

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 828**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

C08F 4/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11775799 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2632964**

54 Título: **Copolimerizados en bloque elastoméricos con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella presenta al menos dos picos de la estrella diferentes**

30 Prioridad:

27.10.2010 EP 10189117

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

04.09.2015

73 Titular/es:

**STYROLUTION EUROPE GMBH (100.0%)
Erlenstrasse 2
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**KNOLL, KONRAD;
WAGNER, DANIEL;
COLOMBO, ANDREA y
VERLINDEN, GEERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 544 828 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

Copolimerizados en bloque elastoméricos con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella presenta al menos dos picos de la estrella diferentes

5 La presente invención hace referencia a copolimerizados en bloque elastoméricos con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella presenta al menos dos picos de la estrella diferentes, donde al menos un pico de la estrella se estructura en base a por lo menos un bloque A que forma una fase dura y que comprende unidades polimerizadas de al menos un monómero vinil aromático y eventualmente al menos un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica y que comprende uno o una pluralidad de monómeros de dieno y al menos un bloque elastomérico B/A que forma una fase blanda y que comprende unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, a un procedimiento para producir copolimerizados en bloque elastoméricos acordes a la invención, a la utilización de los copolimerizados en bloque elastoméricos acordes a la invención para producir piezas moldeadas como láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección; tubos flexibles o perfiles extruidos; como capa adhesiva en láminas multicapa; como sellador, como promotor de adherencia o componente termoplástico en compuestos a base de fibras naturales (Wood-Plastic-Composites); como componente adhesivo de fusión en caliente; para la modificación de la resistencia al impacto de termoplásticos y elastómeros o para la compatibilización en mezclas de polímeros; así como láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección, tubos flexibles o perfiles extruidos formados a partir de al menos un copolimerizado en bloque elastomérico acorde a la invención.

20 Los copolímeros en bloque de compuestos vinil aromáticos (por ejemplo estireno) y los dienos (por ejemplo 1,3-butadieno) son copolímeros a base de áreas de moléculas de polímeros (los así llamados bloques) alineados o vinculados de otro modo, los cuales están estructurados de forma más o menos uniforme. En función de la estructura y del contenido de monómeros de dieno - a una temperatura determinada - pueden poseer propiedades elastoméricas, es decir elásticas, o rígidas, no-elásticas, es decir que hacia el exterior se comportan por completo de forma elástica, similar a un polidieno, donde poseen por ejemplo el así llamado significado de los cauchos SB, o como polímeros de estireno transparente, resistentes al impacto. Con relación a las denominaciones en el caso del poliestireno modificado en cuanto a la resistencia al impacto, es usual denominar a aquellas partes de las moléculas que determinan el comportamiento elástico como fase blanda y a las partes rígidas de las moléculas como fase dura (en general la parte pura de poliestireno). Los cauchos SB no pueden ser procesados como termoplásticos, sino que deben ser vulcanizados como polímeros de dieno tradicionales, lo cual restringe en alto grado su utilización y encarece el procesamiento.

La presente invención hace referencia a copolímeros en bloque elastoméricos, los cuales pueden procesarse absolutamente de forma termoplástica, por lo general transparentes, de compuestos vinil aromáticos y dienos con comportamiento elastomérico y excelentes propiedades mecánicas que pueden producirse con un buen rendimiento espacio-tiempo.

Al respecto debe indicarse previamente lo siguiente:

La polimerización aniónica que produce los así llamados polímeros vivos (living polymers), donde tiene lugar el crecimiento de una molécula de cadena en el extremo de una cadena, la cual teóricamente vive por tiempo indeterminado (permanece con capacidad de polimerización) por falta de la terminación de cadena espontánea o reacción de transmisión, y la reacción del polímero vivo con reactivos mono- o polifuncionales brinda una posibilidad que puede utilizarse de variadas formas para estructurar copolímeros en bloque, donde sin embargo la selección de monómeros es limitada. En la práctica, principalmente han cobrado importancia los copolímeros en bloque de compuestos vinil aromáticos, es decir estireno y sus derivados por una parte, y dienos, en particular butadieno o isopreno, por otra parte. Los copolímeros en bloque se obtienen polimerizando respectivamente hasta aproximadamente agotar una reserva de monómeros, de manera que a continuación el o los monómeros son cambiados. Este proceso puede repetirse muchas veces.

Copolímeros en bloque lineales se describen por ejemplo en las solicitudes US 3,507,934 y US 4,122,134. Copolímeros en bloque en forma de estrella se describen por ejemplo en las solicitudes US 4,086,298, US 4,167,545 y US 3,639,517.

