

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 890**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**C09J 153/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2008 E 08853678 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2220136**

54 Título: **Copolímeros de múltiples bloques radiales**

30 Prioridad:

**28.11.2007 US 990705 P**

**25.11.2008 US 313844**

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

**16.09.2014**

73 Titular/es:

**DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A. DE C.V. (100.0%)**  
**Carretera Tampico-Mante Km 28.5**  
**89600 Altamira, Tamaulipas, MX**

72 Inventor/es:

**ROJAS GARCÍA, JOSÉ MANUEL;**  
**GUTIÉRREZ CRUZ, GERARDO y**  
**HERNÁNDEZ BELTRÁN, NORMA ALICIA**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ PRIETO, Ángel**

ES 2 494 890 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de múltiples bloques radiales

### 5 Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

10 La presente invención pertenece a un proceso para hacer copolímeros de múltiples bloques radiales de monómeros de dieno vinil aromáticos y conjugados, y más particularmente, al acoplamiento de los copolímeros de bloques juntos, para formar copolímeros de múltiples bloques.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

15 La técnica de polimerización aniónica para producir copolímeros de bloques es un proceso bien conocido en el estado de la técnica, y es una de las técnicas más versátiles para la preparación de copolímeros de bloques muy bien definidos, con distribuciones de peso molecular estrechas y con arquitecturas y composiciones bien definidas. Una ventaja interesante de la técnica de polimerización aniónica es la naturaleza viviente de las cadenas poliméricas después de consumir el monómero agregado. Esta ventaja permite preparar copolímeros de bloques perfectamente  
20 secuenciales, que retienen la naturaleza viviente al final de la cadena polimérica. El polímero de bloques viviente puede terminarse mediante la adición de un compuesto electrofílico o un compuesto donador de protones tal como dióxido de carbono, oxígeno, agua, alcoholes, mercaptanos y aminas primarias y secundarias como se describe en la Patente de EE.UU. No. 2,975,160. Sin embargo, otros tipos de agentes de terminación son agentes de acoplamiento para formar copolímeros acoplados, que tienen al menos dos ramificaciones, en las cuales condensan  
25 dos o más copolímeros de bloques vivientes en su molécula. Por ejemplo, si dos polímeros de bloques lineales vivientes se condensan en un agente de acoplamiento, el copolímero es un copolímero de tribloques lineal, y si el copolímero de bloques final tiene más de cinco brazos o ramificaciones, se llama un copolímero de bloques radial.

30 Los copolímeros de bloques radiales tienen muchas ventajas sobre otros tipos de copolímeros en algunas aplicaciones específicas, tales como adhesivos sensibles a la presión (PSA), plásticos de ingeniería y asfaltos modificados con polímero (PMA). En los adhesivos sensibles a la presión, el uso de un copolímero de bloques radial puede incrementar de manera significativa las propiedades mecánicas y adhesivas del PSA. Se permiten ventajas similares si el copolímero de bloques radial se utiliza para modificar asfalto, debido a que las propiedades mecánicas y reológicas del asfalto se mejoran, y también la susceptibilidad a la temperatura de los PMA se reduce. El  
35 copolímero de bloques radial puede utilizarse como un modificador para plásticos de ingeniería para mejorar las propiedades mecánicas de los plásticos, tales como la resistencia al impacto y la resistencia a la tensión. Sin embargo, si se utilizan los copolímeros de bloques radiales, se ha observado un gran incremento en la viscosidad del compuesto (es decir, PSA o PMA) en el pasado, debido al efecto del número de brazos, especialmente si es mayor que cinco brazos. Por lo tanto, la viscosidad es una variable clave para los procesos en donde se utilizan los  
40 copolímeros de bloques radiales para preparar adhesivos, asfaltos modificados con polímero y compuestos de plástico de ingeniería.

45 Bening et al., en la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, describe que al controlar el número de brazos entre 2 y 4 y disminuyendo el número de brazos mayores que 5 utilizando un compuesto de alquilo metálico, la viscosidad de los copolímeros de bloques radiales puede mantenerse en un intervalo aceptable. Sin embargo, el desempeño resultante del PSA, PMA y los plásticos de ingeniería no es suficientemente bueno para ciertas aplicaciones.

50 La eficiencia del acoplamiento depende del tipo y cantidad del agente de acoplamiento, el medio de reacción (tipo de solvente), carbanión terminal reactivo y la temperatura. Si el agente de acoplamiento se agrega a una temperatura elevada, las reacciones de terminación compiten con las reacciones de acoplamiento, y por lo tanto, la eficiencia del acoplamiento para un cierto agente de acoplamiento también disminuye. Ambrose et al., en la Patente de EE.UU. No. 4,075,186, describen que los poliácridatos sustituidos pueden utilizarse como un agente de injerto para producir copolímeros de injerto de polibutadieno y poliácridatos sustituidos con una eficiencia del acoplamiento de alrededor de 30-65%. Mancinelli en la Patente de EE.UU. No. 4,503,188, describe que un agente de acoplamiento con  
55 múltiples ésteres puede producir copolímeros de bloques en estrella que tienen una eficiencia del acoplamiento de aproximadamente 65%, de acuerdo con los ejemplos en la presente. DuBois et al., en la Patente de EE.UU. No. 5,397,841, describen que los metacrilatos de alquilo pueden utilizarse como agentes de acoplamiento en la polimerización aniónica para producir polímeros injertados, pero la eficiencia del acoplamiento es de alrededor de 80-90% para el poliestireno, alrededor de 50-60% para el poliisopreno y los copolímeros de isopreno-estireno, y alrededor de 45% para los copolímeros de estireno-butadieno. Deeter et al., en la Publicación de la Solicitud de  
60 Patente de EE.UU. No. 2005/0027071 A1, que se publicó en febrero 3 del 2005, describe en sus ejemplos que la eficiencia del acoplamiento no es más del 60%, debido a la competencia entre las reacciones de terminación y de acoplamiento, cuando se utilizan poliésteres, poliácridatos, polimetacrilatos o policetonas como los agentes de

acoplamiento de los copolímeros de estireno-butadieno en un proceso de polimerización aniónica en solución. La Patente de EE.UU. No. 5,948,527 describe composiciones adhesivas basadas en copolímeros de bloque radiales y procesos que comprenden iniciadores basados en litio y agentes de acoplamiento, tales como compuestos basados en silano multifuncionales.

5 Los compuestos de alquilo metálicos pueden utilizarse en el proceso de polimerización aniónica para varias aplicaciones diferentes. Por ejemplo, Schade et al., en las Patentes de EE.UU. Nos. 6,300,441, 6,350,834 y 6,444,767; y Knoll et al., en la Patente de EE.UU. No. 6,353,056, describen nuevas composiciones iniciadoras utilizando compuestos de alquilo metálico como agentes retardantes de la polimerización aniónica para producir  
10 polímeros aniónicos. Willis et al., Patente de EE.UU. No. 6,391,981, describieron que los compuestos de alquilo metálico se utilizan para disminuir la viscosidad del cemento polimérico. Desbois et al., en la Patente de EE.UU. No. 6,686,423, describen que las mezclas de compuestos de alquilo metálico son mejores agentes retardantes de la polimerización que un solo compuesto de alquilo metálico. Bening et al., en la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, describen que los compuestos de alquilo metálicos incrementan la eficiencia del acoplamiento cuando algún  
15 compuesto de diéster se utiliza como un agente de acoplamiento. Halasa et al., en la Patente de EE.UU. No. 7,189,792, describen que los compuestos de organoaluminio pueden utilizarse como parte de un nuevo sistema catalítico para producir 1,4-trans polibutadienos superiores; y Willis en la Patente de EE.UU. No. 7,125,940, describe que los compuestos de alquilo metálicos pueden utilizarse para controlar la microestructura de la parte de polidieno de los copolímeros de bloques. EP 0 234 512 describe un proceso para hacer copolímeros de múltiples bloques radiales usando catalizador compuesto que comprende un compuesto organo-litio y un compuesto organo-aluminio.

Los compuestos de poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y policetonas cuando se utilizando como agentes de acoplamiento, producen amarillamiento en el cemento polimérico y en el producto granulado poroso. El amarillamiento es una característica indeseable en muchas aplicaciones, tales como los adhesivos sensibles a la  
25 presión.

### Sumario de la invención

La presente invención se relaciona con una técnica para producir copolímeros de múltiples bloques radiales libres de gel, sin amarillamiento en el cemento del copolímero de múltiples bloques radial (el cemento en esta invención es un copolímero de múltiples bloques radial en solución después de hacer reaccionar los monómeros), y en un producto granulado poroso, y también muestran buen control de la viscosidad cuando el copolímero de múltiples bloques radial se utiliza en formulaciones de adhesivo, composición de plásticos de ingeniería y composiciones de asfalto modificado con polímero. La presente invención también se relaciona con un proceso para producir copolímeros de  
30 múltiples bloques radiales, en los cuales una porción sustancial tiene al menos cinco brazos, utilizando la polimerización aniónica, en donde el control de la viscosidad se alcanza por el equilibrio del monómero de estireno y otro tipo de monómero de monovinilareno, y mediante la relación del compuesto de alquilo metálico al litio activado molar que se utiliza. De manera más específica, se relaciona con un proceso para preparar copolímeros de múltiples bloques radiales, en donde un agente de acoplamiento se selecciona de compuestos de poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y policetonas. Más particularmente, se relaciona con un proceso en donde al menos un compuesto de alquil aluminio se utiliza para preparar los copolímeros de múltiples bloques radiales como un agente antiamarillamiento y como un promotor del acoplamiento para el cemento del copolímero de múltiples bloques radial y el producto granulado poroso. La presente invención se relaciona además con algunas aplicaciones específicas, que muestran buen control de la viscosidad, incluyendo de manera no exclusiva, adhesivos sensibles a la  
35 la presión, plásticos de ingeniería y asfaltos modificados con polímero.

La presente invención proporciona en una modalidad, el siguiente proceso para hacer un copolímero de múltiples bloques radial:

50 (a) polimerización de manera aniónica del monómero de estireno A<sub>1</sub>, al menos un monómero de monovinilareno A<sub>2</sub> diferente a estireno y al menos un monómero de un dieno conjugado B<sub>1</sub> utilizando uno o más compuestos organo-litio como iniciador para formar cadenas del copolímero de bloques;

55 (b) agregar uno o más compuestos de alquil aluminio como promotor(es) de acoplamiento después de iniciar la polimerización aniónica en el paso (a), en donde la relación molar del promotor(es) de acoplamiento a el/los iniciador(es) es mayor que aproximadamente 2.0; y

60 (c) agregar un agente de acoplamiento que tiene más de dos grupos funcionales para formar un copolímero de múltiples bloques radial, en donde el copolímero de múltiples bloques radial comprende un residuo Z derivado del agente de acoplamiento y las cadenas del copolímero de bloques del paso (a) acopladas al residuo Z. En una modalidad, el por ciento en peso del copolímero de múltiples bloques radial que tiene al menos cinco cadenas del copolímero de bloques unidas al residuo Z, es de al menos 40. El copolímero de múltiples bloques radial no tiene un tinte amarillo, y la eficiencia del acoplamiento es de manera preferida de al menos 70 por ciento.

En una modalidad, el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura  $(B_1A_1A_2)_nZ$  y/o  $(A_1A_2B_1)_nZ$ , en donde  $n$  es el número de cadenas del copolímero de bloques acopladas al residuo  $Z$  del agente de acoplamiento, y en donde la relación molar del compuesto de alquilo metálico a litio es de manera preferida de 3.0. En otra modalidad, el proceso incluye además polimerizar de manera aniónica un monómero de dieno conjugado  $B_2$  con las cadenas del copolímero de bloques del paso (a) después de que el compuesto de litio se agregue, y antes de que el agente promotor de acoplamiento se agregue. De manera preferida, los brazos se forman con la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)$ , en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , y en donde  $n$  es el número de brazos acoplados al residuo  $Z$  del agente de acoplamiento.

El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$  tiene un peso molecular promedio en número de 5,000 a 500,000 g/mol. El bloque  $B_2$  tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5,000 g/mol. El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$  comprende al menos de 10% en peso a 90% en peso del monómero de monovinilareno  $(A_1+A_2)$ , y al menos de 90% en peso a 10% en peso del monómero de dieno conjugado  $(B_1+B_2)$ . El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$  está compuesto de 8% en peso a 60% en peso de unidades de vinilo en los bloques de polidieno  $(B_1+B_2)$ .

El promotor de acoplamiento es al menos un compuesto de alquil aluminio, y de manera preferida, trietilaluminio. Para el promotor del acoplamiento, la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$ , varía de 1.6:1 a 5:1, de manera preferida, de 2:1 a 4:1, y es de manera más preferida de 3:1.

