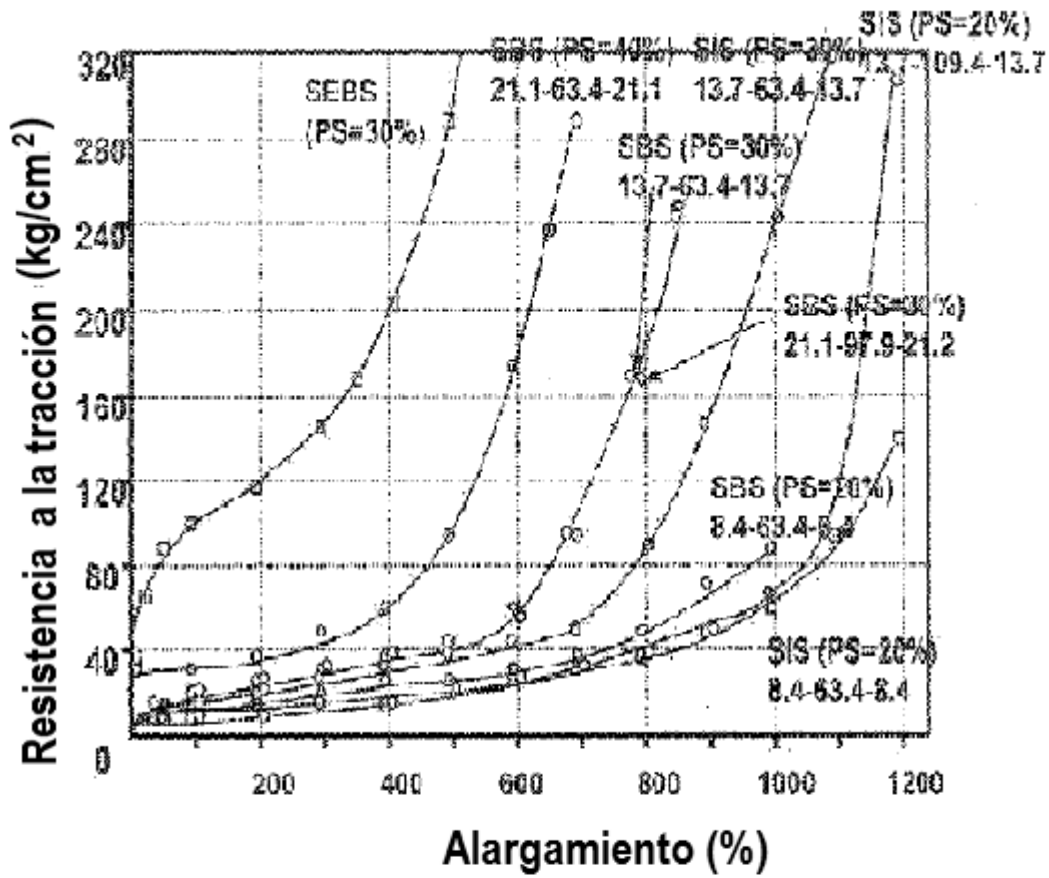


FIG. 2



* La resistencia a la tracción de SBS es altamente dependiente del contenido de PS

FIG. 3