En otra modalidad, la presente invención proporciona el siguiente proceso para producir un copolímero de múltiples bloques radial:

(a) polimerizar de manera aniónica el monómero de estireno  $A_1$  y al menos otro tipo de monómero de monovinilareno  $A_2$  con uno o más compuestos basados en organo-litio como iniciador, en donde se forma un bloque  $A_1A_2$ ;

(b) polimerizar de manera aniónica al menos un monómero de dieno conjugado para formar un bloque  $B$ , en donde una cadena polimérica que tiene la estructura  $A_1A_2B$  y/o  $BA_1A_2$  se forma, que tiene un carbanión de polidienil litio al final de la cadena polimérica;

(c) agregar uno o más compuestos alquil aluminio como promotor(es) de acoplamiento, después de la polimerización en el paso (b), en donde la relación molar del promotor(es) de acoplamiento a iniciador(es) es mayor que 2.0; y

(d) agregar un agente de acoplamiento, en donde se forma un copolímero de múltiples bloques radial que tiene la estructura  $(A_1A_2B)_nZ$  y/o  $(A_2A_1B)_nZ$ , en donde  $Z$  es un residuo del agente de acoplamiento, y en donde el por ciento en peso de  $n=5+$  es mayor que 40. De manera preferida, la cantidad del monómero de monovinilareno  $A_2$  es de 0.5% en peso a 80% en peso de la cantidad total de  $A_1A_2$ .

La presente invención utiliza compuestos de alquil aluminio para evitar el amarillamiento en el cemento del copolímero de múltiples bloques radial y el producto granulado poroso, y tiene un promotor del acoplamiento para mejorar la eficiencia del acoplamiento, mientras que mantiene también el control del número de brazos de los copolímeros de bloques vivientes condensados en el agente de acoplamiento. Los promotores de acoplamiento de la presente invención son compuestos de alquil aluminio. La eficiencia del acoplamiento es el porcentaje de copolímeros de bloques vivientes lineales condensados para formar el copolímero de bloques radial. Los agentes de acoplamiento de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste de compuestos de poliésteres, poliácridatos, polimetacrilatos, policetonas.

Los copolímeros de múltiples bloques radiales que tienen la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  de la presente invención pueden utilizarse como: (1) una base para adhesivos sensibles a la presión que tienen excelentes propiedades mecánicas y adhesivas y baja viscosidad; (2) un modificador de asfalto para preparar un asfalto modificado con polímero para aplicaciones de caminos y de colocación de techos con propiedades mecánicas y reológicas mejoradas y buen control en la viscosidad; y (3) como un agente de modificación para mejorar las propiedades mecánicas de los plásticos de ingeniería.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención se relaciona con un copolímero de múltiples bloques radial aniónico novedoso  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , en donde  $A_1$  es un bloque de poliestireno,  $A_2$  es un bloque de un monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, y  $B_1$  y  $B_2$  son bloques de monómeros de dieno conjugados iguales o diferentes,  $n$  es el número de brazos y  $Z$  es un residuo de un agente de acoplamiento seleccionado de compuestos de poliésteres,

poliacrilatos, polimetacrilatos y policetonas. La característica principal del copolímero de múltiples bloques radial novedoso  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  es su arquitectura molecular bien definida, que ofrece una composición específica para controlar la viscosidad sin amarillamiento, para aplicaciones de adhesivos sensibles a la presión, formulaciones de asfalto y plásticos de ingeniería.

5

El bloque  $A_1$  en el copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  de la presente invención es poliestireno, mientras que el bloque  $A_2$  comprende al menos un monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, incluyendo alfa-metil estireno, o-metil estireno, m-metil estireno, p-metil estireno, o-ter-butyl estireno, m-ter-butyl estireno, p-ter-butyl estireno o mezclas de los mismos. De manera preferida, el bloque  $A_2$  se hace de p-metil estireno o p-ter-butyl estireno, o mezclas de los mismos. El peso molecular promedio en número del bloque  $A_1A_2$  para lograr buenas propiedades de la aplicación descrita en esta invención, es de 3,000 a 100,000, de manera preferida de 4,000 a 40,000, en donde la cantidad del bloque  $A_2$  es de 0.5% en peso a 80% en peso, de manera preferida de 1% en peso a 50% en peso, y de manera más preferida de 2% en peso a 30% en peso de la cantidad total de los monómeros para formar el bloque  $A_1A_2$ .

10

15

En la presente invención, los bloques  $B_1$  y  $B_2$  tienen la misma composición o una composición diferente, y comprenden al menos un monómero de dieno conjugado, incluyendo 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, metilpentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y son de manera preferida 1,3-butadieno e isopreno.

20

El peso molecular promedio en número del copolímero de bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$  para lograr buenas propiedades de las aplicaciones descritas en esta invención, es de 5,000 a 600,000, de manera preferida de 15,000 a 400,000, y de manera más preferida de 30,000 a 100,000. El copolímero de múltiples bloques radial novedoso  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  tiene una relación de  $(A_1+A_2)/(B_1+B_2)$  de 10/90 en peso/peso a 50/50 en peso/peso, de manera más preferida, de 20/80 a 35/65, en donde  $B_1$  es de 0% en peso a 99% en peso de la cantidad total de los monómeros de dieno conjugado para formar los bloques  $(B_1+B_2)$ , y  $B_2$  es de 1% en peso a 100% en peso de la cantidad total para formar los bloques  $(B_1+B_2)$  para lograr un excelente desempeño en las aplicaciones de formulaciones adhesivas, modificación de asfalto y plásticos de ingeniería.

25

30

La técnica de polimerización aniónica para producir copolímeros de bloques es un proceso bien conocido en el estado de la técnica, como se describe en *Anionic Polymerization – Principles and Practical Applications*, por H. L. Hsieh y R. P. Quirk, que se publicó por Marcel Dekker en 1996. La polimerización aniónica es una de las técnicas más versátiles para la preparación de copolímeros de bloques muy bien definidos con distribuciones de peso molecular estrechas, y con arquitecturas y composiciones bien definidas. Una ventaja interesante de la técnica de polimerización aniónica es que la naturaleza viviente restante de la cadena polimérica termina después de que el monómero agregado se consume. Esta ventaja permite la preparación de copolímeros de bloques secuencialmente perfectos.

35

Los procesos industriales para preparar los copolímeros de bloques aniónicos son iniciados utilizados iniciadores comerciales basados en compuestos de organolitio, de manera preferida, compuestos de alquil litio, tales como metil litio, etil litio, t-butyl litio, n-butyl litio, sec-butyl litio, y de manera más preferida sec-butyl litio y n-butyl litio. En un proceso en solución para la polimerización aniónica, los solventes de hidrocarburo se utilizan típicamente para preparar los copolímeros de bloques. Los ejemplos de los solventes adecuados incluyen de manera no exclusiva, pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, tolueno, xileno y tetrahidrofurano, y de manera preferida, se utiliza ciclohexano.

40

45

La presente invención proporciona un copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  con buen control del contenido de vinilo del dieno conjugado en los bloques B. En esta invención, el término vinilo se refiere a un grupo vinilo pendiente en los bloques B. Los compuestos de amina terciaria y los compuestos de éter son muy útiles para modificar la microestructura de los polidienos preparados mediante polimerización aniónica. Algunos ejemplos de aminas terciarias son trimetil amina, trietil amina, tributyl amina, N,N-dimetil anilina, N-etil piperidina, N-metil pirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletilen diamina, N,N,N',N'-tetraetiletilen diamina. Algunos ejemplos de compuestos de éter son éter dimetilico, éter dietílico, éter difenílico y ésteres cíclicos. De manera preferida, en esta invención se utiliza la N,N,N',N'-tetrametiletilen diamina. En la presente invención, el copolímero lineal  $(B_1A_1A_2B_2)$  incluye de 8% en peso a 60% en peso de unidades de vinilo en los bloques  $(B_1+B_2)$  para lograr un desempeño excelente del copolímero radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  para preparar formulaciones de adhesivos sensibles a la presión, asfaltos modificados con polímeros y compuestos de plástico de ingeniería.

50

55

La técnica de polimerización aniónica en solución puede hacerse como se describe en la técnica previa, tal como en las Patentes de EE.UU. Nos. 3,149,182; 3,281,383; y 3,753,936. En esta técnica, se utiliza un reactor en lotes para alcanzar las condiciones de reacción, tales como la temperatura y el tipo de mezclado durante un tiempo de residencia dado. La polimerización aniónica se lleva a cabo cuando los monómeros están en un solvente apropiado y se agrega un compuesto de organolitio para iniciar la reacción de polimerización. Los solventes, monómeros e iniciadores adecuados se describieron anteriormente. La temperatura de polimerización es usualmente de entre 0°C

60

y 180°C, de manera preferida varía entre 30°C y 150°C, en un proceso comercial. La atmósfera del sistema de polimerización es de manera preferida una atmósfera de gas inerte de gas nitrógeno, y el tiempo de residencia es típicamente de entre 0.1 y 5 horas, de manera preferida de 0.2 a 2 horas, dependiendo de la temperatura de reacción, la concentración del iniciador y la arquitectura molecular seleccionada del copolímero de bloques radial.

Una característica clave de la polimerización aniónica es la naturaleza "viviente" del extremo de la cadena del polímero, y es posible agregar algún agente de terminación o agente de acoplamiento para alcanzar una arquitectura molecular deseada. El polímero de bloques viviente puede terminarse por la adición de un compuesto electrofílico o un compuesto donador de protones, tal como dióxido de carbono, oxígeno, agua, alcoholes, mercaptanos y aminas primarias y secundarias, como se describe en la Patente de EE.UU. No. 2,975,160. Otra técnica para terminar un copolímero de bloques viviente es utilizando agentes de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento se utilizan usualmente para modificar la arquitectura molecular de los copolímeros debido a que un copolímero lineal viviente se vuelve un brazo cuando se condensa en un agente de acoplamiento. Si hay dos brazos por agente de acoplamiento, el material resultante es un copolímero de tribloques lineal, y si el copolímero de bloques final tiene más de tres brazos (ramificaciones), se llama un copolímero de bloques radial.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere un polidienil litio en el extremo de la cadena del polímero antes de agregar el agente de acoplamiento, debido a que el copolímero de bloques viviente antes de la adición del acoplamiento tiene un bloque B en el extremo de la cadena polimérica para formar un copolímero con múltiples bloques lineal ( $B_1A_1A_2B_2$ ). En el caso cuando un monómero de monovinilareno (A) y los monómeros de dieno conjugado (B), son ambos polimerizados al mismo tiempo, se proporciona una estructura ahusada viviente (BA), como se describe en la Patente de EE.UU. No. 2,975,160. En este caso, se prefiere formar un segundo bloque B ( $B_2$ ), agregando un monómero de dieno conjugado, incluyendo de manera no exclusiva, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, metilpentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y son de manera preferida 1,3-butadieno o isopreno de 1% en peso a 20% en peso de la cantidad total de los monómeros de dieno conjugado agregados para formar los bloques ( $B_1+B_2$ ), de manera más preferida, de 1% en peso a 5% en peso.

La estructura  $B_1A_1A_2B_2$  se obtiene más que la estructura  $A_1A_2B_1B_2$ . Hsieh H. L. y Quirk R. P., *Anionic Polymerization – Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker 1996, dice en la página 406 "con una estructura B/S-S general", que significa cuando el estireno y el monómero de 1,3-butadieno están reaccionando al mismo tiempo, el butadieno reacciona más rápido que el estireno, de manera que el primer bloque debe ser  $B_1$ . También, la estructura  $A_1A_2B_1B_2$  puede producirse únicamente mediante la polimerización aniónica secuencial. Cuando  $B_2$  se agrega a  $B_1A_1A_2$ , la estructura  $B_1A_1A_2B_2$  se obtiene más que la estructura  $A_1A_2B_1B_2$ , debido a que  $B_1A_1A_2$  tiene sólo un sitio de reacción en  $A_2$ , que es con un carbanión en el extremo de una cadena polimérica.

La presente invención proporciona copolímeros de múltiples bloques radiales ( $B_1A_1A_2B_2$ )<sub>n</sub>Z con un alto porcentaje de brazos  $n=5+$  y con buen control de la viscosidad, en donde  $A_1$  es un bloque de poliestireno,  $A_2$  es un bloque de un monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, y  $B_1$  y  $B_2$  son bloques de los mismos diferentes monómeros de dieno conjugado. Los agentes de acoplamiento pueden seleccionarse de poliepóxidos, poliisocianatos, poliminas, polialdehídos, policetonas, polianhidridos, poliésteres, polihaluros, como se describe por Zellinski en la Patente de EE.UU. No. 3,281,383. En la presente invención, el uso de compuestos de poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y policetona, se prefiere. Los ejemplos de agentes de acoplamiento adecuados incluyen, poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de n-propilo), poli(acrilato de i-propilo), poli(acrilato de n-butilo), poli(acrilato de s-butilo), poli(acrilato de i-butilo), poli(acrilato de t-butilo), poli(acrilato de n-amilo), poli(acrilato de i-amilo), poli(acrilato de isobornilo), poli(acrilato de n-hexilo), poli(acrilato de 2-etilbutilo), poli(acrilato de 2-etil-hexilo), poli(acrilato de n-octilo), poli(acrilato de isoocilo), poli(acrilato de n-decilo), poli(acrilato de metilciclohexilo), poli(acrilato de ciclopentilo), poli(acrilato de ciclohexilo), poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(metacrilato de n-propilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(metacrilato de i-propilo), poli(metacrilato de i-butilo), poli(metacrilato de n-amilo), poli(metacrilato de n-hexilo), poli(metacrilato de i-amilo), poli(metacrilato de s-butilo), poli(metacrilato de t-butilo), poli(metacrilato de 2-etil-butilo), poli(metacrilato de 2-etil-hexilo), poli(metacrilato de n-octilo), poli(metacrilato de isoocilo), poli(metacrilato de metil-ciclohexilo), poli(metacrilato de cinamilo), poli(metacrilato de crotilo), poli(metacrilato de ciclohexilo), poli(metacrilato de ciclopentilo), poli(metacrilato de 2-etoxi-etilo), poli(metacrilato de isobornilo) y copolímeros preparados con los mismos o mezclas de los mismos. También, para propósitos de la presente invención, la cantidad del agente de acoplamiento agregada al copolímero de múltiples bloques viviente ( $B_1A_1A_2B_2$ ), varía de 0.001% en peso a 10% en peso, de manera preferida de 0.05% en peso a 3% en peso; y de manera más preferida de 0.1% en peso a 1% en peso.

La eficiencia del acoplamiento se define como el porcentaje de copolímeros de bloques vivientes lineales condensados para formar un copolímero de bloques radial, y se determina mediante cromatografía con permeación en gel (GPC). En una curva GPC, el copolímero de bloques radial (RBC) y el copolímero de bloques lineal restante (RLBC), se distinguen claramente debido a las diferencias en el tiempo de elución entre ellos. La eficiencia del acoplamiento se determina encontrando el porcentaje del área acumulativa cuando se observa un mínimo en la curva GPC normalizada entre los picos de RBC y RLBC. El número promedio de brazos en el RBC se calcula

tomando el peso molecular en el pico del RBC (Mp RBC) y el peso molecular en el pico del RLBC (Mp de RLBC) y utilizando la siguiente expresión:  $Mp\ RBC/Mp\ RLBC$ . Se obtuvieron aproximadamente N valores deslizando la curva GPC como una función de peso molecular lineal dado. Por ejemplo, el porcentaje de copolímero acoplado cuando  $n=3$ , se toma cuando el peso del polímero es 3 veces el del copolímero del bloque lineal en la curva GPC.

La eficiencia del acoplamiento depende del tipo y cantidad del agente de acoplamiento, el medio de reacción (tipo de solvente), carbanión terminal reactivo y temperatura. Si el agente de acoplamiento preferido se agrega a temperaturas elevadas, se observa la competencia entre las reacciones de terminación y las reacciones de acoplamiento, y por lo tanto, la eficiencia del acoplamiento disminuye. En la técnica anterior, la eficiencia del acoplamiento es de alrededor de 50-60% para el poliisopreno y los copolímeros de isopreno-estireno y de alrededor de 45% para los copolímeros de estireno-butadieno como se describe por DuBois et al., en la Patente de EE.UU. No. 5,397,841 para los metacrilatos de alquilo como los agentes de acoplamiento, en un proceso de polimerización aniónica en solución. Para incrementar la eficiencia del acoplamiento, pueden utilizarse compuestos de alquilo metálico como promotores del acoplamiento en un proceso de polimerización aniónica. En la presente invención, se utilizan compuestos de alquil aluminio. Algunos ejemplos son trietil aluminio, trimetil aluminio, tri-n-propil aluminio, tri-n-butil aluminio, triisobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio y trioctil aluminio. El trietil aluminio se prefiere.

De acuerdo con la presente invención, una relación molar del compuesto de alquil aluminio a un copolímero de bloques viviente ( $B_1A_1A_2B_2$ ), es mayor que 2:1, de manera preferida, varía de 2:1 a 4:1, y es de manera más preferida de 2.5:1 a 3.5:1. En una modalidad preferida, la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de bloques viviente ( $B_1A_1A_2B_2$ ) es de 3:1. La presente invención es diferente de la técnica previa en que el intervalo preferido de la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de bloques viviente ( $B_1A_1A_2B_2$ ) debido a que, sorprendentemente, se observó que se obtuvo un cemento polimérico sin amarillamiento, y la eficiencia del acoplamiento se incrementó a un nivel mayor que el 80% en los copolímeros de múltiples bloques radiales ( $B_1A_1A_2B_2$ )<sub>n</sub>Z con buen control de la viscosidad cuando se utiliza en, por ejemplo, formulaciones de adhesivo sensible a la presión.

El paso del injerto entre el carbanión viviente y el grupo carbonilo presente en los compuestos de poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y policetonas cuando se utilizan como agentes de acoplamiento, proporciona enlaces conjugados en el residuo de la cadena del agente de acoplamiento. Algunos enlaces conjugados conocidos como metinas son responsables de producir color, que en este caso, es el amarillamiento. El amarillamiento es una función del tipo del agente de acoplamiento y en la relación molar del agente de acoplamiento al litio activado. El amarillamiento es una característica indeseable en muchas aplicaciones, tales como en adhesivos sensibles a la presión y en plásticos de ingeniería. En un cemento polimérico, un color en el cemento, en oposición a un cemento claro y transparente, puede deberse a un carbanión viviente (es decir, el polibutadienil litio es ligeramente amarillo y el poliestirenil litio es rojo). También, en la polimerización aniónica cuando se utilizan poliésteres como agentes de acoplamiento, el amarillamiento se produce debido a la formación de cromóforos producidos de la deslocalización de los grupos de dieno conjugado. En este caso, el amarillamiento se mantiene incluso cuando el polímero está "muerto". Bening et al., en la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, describen el uso de compuestos de alquilo, pero a una relación molar de 1:1 o así, debido a la desactivación del carbanión viviente. Bening et al., descubrieron que un compuesto de alquilo metálico incrementa la eficiencia del acoplamiento con solo un compuesto de diéster, pero prefirieron copolímeros de bloques radiales con menos de 5 brazos. En la presente invención, se descubrió que al utilizar una relación molar de más de 2:1 (alquilo metálico:carbanión), mientras que también al utilizar un monómero de derivado de estireno diferente al monómero de estireno, el carbanión viviente de extremo puede mantener su reactividad para incrementar la eficiencia del acoplamiento y controlar el número de brazos acoplados. La evidencia de la naturaleza viviente de los carbaniones del dieno conjugado se proporciona haciendo reaccionar un agente de acoplamiento con esos carbaniones poliméricos.

Bening et al., en la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, encontraron que una viscosidad aceptable del copolímero de bloques radial se mantiene controlando el número de brazos entre 2 y 4 y disminuyendo el número de brazos a mayores que 5, utilizando un compuesto de alquilo metálico, pero el desempeño resultante del PSA, PMA y los plásticos de ingeniería no es suficientemente bueno para ciertas aplicaciones. Se descubrió en la presente invención, que hasta 30% en peso del monómero derivado de estireno puede utilizarse, y que cinco o más brazos pueden obtenerse mientras que se mantiene la viscosidad dentro de un intervalo de trabajo aceptable para un desempeño excelente en muchas aplicaciones. La viscosidad depende del peso molecular, la arquitectura molecular y la distribución del monómero. En la presente invención, se descubrió que hasta 30% en peso de p-metilestireno o p-ter-butilestireno (o cualquier monovinilareno diferente al estireno) en la estructura  $B_1A_1A_2B_2$ , puede producir compuestos que muestran viscosidades similares (o posiblemente menores) que la alcanzada con los copolímeros de la técnica anterior. (Véanse la Tabla 3 y 4 siguientes).

Bening et al., describen un proceso para obtener una alta eficiencia del acoplamiento utilizando un compuesto de diéster, adipato de dimetilo, que tiene sólo dos grupos éster, mientras que el poliéster se utiliza en la presente invención, de manera que incluso a la misma relación molar de alquilo metálico:litio 1:1, el resultado de la presente

invención difiere de aquéllos obtenidos por Bening et al. Considerar las siguientes reacciones:

5

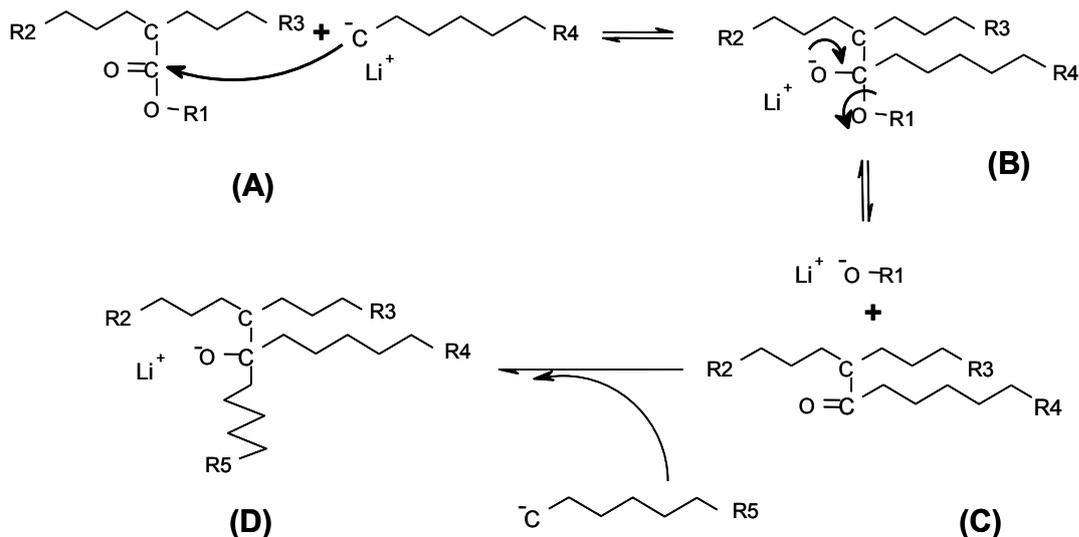
10

15

20

25

30



35

40

45

50

En el paso A, un carbanión reacciona con un grupo éster. En el paso B se obtiene un rearreglo, a continuación se libera una molécula de  $\text{LiOR}_1$ , y la molécula R4 se acopla al agente de acoplamiento. En el paso C, la estructura polimérica muestra un grupo carbonilo disponible (grupo cetona), haciendo posible acoplar otra cadena polimérica. Finalmente, otro carbanión presente en la cadena R5 puede acoplarse como se observa en el paso D. En el paso D, la estructura  $\text{-CO}^-\text{Li}^+$ , tiene una estabilidad química mayor que la estructura del carbanión  $\text{-C}^-\text{Li}^+$ , de manera que un carbanión no puede acoplarse en la misma. Se esperaría que Bening et al., hubieran obtenido dos brazos con un compuesto de diéster, pero obtuvieron un copolímero de bloques radial que tiene una porción con cinco o más brazos. Bening et al., prefirieron menos que 8 por ciento en peso de  $n=5+$ . En contraste, la presente invención generalmente tiene al menos 30% en peso de  $n=5+$ , en algunas modalidades, al menos 40% en peso de  $n=5+$ , en algunas modalidades, al menos 50% en peso de  $n=5+$ , en algunas modalidades al menos 60% en peso de  $n=5+$ , y en algunas modalidades, al menos 70% en peso de  $n=5+$ .

55

Bening et al., expresaron su relación molar en términos de equivalentes, mientras que el término relación molar se utiliza en la presente, pero cualquier término puede utilizarse sin que se requiera una conversión. En la patente de Bening, en la columna 3, línea 50, el promotor se agregó cerca del final de la polimerización. En la presente invención, se observó una disminución en la reactividad cuando el promotor se agregó cerca del final de la polimerización. En consecuencia, este se agrega de manera preferida poco antes de alcanzar la temperatura de reacción máxima. Sin embargo, no se detectaron diferencias grandes en el producto polímero final que fuera una función de cuando se agrega el compuesto de alquil aluminio.

De acuerdo con la presente invención, el promotor del agente de acoplamiento puede agregarse a una temperatura suficientemente alta para equilibrar la velocidad de propagación más lenta debido a la adición de una cantidad del compuesto de alquil aluminio. Por lo tanto, en esta invención, el compuesto de alquil aluminio se agrega después del paso de inicio, pero no después de la temperatura de reacción máxima. El intervalo de temperatura es de  $90^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ , de manera preferida de  $95^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ .

60

En resumen, en la presente invención, el monómero de estireno se hace reaccionar de manera simultánea con un monómero de monovinilareno que no es de estireno y un monómero de dieno conjugado. A  $2^\circ\text{C}$  o así, antes de que se alcance la temperatura de reacción máxima, un compuesto de alquil aluminio se agrega a una relación molar del compuesto de alquil aluminio a un copolímero de bloques viviente ( $\text{B}_1\text{A}_1\text{A}_2\text{B}_2$ ) de al menos 1.6:1, de manera preferida, al menos 2:1, junto con un monómero de dieno conjugado adicional o segundo. Uno de los agentes de

acoplamiento descritos anteriormente, que proporciona una alta eficiencia del acoplamiento, se agrega para formar un copolímero de múltiples bloques radial que tiene al menos tres brazos, de manera preferida, que tiene una cantidad sustancial que es al menos cinco brazos. La presente invención de manera preferida tiene al menos 35% en peso de  $n=5+$ , de manera preferida, al menos 40% en peso de  $n=5+$ , y de manera más preferida, al menos 55% en peso de  $n=5+$ .

En una modalidad, la presente invención proporciona un proceso para producir un copolímero de múltiples bloques radial  $(A_1A_2B_2)_nZ$  son un bloque  $B_1$  suave mediante la polimerización aniónica del monómero de estireno  $A_1$  y al menos otro tipo de monómero de monovinilareno  $A_2$ , en donde la cantidad del otro tipo de monómero de monovinilareno es de 0.5% en peso a 80% en peso de la cantidad total, para formar un bloque  $A_1A_2$  duro, polimerizando de manera aniónica al menos un monómero de dieno conjugado para formar un bloque  $B_2$  suave y un carbanión de polidienil litio al final de la cadena polimérica, agregando el promotor del acoplamiento después de iniciar la polimerización aniónica, pero no después de la temperatura de reacción máxima, en donde el promotor del acoplamiento es al menos un compuesto de alquil aluminio, y finalmente, mezclar un agente de acoplamiento seleccionado de compuestos de poliésteres, poliacrílatos, polimetacrílatos y policetonas, y mantener un residuo (Z) de tal agente de acoplamiento en la cadena del copolímero.

El monómero de monovinilareno  $A_2$  es al menos un monómero monovinilaromático, de manera preferida, p-metilestireno y p-ter-butilestireno. El monómero de dieno conjugado  $B_2$  es 1,3-butadieno y/o isopreno, de manera preferida, 1,3-butadieno. El iniciador es cualquier compuesto de organolitio seleccionado de compuestos de alquil litio, de manera preferida, n-butil litio y sec-butil litio, y de manera más preferida, n-butil litio. El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$ , tiene un peso molecular promedio en número de 5,000 a 400,000 g/mol. El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$ , constituye al menos de 10 a 90% en peso de los monómeros de monovinilareno, y al menos de 90% en peso a 10% en peso de los monómeros de dieno conjugado. El copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$ , está compuesto de 8% en peso a 60% en peso de unidades de vinilo en el bloque de polidieno. El promotor de acoplamiento es un compuesto de alquil aluminio. El trietilaluminio es adecuado. En la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de múltiples bloques viviente  $(B_1A_1A_2B_2)$ , varía de 1.6:1 a 5:1, de manera preferida, de 2:1 a 4:1, y es de manera más preferida de 3:1.

En otra modalidad, la presente invención proporciona un proceso para producir copolímeros de múltiples bloques radiales  $(A_1A_2B_2)_nZ$ , que comprende polimerizar de manera aniónica el monómero de estireno  $A_1$  para formar un primer bloque  $A_1$  duro, polimerizar de manera aniónica al menos otro tipo de monómero de monovinilareno para formar un segundo bloque  $A_2$  duro, en donde la cantidad del otro tipo del monómero de monovinilareno es de 0.5% en peso a 80% en peso de la cantidad total, para formar todo el bloque duro  $A_1A_2$  del copolímero de bloques radial, polimerizar de manera aniónica al menos un monómero de dieno conjugado para formar un bloque  $B_2$  suave y un carbanión de polidienil litio al final de la cadena polimérica, agregar el promotor del acoplamiento después de iniciar la polimerización aniónica, pero no después (y de manera preferida antes) de la temperatura de reacción máxima, en donde el promotor del acoplamiento es un compuesto de alquil aluminio, y finalmente, mezclar en un agente de acoplamiento que contiene Z, en donde un residuo Z del agente de acoplamiento une las cadenas poliméricas para formar un copolímero de múltiples bloques radial que tiene la estructura  $(A_1A_2B_2)_nZ$ , que no tiene un bloque suave  $B_1$  en la cadena del copolímero.

Los varios copolímeros de múltiples bloques radiales descritos anteriormente pueden utilizarse para hacer una composición adhesiva que comprende el copolímero de múltiples bloques radial y otro tipo de copolímero de bloque, resinas adhesivas, aceites extensores y un sistema estabilizante. Los varios copolímeros de múltiples bloques radiales descritos anteriormente, pueden hidrogenarse utilizando un proceso de hidrogenación. Los varios copolímeros de múltiples bloques radiales descritos anteriormente, pueden utilizarse para hacer un plástico de ingeniería modificado que comprende un copolímero de múltiples bloques radial descrito anteriormente, de manera preferida hidrogenado, y al menos un plástico de ingeniería.

De manera sorprendente, al utilizar una relación molar diferente del compuesto de alquil aluminio:litio que la enseñada o sugerida en la técnica anterior, obtuvimos una eficiencia del acoplamiento más alta, una estructura molecular final diferente y mejor, un número promedio más alto de brazos en el copolímero de múltiples bloques radial, mejor control del índice de polidispersidad, un porcentaje mayor de copolímeros de múltiples bloques acoplados que tienen  $n=5+$  brazos, y un cemento polimérico esencialmente claro, transparente y un producto granulado poroso seco que no es amarillo, y que no tiene un tinte amarillo. Los copolímeros de múltiples bloques radiales de la presente invención pueden utilizarse en adhesivos, asfalto modificado y plásticos de ingeniería.

La presente invención proporciona composiciones adhesivas sensibles a la presión y composiciones adhesivas fundidas en estado caliente que tienen propiedades excelentes, que comprende el copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  inventivo, junto con una resina adhesiva, un aceite extensor y un sistema estabilizante. La cantidad preferida del copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  en la presente invención para una

composición adhesiva, es de 10% en peso a 40% en peso, de manera preferida 15% en peso a 30% en peso, y de manera más preferida 18% en peso a 25% en peso. La composición adhesiva incluye de manera preferida plastificantes nafténicos o parafínicos o mezclas de los mismos, que varían de 18% en peso a 25% en peso, un compuesto adhesivo tal como terpeno/estirénico o ésteres de colofonia o resinas de hidrocarburo que varían de 45% en peso a 60% en peso, y un sistema estabilizante tal como antioxidantes impedidos fenólicos y antioxidantes derivados de fosfatos, que varían de 0.5% en peso a 2% en peso.

La presente invención proporciona un asfalto modificado con polímero, que comprende de 2 a 20% en peso del copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  y un asfalto adecuado para aplicaciones de caminos o de colocación de techos y un PMA con 2% en peso a 20% en peso de un copolímero de múltiples bloques radial que tiene la estructura  $(A_1A_2B_2)_nZ$ . El copolímero de múltiples bloques radial puede incluir un copolímero de  $A_1$  y  $A_2$  o un bloque de  $A_1$  y un bloque de  $A_2$ . Los copolímeros de bloques de estireno-butadieno pueden utilizarse para la modificación del asfalto como se describió en la Patente de EE.UU. No. 5,229,464. El copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  descrito de la presente invención, ha mostrado propiedades excelentes como un modificador del asfalto en una cantidad en el intervalo de 2% en peso a 20% en peso, de manera preferida de 3% en peso a 14% en peso, basándose en la composición de asfalto total. La composición de asfalto también puede contener otros compuestos, tales como un agente reticulante para disminuir la segregación de la fase entre el polímero y el asfalto.

El copolímero de múltiples bloques radial descrito de la presente invención, muestra un excelente desempeño en estructuras hidrogenadas y no hidrogenadas, pero en algunas aplicaciones, los polímeros hidrogenados se prefieren, debido a su estabilidad térmica mayor para reducir al mínimo los procesos de oxidación. La hidrogenación del copolímero de múltiples bloques radial  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  descrito de la presente invención, puede hacerse mediante cualquier técnica descrita en la técnica previa, tal como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 3,113,986, 4,226,952, 4,801,857 y 5,583,185, y ocurre de manera selectiva en los enlaces no saturados de los bloques de polidieno  $B_1$  y  $B_2$ .

Los copolímeros de múltiples bloques radiales no hidrogenados e hidrogenados descritos, pueden utilizarse como parte de una composición de asfalto, una composición adhesiva y un compuesto plástico. El compuesto plástico puede utilizarse para algunas aplicaciones automovilísticas mezclándolo con al menos un plástico de ingeniería, incluyendo de manera no exclusiva, poli(tereftalato de butileno) (PBT), tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y mezclas de los mismos.

En esta invención, se prefiere utilizar un proceso de un solo paso en un reactor de tanque de lotes adiabático (ABTR) comercial, adaptado para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte. Como un ejemplo, una estructura molecular  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  puede obtenerse utilizando poli(acrilato de 2-etil-hexilo). Uno puede agregar todos los monómeros en el ABTR, por ejemplo, 22% en peso de monómero de estireno, 8% en peso de monómero de p-ter-butilestireno y 56-69% en peso del monómero de dieno conjugado en una primera adición. La temperatura inicial se alcanza calentando el sistema del reactor a alrededor de 40-50°C, a continuación, se agrega una cantidad del iniciador (es decir, n-butil litio), con el fin de obtener el peso molecular deseado. Se observa un pico exotérmico con los tiempos de reacción de aproximadamente 5-10 minutos, que es una función del peso molecular deseado. Antes de alcanzar la temperatura máxima (115-130°C), se agrega una cantidad del compuesto de alquil aluminio en una relación molar preferida de TEA:Li de 3:1 en una sola adición discreta (en el transcurso de aproximadamente 20-30 segundos). De manera preferida, el compuesto de alquil aluminio se agrega a temperaturas por encima de 105°C. Una segunda adición de 1 a 14% en peso del monómero de dieno conjugado se hace después de 1 minuto de la adición del alquil aluminio. El tiempo de residencia es de 10-15 minutos. A continuación, el agente de acoplamiento de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) se agrega en 30-60 segundos en una sola adición discreta. El tiempo de residencia es de alrededor de 7-10 minutos, y la temperatura es de manera preferida de 100-115°C. En el mismo ABTR, se agrega una cantidad de un alcohol para terminar el copolímero de bloques sin reaccionar  $(B_1A_1A_2B_2)$  en una sola adición discreta a alrededor de 95-105°C. Finalmente, se obtiene un cemento polimérico esencialmente claro, transparente del copolímero de bloques radial, que no tiene un tinte amarillo. El cemento polimérico en el ABTR se vierte en otro tanque agitado llamado tanque de combinación, y se agrega 2% en peso de antioxidantes al cemento polimérico en una sola adición discreta a 90-95°C, y se deja un tiempo de residencia de 10 minutos. Puede utilizarse una etapa de depuración con vapor para separar el polímero del ciclohexano, cambiando el medio de dispersión (agua) a 80-85°C. A continuación, el polímero grumoso se dispersa en agua. En la siguiente etapa, el polímero grumoso húmedo se pasa a través de un sistema expulsor y un expansor para obtener el polímero en gránulos porosos secos. El paso de injerto entre el carbonilo y el grupo carbonilo presente en el agente de acoplamiento, proporciona enlaces conjugados en el residuo de la cadena del agente de acoplamiento. Se reconoce que algunos enlaces conjugados conocidos como metinas son responsables de producir el color, que en este caso es el amarillamiento. En esta etapa, el amarillamiento puede disminuir, debido a que el agua desactiva las porciones de metina en las cadenas del copolímero de múltiples bloques radial. Sin embargo, en el caso en donde se utiliza un método de mezclado en caliente con depuración a vacío para obtener el producto seco, no se utiliza agua, de manera que el amarillamiento permanece en el copolímero de múltiples

bloques radial grueso seco como en el cemento polimérico. La presente invención evita este amarillamiento y en su lugar proporciona de un cemento polimérico claro, incoloro, un grumo blanco y un gránulo blanco que no tienen un tinte amarillo.

## 5 Ejemplos

La invención se describirá además con referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con el propósito de ilustración únicamente y no pretenden limitar el alcance de la invención.

### 10 Ejemplo 1

15 Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno), utilizando 560 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 22 gramos del monómero de estireno, 8 gramos del monómero de p-metilestireno y 7.5 mg de N,N,N',N'-tetrametiletilen diamina (TMEDA). Después de calentar a una temperatura de reacción de 75°C, se agregan 0.1478 de n-butil litio en el reactor bajo agitación continua a 145 rpm. Se dejó un tiempo de residencia de alrededor de diez minutos para asegurar el consumo de ambos monómeros para formar los bloques A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>. Después de eso, se agregaron lentamente 70 del monómero de 1,3-butadieno en el sistema para hacer un bloque B<sub>2</sub> suave. Al 90% de la cantidad total del monómero de 1,3-butadieno, se agregaron 1.1868 gramos de trietilaluminio (TEA) a una relación molar de TEA:Litio de 4.5:1, a alrededor de 102°C, mientras que la cantidad restante del monómero de 1,3-butadieno se dejó alimentar de manera continua en el reactor. Después de seis minutos, se obtuvo un copolímero con múltiples bloques lineal viviente A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. A continuación, se agregaron 0.8 gramos de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) en el sistema a 94°C. Se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las características principales del Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla 1.

### 25 Ejemplo 2

30 Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno), utilizando 470 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 22 gramos del monómero de estireno, 8 gramos del monómero de p-metilestireno y 7.6 mg de TMEDA. Después de calentar a una temperatura de reacción de 75°C, se agregaron 0.1281 gramos de n-butil litio al reactor bajo agitación continua a 145 rpm. Se dejó un tiempo de residencia de alrededor de diez minutos para asegurar el consumo de ambos monómeros para formar los bloques A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>. Después de eso, se agregaron lentamente 70 gramos del monómero de 1,3-butadieno en el sistema, para hacer un bloque B<sub>2</sub> suave, sin embargo, a 90% de la cantidad total del monómero de 1,3-butadieno, se agregaron 1.028 gramos de trietilaluminio (TEA) a una relación molar de TEA:Litio de 4.5:1 a alrededor de 103°C, mientras que la cantidad restante del monómero de vinilo conjugado se dejó alimentar de manera continua en el reactor. Después de seis minutos, se obtuvo un copolímero con múltiples bloques lineal viviente A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. A continuación, se agregaron 0.7 gramos de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) en el sistema a 93°C. Se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las características principales del Ejemplo 2 se proporcionan en la Tabla 1.

### 45 Ejemplo 3

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 1.0549 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 4.0:1 y se agregaron a alrededor de 99°C. Las características principales del Ejemplo 3 se proporcionan en la Tabla 1.

### 50 Ejemplo 4

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0.9231 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3.5:1 y se agregaron a alrededor de 101°C. Las características principales del Ejemplo 4 se proporcionan en la Tabla 1.

### 55 Ejemplo 5

60 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0.7912 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3.0:1 y se agregaron a alrededor de 106°C. Las características principales del Ejemplo 5 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 6**

5 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0.6593 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2.5:1 y se agregaron a alrededor de 103°C. Las características principales del Ejemplo 6 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 7**

10 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0.5274 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2:1 y se agregaron a alrededor de 101°C. Las características principales del Ejemplo 7 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 8**

15 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron 0.4570 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2:1 y se agregaron a alrededor de 102°C. La Tabla 1 proporciona las características principales del Ejemplo 8.

**Ejemplo 9**

20 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0.2637 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 1:1 y se agregaron a alrededor de 104°C. Las características principales del Ejemplo 9 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 10**

25 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron 0.2280 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 1:1. Las características principales del Ejemplo 10 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 11**

30 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que no se agregó TEA. Las características principales del Ejemplo 11 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 12**

35 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 30 gramos del monómero de estireno, y no se agregó el monómero de p-metilestireno. Se agregó TEA a alrededor de 104°C. Las características principales del Ejemplo 12 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 13**

40 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se emplearon 30 gramos del monómero de estireno, y no se agregó el monómero de p-metilestireno. Se agregó TEA a alrededor de 110°C. Las características principales del Ejemplo 13 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 14**

45 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 12, excepto que se utilizaron 0.7912 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 111°C. Las características principales del Ejemplo 14 se proporcionan en la Tabla 1.

**Ejemplo 15**

50 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se emplearon 30 gramos del monómero de estireno, y no se agregó el monómero de p-metilestireno. También, se cargaron 0.6850 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 110°C. La Tabla 1 proporciona las características principales del Ejemplo 15.

**Ejemplo 16**

55 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 12, excepto que se utilizaron 0.5274 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2:1 y se agregaron a alrededor de 103°C. Las características principales del Ejemplo

16 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 17**

5 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 12, excepto que se utilizaron 0.2637 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 1.0:1 y se agregaron a alrededor de 103°C. Las características principales del Ejemplo 17 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 18**

10 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 12, excepto que no se agregó TEA. Las características principales del Ejemplo 18 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 19**

15 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron 30 gramos del monómero de estireno, y no se agregó el monómero de p-metilestireno. También, no se agregó TEA. La Tabla 1 proporciona las características principales del Ejemplo 19.

#### **Ejemplo 20**

20 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 15 gramos del monómero de estireno y 15 gramos del monómero de p-metilestireno y 0.7912 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 102°C. Las características principales del Ejemplo 20 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 21**

30 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 29.2 gramos del monómero de estireno, 10.8 gramos del monómero de p-metilestireno y 60 gramos del monómero de 1,3-butadieno en la misma secuencia de adición del monómero que se describe en el Ejemplo 1. A alrededor de 90°C, se utilizaron 0.7912 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1. Las características principales del Ejemplo 21 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 22**

35 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 14.6 gramos del monómero de estireno, 5.4 gramos del monómero de p-metilestireno y 80 gramos del monómero de 1,3-butadieno en la misma secuencia de adición del monómero descrita en el Ejemplo 1. A alrededor de 104°C, se utilizaron 0.7912 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1. Las características principales del Ejemplo 22 se proporcionan en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 23 (Referencia 1)**

45 Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno), utilizando 560 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 30 gramos del monómero de estireno y 7.5 mg de TMEDA. Después de calentar a una temperatura de reacción de 75°C, se agregaron 0.1478 de n-butil litio en el reactor bajo agitación continua a 145 rpm. Se dejó un tiempo de residencia de alrededor de 10 minutos para asegurar el consumo del monómero de estireno para formar el bloque A. Después de eso, 70 gramos del monómero de 1,3-butadieno se agregaron lentamente al sistema para hacer un bloque B suave, y a 90% de la cantidad total del monómero de 1,3-butadieno y a alrededor de 99°C, se agregaron 1.0549 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 1:1, mientras que la cantidad restante del monómero de 1,3-butadieno se dejó alimentar de manera continua en el reactor. Después de seis minutos, se obtuvo un copolímero de dibloque lineal viviente AB. A continuación, se agregaron 0.05 gramos de adipato de dimetilo al sistema a 89°C. Se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las características principales del Ejemplo 23 se proporcionan en la Tabla 1.

TABLA 1  
Síntesis de los copolímeros de múltiples bloques radiales mediante polimerización secuencial

No. de Caucho	Monómero de estireno [%]	Monómero de p-metil-estireno [%]	Monómero de 1,3-butadieno [%]	Relación Molar de TEA:Li	Arquitectura Molecular	Mp insal [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp acoplado [g/mol]	PDI	Brazos promedio	Eficiencia de acoplamiento [%]	n=1 [%]	n=2 [%]	n=3 [%]	n=4 [%]	n=6+ [%]	MFI [g/10 min]	Viscosidad de la solución [cPs]	límite amarillo en el cemento polimérico
1	22.0	8.0	70	4.5:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	61500	149100	357700	2.65	5.8	88.3	11.7	0.7	3.2	8.6	75.8	0.1640	208	N
2	22.0	8.0	70	4.5:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	39100	88400	301700	2.60	7.7	80.0	20.0	3.2	2.7	5.7	68.4	10.5000	200	N
3	22.0	8.0	70	4.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	66500	169200	383500	2.53	5.8	90.5	9.5	0.8	3.8	9.5	76.4	0.1620	256	N
4	22.0	8.0	70	3.5:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	76000	316100	544500	1.55	7.2	90.0	10.0	1.0	4.5	10.2	74.3	0.0300	480	N
5	22.0	8.0	70	3.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	74600	172600	456300	3.08	6.1	89.4	10.6	1.2	5.3	10.0	72.9	0.0300	420	N
6	22.0	8.0	70	2.5:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	69000	160200	502700	2.89	7.3	88.3	11.7	0.9	4.1	9.0	74.3	0.0830	260	N
7	22.0	8.0	70	2.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	66900	177900	359000	2.38	5.4	88.5	11.5	1.1	5.2	11.2	71.0	0.1655	216	N
8	22.0	8.0	70	2.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	63400	136300	324200	2.15	5.1	88.0	12.0	3.8	11.5	16.0	56.7	0.1000	230	N
9	22.0	8.0	70	1.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	69000	136200	362700	2.97	5.3	81.7	18.3	1.4	4.8	9.4	66.1	0.4485	260	Y
10	22.0	8.0	70	1.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	79200	107000	570000	3.94	7.2	78.5	21.5	3.5	9.3	11.0	54.7	0.6530	250	Y
11	22.0	8.0	70	0.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	75200	114800	737600	3.67	9.8	58.2	41.8	0.6	1.7	2.4	53.5	0.7320	272	Y
12	30.0	0.0	70	4.5:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	63900	147600	562100	2.88	8.9	85.3	14.7	1.0	2.4	5.7	76.2	0.3435	280	N
13	30.0	0.0	70	4.5:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	47900	131100	343000	2.24	7.2	84.0	16.0	0.9	3.1	6.3	73.7	0.6000	250	N
14	30.0	0.0	70	3.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	70300	170700	511100	2.85	7.3	88.0	12.0	0.9	4.1	9.3	73.7	0.0450	440	N
15	30.0	0.0	70	3.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	52700	117400	311900	2.48	5.9	88.0	12.0	0.8	6.0	12.8	68.4	0.2000	200	N
16	30.0	0.0	70	2.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	65000	133900	500500	2.94	7.7	84.3	15.7	0.8	3.8	8.7	71.0	0.3160	256	N
17	30.0	0.0	70	1.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	66500	199100	357700	2.39	5.4	82.9	17.1	1.1	4.6	9.7	67.5	0.1985	248	Y
18	30.0	0.0	70	0.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	69200	109900	730200	3.70	10.6	57.9	42.1	0.5	1.5	2.2	53.7	1.3310	200	Y
19	30.0	0.0	70	0.0:1	(A <sub>1</sub> B) <sub>m</sub> S	63000	86000	460900	3.15	7.2	55.0	45.0	1.6	3.1	4.1	46.2	0.4000	190	Y
20	15.0	15.0	70	3.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	69700	152400	619000	3.18	8.9	86.0	14.0	0.8	2.4	5.8	77.0	0.0980	320	N
21	29.2	10.8	60	3.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	66500	123000	347300	3.17	5.2	85.4	14.6	0.8	4.0	10.5	70.1	0.1055	160	N
22	14.6	5.4	80	3.0:1	(A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B) <sub>m</sub> S	64500	274100	375500	1.88	5.8	86.5	13.5	0.8	2.8	7.3	75.6	2.4445	208	N
23-ref1	30.0	0.0	70	1.0:1	(AB) <sub>1</sub> Z	67700	79800	210100	1.84	3.1	40.5	59.5	2.3	16.7	17.7	3.8	10.3385	120	Y

**Ejemplo 24**

Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno). El reactor se cargó con 560 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 22.0 gramos del monómero de estireno, 8.0 gramos del monómero de p-ter-butilestireno y 68.8 gramos del monómero de 1,3-butadieno. La mezcla se agitó de manera continua a 145 rpm y se calentó. Después de alcanzar la temperatura de reacción inicial (75°C), se agregaron 0.0932 gramos de n-butil litio al reactor. Antes de que la temperatura alcanzará un máximo, se utilizaron 0.7450 gramos de TEA para obtener una relación molar de TEA:Litio de 4.5:1 y se agregaron a alrededor de 106°C como una sola adición discreta. (Una reacción de propagación cruzada promueve la formación de B<sub>1</sub> antes de la formación de A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>, de manera que se forma un copolímero que tiene la estructura B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>). A continuación, se agregaron 1.2 gramos del monómero de 1,3-butadieno para formar el segundo bloque de polidieno (B<sub>2</sub>), y se dejó un tiempo de residencia de diez minutos para garantizar el consumo de los monómeros. Posteriormente, se mezclaron 0.51 gramos de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) en el sistema a 88°C, y se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las propiedades y características del polímero formado bajo las condiciones del Ejemplo 24 se exponen en la Tabla 2.

**Ejemplo 25**

Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno). El reactor se cargó con 459 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 15.3 gramos del monómero de estireno, 7.2 gramos del monómero de p-ter-butilestireno y 66.6 gramos del monómero de 1,3-butadieno. La mezcla se agitó de manera continua a 145 rpm y se calentó. Después de alcanzar la temperatura de reacción inicial (75°C), se agregaron 0.0865 gramos de n-butil litio al reactor. Antes de que la temperatura alcanzará un máximo, se utilizaron 0.462 gramos de TEA para obtener una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 108°C como una sola adición discreta. A continuación, se agregaron 0.9 gramos del monómero de 1,3-butadieno para formar el segundo bloque de polidieno (B<sub>2</sub>), y se dejó un tiempo de residencia de diez minutos para garantizar el consumo de los monómeros. Posteriormente, se mezclaron 0.62 gramos de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) en el sistema a 97°C, y se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las propiedades y características del polímero formado bajo las condiciones del Ejemplo 25 se exponen en la Tabla 2.

**Ejemplo 26**

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 24, excepto que se utilizaron 0.3311 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2:1 y se agregaron a alrededor de 115°C. Las características principales del Ejemplo 26 se resumen en la Tabla 2.

**Ejemplo 27**

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 24, excepto que se utilizaron 0.1655 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 1.0:1 y se agregaron a alrededor de 115°C. Las características principales del Ejemplo 27 se resumen en la Tabla 2.

**Ejemplo 28**

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 24, excepto que no se utilizó TEA. Las características principales del Ejemplo 28 se resumen en la Tabla 2.

**Ejemplo 29**

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25, excepto que no se utilizó TEA. Las características principales del Ejemplo 29 se resumen en la Tabla 2.

**Ejemplo 30**

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 24, excepto que se emplearon 30 gramos del monómero de estireno y no se agregó el monómero de p-ter-butilestireno. Se agregó TEA a alrededor de 110°C. Las características

principales del Ejemplo 30 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 31**

5 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 30, excepto que se utilizaron 0.4966 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 104°C. Las características principales del Ejemplo 31 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 32**

10 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25, excepto que se utilizaron 22.5 gramos del monómero de estireno, y no se agregó el monómero de p-ter-butilestireno. Las características principales del Ejemplo 32 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 33**

15 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 30, excepto que se utilizaron 0.3311 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 2:1 y se agregaron a alrededor de 120°C. Las características principales del Ejemplo 33 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 34**

20 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 30, excepto que no se agregó TEA. Las características principales del Ejemplo 34 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 35**

25 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 24, excepto que se emplearon 15 gramos del monómero de estireno y se utilizaron 15 gramos del monómero de p-ter-butilestireno. 0.4966 gramos de TEA a una relación molar de TEA:Litio de 3:1 y se agregaron a alrededor de 105°C. Las características principales del Ejemplo 35 se resumen en la Tabla 2.

#### **Ejemplo 36 (referencia 2)**

35 Un reactor de tanque de lote adiabático con 2 litros de capacidad, que tiene un agitador propulsor que funciona a 145 rpm, se adaptó para llevar a cabo la polimerización aniónica en una atmósfera inerte (gas nitrógeno). El reactor se cargó con 560 gramos de un solvente preferido (ciclohexano), 30 gramos del monómero de estireno y 70 gramos del monómero de 1,3-butadieno. La mezcla se agitó de manera continua a 145 rpm y se calentó. Después de alcanzar la temperatura de reacción inicial (75°C), se agregaron 0.0932 gramos de n-butil litio en el reactor. Antes de que la temperatura alcanzara un máximo, se agregaron 0.1655 gramos de TEA a alrededor de 106°C como una sola adición discreta para obtener una relación molar de TEA:Litio de 1:1. (Una reacción de propagación cruzada promueve la formación de B antes de la formación de A, de manera que se forma un copolímero que tiene la estructura BA). Posteriormente, se mezclaron 0.03 gramos de adipato de dimetilo en el sistema a 93°C, y se dejó un tiempo de residencia de cinco minutos. Finalmente, las cadenas poliméricas vivientes restantes se terminaron utilizando isopropanol. Las propiedades y características del polímero formado bajo las condiciones del Ejemplo 36 se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2  
Síntesis de los copolímeros de múltiples bloques mediante polimerización simultánea

No. de Caucho	Monómero de estireno [%]	Monómero de p-metil-estireno [%]	Monómero de 1,3-butadieno [%]	Relación Molar de TEA:LI	Arquitectura Molecular	Mp lineal [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp acoplado [g/mol]	PDI	Brazos promedio	Eficiencia de acoplamiento [%]	n-1 [%]	n-2 [%]	n-3 [%]	n-4 [%]	n-5+ [%]	MFI [g/10 min]	Viscosidad de la solución [cPs]	Tinta amarilla en el cemento polimérico
24	22	8	70	4.5:1	(BA1A2B)j/nZ	111700	563300	788700	2.00	6.9	79.3	20.7	2.4	4.1	6	66.8	0.0427	1560	N
25	22	8	70	3.0:1	(BA1A2B)j/nZ	107000	553500	563800	1.57	5.3	91.0	9.0	3.1	9.4	14.7	63.8	0.1500	1500	N
26	22	8	70	2.0:1	(BA1A2B)j/nZ	103700	246500	707200	2.15	6.8	76.5	23.5	2.8	4.8	5.9	63.0	0.2960	760	Y
27	22	8	70	1.0:1	(BA1A2B)j/nZ	100400	168900	914900	2.69	9.1	56.7	43.3	2.9	3.1	2.4	48.3	0.1615	736	Y
28	22	8	70	0.0:1	(BA1A2B)j/nZ	111700	225700	739000	2.18	6.6	70.0	30.0	3.0	5.9	6.9	54.2	1.9325	340	Y
29	22	8	70	0.0:1	(BA1A2B)j/nZ	100300	163600	891400	2.73	8.9	58.0	42.0	1.8	3.6	3.6	48.8	5.2000	220	Y
30	30	0	70	4.5:1	(BA1B)j/nZ	122500	339700	770600	1.83	6.3	82.4	17.6	1.8	4.4	7.3	68.9	10.4500	1060	N
31	30	0	70	3.0:1	(BA1B)j/nZ	114500	318600	788700	1.86	6.7	82.3	17.7	1.1	4.1	6.8	70.3	0.0202	1600	N
32	30	0	70	3.0:1	(BA1B)j/nZ	101900	343000	570200	1.63	5.6	90.0	10.0	2.3	8.3	13.2	66.2	0.1900	1000	N
33	30	0	70	2.0:1	(BA1B)j/nZ	115600	296500	737600	1.95	6.4	79.8	20.2	2.2	4.4	6.9	66.3	0.0787	968	N
34	30	0	70	0.0:1	(BA1B)j/nZ	109500	180300	1057200	2.97	9.7	51.4	48.6	3.1	3.7	2.1	42.5	0.9435	420	Y
35	15	15	70	3.0:1	(BA1A2B)j/nZ	112600	552700	675300	1.89	6.0	80.6	19.4	3.0	5.5	8.2	63.9	0.1865	1060	N
36-ref2	30	0	70	1.0:1	(BA1B)j/nZ	106600	136600	335900	1.47	3.2	40.8	59.2	3.0	15.3	15.6	6.9	3.6682	240	Y

Los datos de los copolímeros sintetizados mediante polimerización secuencial se resumen en la Tabla 1 y los copolímeros sintetizados mediante polimerización simultánea se resumen en la Tabla 2. En las Tablas 1 y 2, se resumen los resultados que se obtuvieron para el peso molecular máximo,  $M_p$ , de los copolímeros de múltiples bloques lineales precursores  $A_1A_2B$  o  $BA_1A_2B$ , el  $M_n$  y el  $M_p$  de los copolímeros de múltiples bloques radiales  $(A_1B)_nZ$ ,  $(A_1A_2B)_nZ$ ,  $(BA_1B)_nZ$ ,  $(BA_1A_2B)_nZ$ , el índice de polidispersidad PDI, el número promedio de brazos por copolímero de múltiples bloques radial, el porcentaje de eficiencia del acoplamiento (eficiencia de acoplamiento), el índice del flujo en estado fundido (MFI), la viscosidad del cemento, y si hay un tinte amarillo (tinte amarillo) en el cemento polimérico. Los pesos moleculares, PDI, número de brazos y eficiencia del acoplamiento de los copolímeros se determinan mediante cromatografía con permeación en gel (GPC, ASTM D3536), y el amarillamiento es una observación visual. Cuando se evita el amarillamiento, el cemento polimérico es claro (incolore) y transparente. Los pesos moleculares promedio en número finales,  $M_n$ , y el peso molecular máximo,  $M_p$ , se proporcionan en las Tablas 1 y 2, y  $M_p$  se utilizó para calcular el número de brazos como el  $M_p$  del copolímero de bloques radial/ $M_p$  del copolímero del bloque restante lineal. El índice de flujo en estado fundido, MFI, se midió de acuerdo con ASTM D1238 (200°C y 5 kg de carga). La viscosidad del cemento del caucho se determinó utilizando un viscosímetro Brookfield a 20°C de acuerdo con ASTM D1084. Las muestras de las soluciones de caucho se prepararon previamente ajustando el contenido de sólidos a aproximadamente 15% en peso utilizando el mismo solvente preferido para los monómeros de la reacción (ciclohexano). Los Ejemplos 1-23 se prepararon con el monómero de p-metilestireno, y los Ejemplos 24-36 se prepararon con el monómero de p-terbutilestireno como el monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno.

En la Tabla 1, los Ejemplos 1-11 pueden emplearse para ver el efecto de la relación molar de TEA:Litio entre 0:1 a 4.5:1 para la arquitectura molecular  $(A_1A_2B)_nZ$ . Los Ejemplos 12-19 pueden utilizarse para ver el efecto de la relación molar de TEA:Litio entre 0:1 a 4.5:1 para la arquitectura molecular  $(A_1B)_nZ$ . Los Ejemplos 1 y 12, 5 y 14, 7 y 16, 9 y 17, y 11 y 18 pueden utilizarse para comparar ambas arquitecturas moleculares  $(A_1A_2B)_nZ$  y  $(A_1B)_nZ$  para las diferentes relaciones molares de TEA:Litio utilizadas. Los Ejemplos 14, 5 y 20 pueden utilizarse para ver el efecto de la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno a una relación fija de monómero de monovinilareno a monómero de dieno conjugado. Los Ejemplos 21, 5 y 22 pueden utilizarse para observar el efecto de la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, mientras que se cambia la relación del monómero de monovinilareno al monómero de dieno conjugado. El Ejemplo 23 se hizo como una referencia de acuerdo con la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, para resaltar las diferencias.

En la Tabla 2, los Ejemplos 24-29 pueden emplearse para ver el efecto de la relación molar de TEA:Litio entre 0:1 a 4.5:1 para la arquitectura molecular  $(BA_1A_2B)_nZ$ . Los Ejemplos 30-34 pueden utilizarse para ver el efecto de la relación molar de TEA:Litio entre 0:1 a 4.5:1 para la arquitectura molecular  $(BA_1B)_nZ$ . Los Ejemplos 23 y 30, 25 y 33, y 27 y 34 pueden utilizarse para comparar ambas arquitecturas moleculares  $(BA_1A_2B)_nZ$  y  $(BA_1B)_nZ$  para las diferentes relaciones molares de TEA:Litio utilizadas. Los Ejemplos 31 y 35 pueden utilizarse para ver el efecto de la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno a una relación fija del monómero de monovinilareno al monómero de dieno conjugado. El Ejemplo 36 se hizo como una referencia de acuerdo con la Patente de EE.UU. No. 7,009,000, para resaltar las diferencias.

Como se observa en las Tablas 1 y 2, un poliéster utilizado como un agente de acoplamiento que tiene varios grupos funcionales, puede reaccionar con el carbanión de la cadena del copolímero en la polimerización aniónica, de manera que cuando se agrega un compuesto de alquilo metálico (es decir, un compuesto de trietil aluminio), la eficiencia del acoplamiento se incrementa como se reportó en la técnica previa. Sin embargo, el control de la viscosidad es difícil de obtener, debido a un incremento en el peso molecular del copolímero de bloques radial. En la presente invención, los inventores obtuvieron resultados inesperados cuando la relación molar de TEA:Litio se utilizó por encima de 1.6:1, utilizando una cantidad del monómero de monovinilareno diferente al estireno, y utilizando un agente de acoplamiento seleccionado de compuestos de poliésteres, poliácridatos, polimetacrilatos, policetonas y compuestos similares; por ejemplo, en cualquier arquitectura molecular analizada en esta invención, el índice del flujo en estado fundido disminuye debido al crecimiento del peso molecular del copolímero de múltiples bloques radial como se esperaba, pero la viscosidad del caucho en solución (ciclohexano), se incrementa ligeramente, y los resultados más sorprendentes son el ligero efecto en la viscosidad para los adhesivos sensibles a la presión, PSA, y para los asfaltos modificados con polímero, PMA como se muestra en las Tablas 3 y 4. Un mayor incremento en la viscosidad para los PSA y los PMA se había esperado, y el modesto incremento en la viscosidad fue inesperado.

Los inventores obtuvieron así, una alta eficiencia del acoplamiento para las arquitecturas moleculares y composiciones de acuerdo con la presente invención. Los MFI son menores en algunos casos que las referencias, y la viscosidad del cemento es mayor para todos los ejemplos que para las referencias. En todos los ejemplos, el amarillamiento desaparece a una relación molar de TEA:Litio mayor que 2:1.

**Ejemplo 37**

## 5 Aplicaciones en Adhesivos Sensibles a la Presión (PSA)

10 Los copolímeros de múltiples bloques radiales aglomerados secos, preparados en los Ejemplos 7 a 12, se utilizaron para hacer las formulaciones del adhesivo sensible a la presión (PSA) correspondientes A a F. La formulación del adhesivo se preparó mezclando a 180°C en un mezclador con propulsor que opera a 300 RPM, 23% en peso de un plastificante nafténico, 51% en peso de una resina de terpeno/estirénica, 2% en peso de un sistema estabilizante tal como antioxidantes impedidos fenólicos y antioxidantes derivados de fosfato, y 24% en peso del copolímero de múltiples bloques radial. Finalmente, la formulación del adhesivo se mezcló durante 120 minutos para lograr la homogeneidad. El PSA resultante se enfrió a temperatura ambiente, y los especímenes de prueba se prepararon de acuerdo con las condiciones de prueba.

15 El desempeño de las formulaciones de adhesivo se evaluó a través de la prueba de viscosidad de Brookfield (ASTM D1084 a 150°C), el punto de ablandamiento de anillo y esfera (ASTM D36), adhesión del anillo (ASTM D6195), resistencia al desprendimiento (ASTM D903), y resistencia a la tensión (ASTM D3759 modificada). La prueba de tensión se midió utilizando especímenes de prueba de 10 cm de largo y 1 cm<sup>2</sup> de sección transversal de las formulaciones de adhesivo. Los especímenes se sometieron a una fuerza de tensión axial en una máquina mecánica universal Zwick modelo 1445 a una velocidad de alargamiento constante de 508 mm/minuto hasta que el espécimen de prueba se rompió. Los datos de la tensión (resistencia a la ruptura) se reportan para cada formulación de adhesivo. Los desempeños del PSA se muestran en la Tabla 3 contra los controles de caucho no modificados H y M y contra Q de la técnica previa de los Ejemplos 11, 18 y 23-ref1, respectivamente.

25

**TABLA 3**  
**Desempeño del adhesivo sensible a la presión**

PMA/ Caucho No.	Monómero de estireno [% en peso]	Monómero de p-metil-estireno [%]	Monómero de 1,3-butadieno [%]	Relación molar TEA:Li	Arquitectura molecular	Viscosidad @ 150°C [Pa·s]	FBSP [°C]	Adhesión del anillo [kg/cm <sup>2</sup> ]	Resistencial desprendimiento [K.g/cm]	Resistencia a la tensión [K.g/cm <sup>2</sup> ]
A/1	22.0	8.0	70	4.5:1	(A1A2B)mZ	7.0	83.0	0.49	1.22	19.45
B/3	22.0	8.0	70	4.0:1	(A1A2B)mZ	15.2	82.0	0.34	1.02	23.50
C/4	22.0	8.0	70	3.5:1	(A1A2B)mZ	39.2	86.5	0.56	1.00	30.50
D/5	22.0	8.0	70	3.0:1	(A1A2B)mZ	18.2	84.0	0.45	1.09	21.75
E/6	22.0	8.0	70	2.5:1	(A1A2B)mZ	16.0	81.5	0.39	0.96	23.00
F/7	22.0	8.0	70	2.0:1	(A1A2B)mZ	14.8	83.0	0.51	1.06	27.50
G/9	22.0	8.0	70	1.0:1	(A1A2B)mZ	10.0	81.0	0.51	1.00	18.70
H/11	22.0	8.0	70	0.0:1	(A1A2B)mZ	10.4	74.5	0.56	1.13	11.00
I/12	30.0	0.0	70	4.5:1	(A1B)mZ	4.8	86.0	0.50	1.10	23.80
J/14	30.0	0.0	70	3.0:1	(A1B)mZ	16.8	93.0	0.45	0.83	21.50
K/16	30.0	0.0	70	2.0:1	(A1B)mZ	14.8	86.5	0.50	0.85	20.50
L/17	30.0	0.0	70	1.0:1	(A1B)mZ	12.4	87.5	0.54	0.87	20.80
M/18	30.0	0.0	70	0.0:1	(A1B)mZ	8.8	81.0	0.52	0.96	14.90
N/20	15.0	15.0	70	3.0:1	(A1A2B)mZ	13.0	86.5	0.60	1.09	17.30
O/21	29.2	10.8	60	3.0:1	(A1A2B)mZ	8.8	95.5	0.65	1.49	23.90
P/22	14.6	5.4	80	3.0:1	(A1A2B)mZ	7.6	75.0	0.49	1.04	9.40
Q/23-ref1	30.0	0.0	70	1.0:1	(A1B)mZ	4.4	84.0	0.70	1.28	6.20

Los adhesivos fundidos en caliente están libres de solventes y se incluyen en la familia de los adhesivos sensibles a la presión (PSA). Son sólidos a temperaturas por debajo de 80°C, son fluidos de baja viscosidad por encima de 80°C, y se endurecen rápidamente tras el enfriamiento. Es importante controlar la viscosidad del PSA para procesarlos o aplicarlos de manera apropiada. Usualmente, los adhesivos fundidos en caliente pueden aplicarse rociándolos cuando la viscosidad tiene valores entre 1 y 70 Pa-s a 150°C.

Los copolímeros de múltiples bloques radiales de la presente invención se utilizaron para formular adhesivos sensibles a la presión bajo la misma composición de adhesivo. En la Tabla 3, se resumen los desempeños del PSA. Las muestras de PSA A-H varían la relación molar de TEA:Litio para la arquitectura  $(A_1A_2B)_nZ$ . Se encontró de manera sorprendente que conforme la relación molar de TEA:Litio se incrementa hasta aproximadamente 3.5:1, la viscosidad se incrementa, pero a continuación disminuye conforme la relación se incrementa además a 4:1 y a 4.5:1. La misma tendencia se observa para la arquitectura  $(A_1B)_nZ$  como se observa en las muestras de PSA I-M. Las muestras de PSA J, D y N, muestran el efecto en la viscosidad como función de la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno a una relación fija de TEA:Litio. La viscosidad del PSA disminuyó de manera sorprendente cuando el contenido del monómero de monovinilareno diferente al estireno estuvo por encima de 8% en peso. Las muestras de PSA O, D y P muestran el efecto de la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, mientras que la relación del monómero de monovinilareno al monómero de dieno conjugado cambia. A continuación, para la relación de monómero de monovinilareno a monómero de dieno conjugado de 40/60 y 20/80, la viscosidad es baja a alrededor de 8 Pa-s, y para 30/70, la viscosidad se incrementa a alrededor de 18 Pa-s. Por lo tanto, en la presente invención, los inventores encontraron de manera sorprendente que la viscosidad puede controlarse variando la arquitectura molecular, la relación molar de TEA:Litio, la cantidad del monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno, y el tipo y cantidad del agente de acoplamiento.

### Ejemplo 38

#### Aplicaciones en Asfalto modificado con Polímero (PMA)

El copolímero de múltiples bloques radial libre de gel, seco de los Ejemplos 1-10, se utilizó para preparar el asfalto modificado con polímero (PMA) para aplicaciones de pavimentación de caminos. Para este propósito, un asfalto AC-20 de la refinería de Salamanca en México (PG 64-22, codificado de acuerdo con la designación de la AASHTO TP 5 "Método de Prueba para Determinar las Propiedades Reológicas del Aglutinante del Asfalto Utilizando un Reómetro de Esfuerzo Cortante Dinámico (DSR)"), se utilizó para preparar el PMA mediante un proceso de mezclado en caliente. Se empleó un mezclador de alto esfuerzo cortante configurado como un rotor-estator (Euromix 33/300P). 96.5% en peso del asfalto AC-20 puro se calentó sin agitación a 120°C bajo una atmósfera inerte (gas nitrógeno), y después de ablandar el asfalto, se utilizó una agitación lenta para evitar que el asfalto se sobrecaliente y la oxidación. A continuación, la temperatura se incrementó a 185°C  $\pm$  5°C, la velocidad de agitación se fijó a 2,000 RPM, y se agregó 3.5% en peso del copolímero de múltiples bloques radial al asfalto a una velocidad de 2 gramos/minuto. El tiempo de residencia a estas condiciones fue de alrededor de 60 minutos para garantizar una completa dispersión del polímero.

Los asfaltos modificados con polímero se caracterizaron por la prueba del punto de ablandamiento de anillo y esfera (RBSP) de acuerdo con ASTM D36, la prueba de penetración a 25°C (penetración, ASTM D5) utilizando un penetrómetro Humboldt modelo H1200, viscosidad de Brookfield, BV, a 160°C y 20 RPM de acuerdo con ASTM D1084, un factor de rodada, que se midió en un reómetro de TA-Instruments modelo AR2000 utilizando una geometría de placa-placa de 25 mm y una temperatura del grado de desempeño (PG), que se determinó cuando el factor de rodadura se volvió 1.0 kPa como se describe en AASHTO designación TP5. Factor de rodadura,  $RF=G^*/\sin(\delta)$ . Cuando  $G^*/\sin(\delta) = 1$  kPa, la temperatura, en grados Celcius, es el valor de PG. AASHTO es un acrónimo para la Asociación Americana de Funcionarios de Autopistas y Transporte Estatales (*American Association of State Highway and Transportation Officials*), que aprueba las pruebas estándar para las especificaciones del asfalto. El factor de rodadura,  $RF, G^*/\sin(\delta)$ , se determina por las propiedades viscoelásticas  $G'$ ,  $G''$  y la tangente( $\delta$ ) como una función de la temperatura bajo una frecuencia constante de 10 rad/s y un pequeño alargamiento en la región viscoelástica lineal (alrededor de 0.1%) a diferente temperatura en el intervalo de temperatura entre 52 y 100°C. La AASHTO recomienda un reómetro de alargamiento dinámico y una geometría de placa paralela (25 cm de diámetro). El proceso de segregación de la fase se hizo en un horno a 165°C utilizando muestras de prueba cilíndricas. Las muestras se colocaron en una posición vertical sin agitación. Después de 48 horas, las muestras se enfriaron y cortaron en tres secciones iguales. La sección media se ignoró, y las secciones superior e inferior se examinaron con una prueba reológica de oscilación de baja amplitud. Esta prueba se hizo utilizando un reómetro de TA-Instruments modelo AR2000, por medio de una geometría de placa-placa de 25 mm, y aplicando a la muestra 0.1% de alargamiento y 10 rad/s a 25°C, con el fin de determinar el módulo complejo  $G^*$  para cada una de las secciones superior e inferior de las muestras.

Después de eso, se calculó un índice de estabilidad reológica (RSI) como sigue:

$$\text{RSI} = \log (G^*_{\text{inferior}}/G^*_{\text{superior}})$$

- 5 Un PMA sin segregación de fase es cuando RSI es igual a cero, y para un PMA con una estabilidad del polímero deficiente, el RSI tiende a incrementarse. Los resultados del desempeño del asfalto modificado con polímero se proporcionan en la Tabla 4.

**TABLA 4**  
**Desempeño del Asfalto Modificado con Polímero**

PMA / Caucho No.	Mono-mero de p-metil-estireno [%]	Mono-mero de estireno [%]	Relación molar TEA:Li	Arquitectura molecular	RBSPP [°C]	Penetración @ 25°C [mm/10]	Viscosidad de Brook-field @ 160°C [Pa·s]	PG [°C]	$\Delta G^*$ [Pa]	RSI	RF 52°C [kPa]	RF 58°C [kPa]	RF 64°C [kPa]	RF 70°C [kPa]	RF 76°C [kPa]	RF 82°C [kPa]	RF 88°C [kPa]	RF 94°C [kPa]
A/2	8.0	22.0	4.5:1	(A1A2B)mZ	54.0	48	0.612	74	748400	0.58	13.32	6.176	3.030	1.481	0.7420	0.3996	0.2281	0.1359
B/8	8.0	22.0	2.0:1	(A1A2B)mZ	57.0	49	0.600	74	774300	0.88	15.00	7.078	3.431	1.650	0.8317	0.4365	0.2459	0.1455
C/10	8.0	22.0	1.0:1	(A1A2B)mZ	57.0	52	0.679	73	1033800	1.05	17.06	8.049	3.925	1.976	1.099	0.6344	0.3944	0.2571
D/13	0.0	30.0	4.5:1	(A1B)mZ	54.0	53	0.562	74	8871400	1.88	11.82	5.780	2.798	1.408	0.7135	0.3721	0.2068	0.1237
E/15	0.0	30.0	3.0:1	(A1B)mZ	58.0	52	0.612	74	845200	0.67	13.16	6.537	3.164	1.646	0.8245	0.4660	0.2703	0.1690
F/19	0.0	30.0	0.0:1	(A1B)mZ	55.0	58	0.825	72	159500	0.16	10.31	5.045	2.269	1.250	0.6617	0.3681	0.2141	0.1316
G/24	8.0	30.0	4.5:1	(BA1A2B)mZ	63.5	49	0.750	80	1796640	1.50	19.46	9.941	5.187	2.740	1.468	0.8505	0.5103	0.3137
H/25	8.0	30.0	3.0:1	(BA1A2B)mZ	58.0	48	0.812	79	2545560	1.60	21.58	10.34	5.502	2.531	1.411	0.7393	0.4300	0.2595
I/26	8.0	30.0	2.0:1	(BA1A2B)mZ	65.0	53	0.844	75	1584220	1.57	12.83	6.190	3.207	1.667	0.9021	0.5171	0.3367	0.1990
J/27	8.0	30.0	1.0:1	(BA1A2B)mZ	63.5	52	0.904	76	1064060	1.35	13.83	7.000	3.451	1.840	1.0200	0.5688	0.3314	0.2033
K/28	8.0	30.0	0.0:1	(BA1A2B)mZ	63.0	59	0.871	73	1351300	1.05	9.940	5.127	2.631	1.308	0.7389	0.4402	0.2725	0.1720
L/29	8.0	30.0	0.0:1	(BA1A2B)mZ	56.0	56	0.862	74	1837130	1.38	15.49	7.479	3.619	1.785	0.9131	0.5085	0.2938	0.1783
M/30	0.0	30.0	4.5:1	(BA1B)mZ	64.5	52	0.942	76	1391250	1.28	14.35	6.291	3.554	1.899	1.041	0.5891	0.3523	0.2164
N/31	0.0	30.0	3.0:1	(BA1B)mZ	65.0	53	0.792	76	1571500	1.15	12.61	6.382	3.316	1.729	0.9742	0.5588	0.3354	0.2052
O/32	0.0	30.0	3.0:1	(BA1B)mZ	57.0	44	0.825	78	2267540	1.53	18.52	9.695	4.835	2.491	1.2940	0.7190	0.4209	0.2359
P/33	0.0	30.0	2.0:1	(BA1B)mZ	70.0	50	0.758	76	1806540	1.67	12.38	6.183	3.212	1.703	0.9584	0.5648	0.3383	0.2074
Q/34	0.0	30.0	0.0:1	(BA1B)mZ	64.0	56	0.692	75	1437600	1.08	11.52	5.787	2.963	1.611	0.9024	0.5227	0.3144	0.1887
R/35	15.0	30.0	3.0:1	(BA1A2B)mZ	65.5	44	0.708	76	1222370	1.21	14.79	7.138	3.546	1.887	1.0030	0.5513	0.3308	0.2108
S/36-ref2	0.0	30.0	1.0:1	(BA1B)mZ	60.0	50	0.725	76	1741010	1.28	13.29	6.481	3.482	1.788	0.9923	0.5710	0.3367	0.1990

Las diferentes arquitecturas moleculares se consideran en los ejemplos para los asfaltos modificados con polímero como se muestra en la Tabla 4. Las propiedades mecánicas en ambas arquitecturas moleculares  $(A_1A_2B)_nZ$  y  $(A_1B)_nZ$  tienen tendencias similares, como se observa en las muestras A, B y C y en las muestras D, E y F, respectivamente. El punto de ablandamiento de anillo y esfera permanece a aproximadamente el mismo valor alrededor de 56°C, la penetración muestra una ligera disminución y el grado de desempeño, PG, muestra un ligero incremento. La viscosidad de Brookfield disminuye de manera sorprendente conforme la relación molar de TEA:Litio se incrementa para las muestras D-F. El índice para la estabilidad reológica, RSI, es una función de la arquitectura molecular, y para la arquitectura  $(A_1B)_nZ$ , el RSI se incrementa de manera significativa conforme la relación molar de TEA:Li se incrementa (véase, PMA D, E y F). Se encontraron resultados inesperados cuando se utiliza un monómero de monovinilareno diferente al monómero de estireno. La muestra H tiene 8% en peso de monómero de p-metilestireno y una viscosidad de Brookfield de 0.912 Pa-s, mientras que la muestra R tiene 15% en peso del monómero de p-metilestireno y una viscosidad de Brookfield de 0.708 Pa-s a la misma relación de TEA:Li de 3:1, que fue una disminución sorprendente en la viscosidad conforme se incrementó el monómero que no es de estireno. Para la arquitectura  $(A_1A_2B)_nZ$ , el RSI disminuye conforme la relación molar de TEA:Li se incrementa, lo que mejora la estabilidad entre las fases del polímero y el asfalto. El factor de rodada a diferentes temperaturas muestra valores similares a todas las relaciones molares del intervalo de TEA:Litio.

Las propiedades mecánicas de ambas arquitecturas moleculares  $(BA_1A_2B)_nZ$  y  $(BA_1B)_nZ$  pueden observarse en la Tabla 4, en donde tienen tendencias similares en la penetración a 25°C, el punto de ablandamiento de anillo y esfera, RBSP, y el factor de rodada a diferentes temperaturas cuando la relación molar de TEA:Litio se incrementa. El índice de la estabilidad reológica, RSI, es también una función de la arquitectura molecular. Cuando se utiliza una arquitectura molecular  $(BA_1B)_nZ$ , el RSI muestra valores similares a todas las relaciones molares del intervalo de TEA:Litio, pero de manera sorprendente, para  $(BA_1A_2B)_nZ$ , el RSI se incrementa hasta la relación molar de TEA:Litio de 2.5:1, después de que RSI permanece similar, y esto significa que la estabilidad entre las fases del polímero y el asfalto están bajo control.

#### Referencias mencionadas en la descripción

Esta lista de referencias mencionadas por el solicitante son solo para el lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado al compilar las referencias no se descarta que pueda haber errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad a este respecto.

#### Documentos de patente mencionados en la descripción

- |  |                                |
|--|--------------------------------|
| • US 2975160 A [0002] [0024]                                     | • US 6686423 B, Desbois [0006] |
| • US 7009000 B, Bening [0004] [0006] [0031] [0032] [0085] [0086] | • US 7189792 B, Halasa [0006]  |
| • US 4075186 A, Ambrose [0005]                                   | • US 7125940 B, Willis [0006]  |
| • US 4503188 A, Mancinelli [0005]                                | • EP 0234512 A [0006]          |
| • US 5397841 A, DuBois [0005] [0029]                             | • US 3149182 A [0023]          |
| • US 20050027071 A1, Deeter [0005]                               | • US 3281383 A [0023] [0027]   |
| • US 5948527 A [0005]  | • US 3753936 A [0023]          |
| • US 6300441 B, Schade [0006]                                    | • US PATNO2975160 A [0025]     |
| • US 6350834 B [0006]  | • US 5229464 A [0043]          |
| • US 6444767 B [0006]  | • US 3113986 A [0044]          |
| • US 6353056 B, Knoll [0006]                                     | • US 4226952 A [0044]          |
| • US 6391981 B, Willis [0006]                                    | • US 4801857 A [0044]          |
|  | • US 5583185 A [0044]          |

#### Literatura no relativa a patentes mencionada en la descripción

- |   |   |
|---|---|
| • H. L. HSIEH ; R. P. QUIRK. Anionic Polymerization - Principles and Practical Applications. Marcel Dekker, 1996 [0020] | • HSIEH H. L. ; QUIRK R. P. Anionic Polymerization - Principles and Practical Applications. Marcel Dekker, 1996, 406 [0026] |
|---|---|

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hacer un copolímero de múltiples bloques radial, que comprende los pasos de:

5 (a) polimerizar de manera aniónica un monómero de estireno  $A_1$ , al menos un monómero de monovinilareno  $A_2$  diferente al estireno y al menos un monómero de dieno conjugado  $B_1$  utilizando uno o más compuestos organolitio como iniciador(es) para formar las cadenas del copolímero de bloques;

10 (b) agregar uno o más compuestos alquil aluminio como promotor(es) de acoplamiento después de iniciar la polimerización aniónica en el paso (a), en donde la relación molar del promotor de acoplamiento a iniciador es mayor que 2.0; y

15 (c) agregar un agente de acoplamiento que tiene más de dos grupos funcionales para formar un copolímero de múltiples bloques radial, en donde el copolímero de múltiples bloques radial comprende un residuo Z derivado del agente de acoplamiento y las cadenas del copolímero de bloques del paso (a) acopladas al residuo Z,

en donde, opcionalmente, compuestos de amina terciaria y/o compuestos de éter son usados como modificadores de estructura para modificar la microestructura de las cadenas del copolímero de bloque.

20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el por ciento en peso del copolímero de múltiples bloques radial que tiene al menos cinco cadenas del copolímero de bloques unidas al residuo Z es de al menos 40.

25 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura  $(B_1A_1A_2)_nZ$  y/o  $(A_1A_2B_1)_nZ$ , en donde n es el número de cadenas del copolímero de bloques acopladas al residuo Z del agente de acoplamiento, y en donde la relación molar del compuesto de alquil aluminio a litio es de 3.0.

30 4. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además polimerizar de manera aniónica un monómero de dieno conjugado  $B_2$  con las cadenas del copolímero de bloques del paso (a) después de que el compuesto de alquil aluminio se agrega y antes de que el agente de acoplamiento se agregue.

35 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde los brazos se forman teniendo la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , en donde n es el número de brazos acoplados al residuo Z del agente de acoplamiento.

40 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde los monómeros de dieno conjugado  $B_1$  y  $B_2$  pueden ser los mismos o diferentes monómeros seleccionados del grupo que consiste de 1,3-butadieno e isopreno, en donde el monómero de monovinilareno  $A_2$  se selecciona del grupo que consiste de p-metilestireno y p-ter-butilestireno, y en donde el agente de acoplamiento se selecciona del grupo que consiste de poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y policetonas.

45 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde la cantidad del monómero de monovinilareno  $A_2$  es de 0.5% en peso a 80% en peso de la cantidad total de  $A_1$  más  $A_2$ .

8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el monómero de monovinilareno  $A_2$  es un monómero monovinilaromático.

9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el compuesto de organolitio es seleccionado del grupo que consiste de n-butil litio y sec-butil litio.

50 10. El proceso de la reivindicación 4, en donde el copolímero de múltiples bloques radial que tiene la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$  es formado, y tiene un peso molecular promedio en número de 5,000 a 500,000 g/mol.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde el bloque  $B_2$  tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5,000 g/mol.

55 12. El proceso de la reivindicación 5, en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura  $(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , comprende al menos de 10% en peso a 90% en peso del monómero de monovinilareno  $(A_1+A_2)$  y al menos de 90% en peso a 10% en peso del monómero de dieno conjugado  $(B_1+B_2)$ .

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene la estructura

$(B_1A_1A_2B_2)_nZ$ , y comprende de 8% en peso a 60% en peso de unidades de vinilo en los bloques de polidieno ( $B_1+B_2$ ).

14.El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de múltiples bloques radial es menor que 5:1.

15.El proceso de la reivindicación 1, que comprende además polimerizar de manera aniónica un monómero de dieno conjugado  $B_2$  con las cadenas del copolímero de bloques del paso (a) después de que el compuesto de alquil aluminio se agrega y antes de que el agente de acoplamiento se agregue, en donde  $B_2$  puede o no ser el mismo que  $B_1$ , y en donde la relación molar del compuesto de alquil aluminio al copolímero de múltiples bloques radial es menor que 5:1.

16.Un proceso para producir un copolímero de múltiples bloques radial, que comprende los pasos de:

(a) polimerizar de manera aniónica un monómero de estireno  $A_1$  y al menos otro tipo de monómero de monovinilareno  $A_2$  con uno o más compuestos organolitio como iniciador(es), en donde se forma un bloque  $A_1A_2$ ;

(b) polimerizar de manera aniónica al menos un monómero de dieno conjugado para formar un bloque B, en donde una cadena polimérica que tiene la estructura  $A_1A_2B$  y/o  $BA_1A_2$  es formada teniendo un carbanión de polidienil litio al final de la cadena polimérica;

(c) agregar uno o más compuestos alquil aluminio como promotor(es) de acoplamiento después de la polimerización en el paso (b), en donde la relación molar del compuesto de alquil aluminio a litio es mayor que 2.0; y

(d) agregar un agente de acoplamiento, en donde un copolímero de múltiples bloques radial que tiene la estructura  $(A_1A_2B)_nZ$  y/o  $(A_2A_1B)_nZ$  es formado, en donde Z es un residuo del agente de acoplamiento, y en donde el por ciento en peso de  $n=5+$  es mayor que 40,

en donde, opcionalmente, compuestos de amina terciaria y/o compuestos de éter son provistos para modificar la microestructura de las cadenas del copolímero de bloque.

17.El proceso de la reivindicación 16, en donde la cantidad del monómero de monovinilareno  $A_2$  es de 0.5% en peso a 80% en peso de la cantidad total de  $A_1A_2$ .

18.El proceso de la reivindicación 17, en donde el monómero de monovinilareno  $A_2$  es p-metilestireno y/o p-ter-butilestireno, y en donde el agente de acoplamiento es un compuesto de poliéster, poliacrilato, polimetacrilato o policetona.

19.El proceso de la reivindicación 18, en donde el monómero de dieno conjugado B es 1,3-butadieno o isopreno, y en donde el iniciador es n-butil litio o sec-butil litio.

20.El proceso de la reivindicación 19, en donde el copolímero de múltiples bloques radial tiene un peso molecular promedio en número de 5,000 a 400,000 g/mol.

21.El proceso de la reivindicación 16, en donde el copolímero de múltiples bloques radial comprende al menos de 10 a 90% en peso de los monómeros  $A_1$  y  $A_2$  y al menos de 90% en peso a 10% en peso de los monómeros de dieno conjugado.

22.El proceso de la reivindicación 21, en donde el copolímero de múltiples bloques radial comprende de 8% en peso a 60% en peso de unidades de vinilo en el bloque de polidieno.

23.El proceso de la reivindicación 16, en donde el por ciento en peso del copolímero de múltiples bloques radial que tiene al menos cinco cadenas del copolímero de bloques unidas al residuo Z, es de al menos 60.

24.El proceso de la reivindicación 1 ó 16, en donde el copolímero de múltiples bloques radial no tiene un tinte amarillo.

25.El proceso de la reivindicación 1 ó 24, en donde la eficiencia del acoplamiento es de al menos 70 por ciento.

26.El proceso de la reivindicación 16 ó 25, en donde la relación molar del compuesto de alquil aluminio a litio es de 3.0.

27.El proceso de la reivindicación 16 ó 26, en donde el compuesto de alquil aluminio es seleccionado del grupo que consiste de trietil aluminio, trimetil aluminio, tri-n-propil aluminio, tri-n-butil aluminio, triisobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio y trioctil aluminio.

5 28.El proceso de la reivindicación 14 ó 27, en donde el compuesto de alquil aluminio es trietilaluminio.

29.El proceso de la reivindicación 28, que comprende además hidrogenar el copolímero de múltiples bloques radial.

10 30.Un asfalto modificado con polímero, que comprende de 2 a 20% en peso del copolímero de múltiples bloques radial de la reivindicación 1 ó 5 ó 16, y un asfalto adecuado para aplicaciones de caminos o de colocación de techos.

15 31.Una composición de adhesivo, que comprende un copolímero de múltiples bloques radial de la reivindicación 1 ó 5 ó 16, un copolímero de bloques que tiene una estructura o composición diferente, resinas adhesivas, un aceite extensor y un sistema estabilizante.

20 32.Un plástico de ingeniería modificado, que comprende el copolímero de múltiples bloques radial de la reivindicación 1 ó 5 ó 16, que comprende además hidrogenar el copolímero de múltiples bloques radial de la reivindicación 1 ó 5 ó 16 y mezclar el copolímero de múltiples bloques radial hidrogenado con al menos un plástico de ingeniería.