50 El perfil de propiedades de esos copolímeros en bloque se determina esencialmente por el contenido de monómeros de dieno polimerizados, es decir, por la longitud, disposición y proporción de cantidades de bloques de polidieno y poliestireno. Además, el modo de transición entre bloques diferentes desempeña un papel importante. La influencia de transiciones nítidas y las así llamadas transiciones tapadas (tapered), (dependiendo de si el cambio de monómeros tiene lugar de forma abrupta o gradual) se describe en detalle por ejemplo en la solicitud WO 95/35335 A1.

En los copolímeros en bloque con transición de bloques tapada, las longitudes de secuencia de ningún modo están distribuidas de forma estadística, sino que la longitud de las secuencias de la fase puramente de dieno se encuentra desplazada con respecto a la fase de poliestireno, desplazando con ello la relación de masa a favor de la fase de dieno. Lo mencionado presenta la desventaja de que durante el procesamiento las propiedades negativas del polímero de dieno se manifiestan en alto grado de forma innecesaria en el comportamiento del material, donde por otra parte el lado del bloque rico en estireno perjudica las propiedades elastoméricas.

Los materiales especiales con un contenido de dieno superior al 35% en peso que, debido a su perfil de propiedades (tenacidad, transparencia, permeabilidad a los gases), serían adecuados para aplicaciones técnicas en el área de la medicina, como tubos de infusión, cámaras de goteo para infusión y películas extensibles, sólo pueden procesarse con gran dificultad a través de la extrusión de perfiles, moldeo por inyección o extrusión de láminas tubulares. Dichos materiales, a pesar de la estabilización con antioxidantes y supresores de radicales, son muy sensibles térmicamente y tienden a adherirse, de modo que deben utilizarse aditivos, realizando una gran inversión. El así llamado armado de bloques (pegado de láminas y tubos en el rodillo), la dificultad para el desmolde y la tendencia a la reticulación térmica a las temperaturas de procesamiento habituales pueden hacer completamente imposible el procesamiento a través de extrusión o moldeo por inyección.

A este respecto, en la solicitud WO 95/35335 A1, en un copolimerizado en bloques de compuestos vinil aromáticos y dieno formado a partir de bloques que conforman una fase dura (tipo de bloque A) y aquellos que forman una fase blanda, en el lugar de un bloque puramente de polidienos como fase blanda, se sugiere colocar un bloque B/A en base a unidades de compuestos vinil aromáticos y dieno, el cual más o menos posee una estructura estadística. La estructura puede ser homogénea o no homogénea a lo largo de la cadena en el promedio estadístico. De este modo se obtienen copolimerizados en bloque elastoméricos que pueden producirse fácilmente a escala industrial, los cuales con un contenido reducido de dieno poseen un máximo de resistencia y además pueden ser procesados fácilmente como termoplásticos en extrusores y máquinas de moldeo por inyección. Los copolimerizados en bloque elastoméricos mencionados ya representan un progreso considerable con respecto a los copolimerizados en bloque conocidos, ricos en estireno, con transiciones de bloques tapadas y con respecto a los copolimerizados en bloques con uno o más bloques puramente de dieno, donde como dieno se utiliza por lo general 1,3 - butadieno o isopreno.

De acuerdo con la solicitud DE 196 15 533 A1, sin embargo, una posible formación de gel en el caso de una carga térmica prolongada y esfuerzo de cizallamiento durante la extrusión de copolimerizados en bloque elastoméricos puede reducirse gracias a que el bloque (B/A) a base de unidades de compuestos vinil aromáticos y dieno posee una estructura estrictamente estadística, donde la parte relativa de enlaces 1,2 del polidieno, referido al total de enlaces 1,2 y 1,4-cis/trans se ubica en cada caso por debajo del 12 al 15 %. Esto puede lograrse gracias a que los copolimerizados de compuestos vinil aromáticos y dienos se producen a través de polimerización en presencia de una sal de potasio soluble en disolventes apolares.

Los copolimerizados en bloque elastoméricos descritos en las solicitudes WO 95/35335 A1 y DE 196 15 533 A1 pueden mejorarse aún más en cuanto a su estabilidad al cizallamiento.

Por tanto, es objeto de la presente solicitud producir copolimerizados en bloque elastoméricos que presenten las propiedades excelentes de los copolimerizados en bloque elastoméricos descritos en las solicitudes WO 95/35335 A1 y DE 196 15 533 A1, en particular en cuanto al comportamiento de histéresis y a la resistencia a la rotura con una estabilidad al cizallamiento mejorada, los cuales puedan producirse con la ayuda de un rendimiento espacio-tiempo esencialmente mejorado y, con ello, con un tiempo de polimerización total esencialmente mejorado, donde se pueda procesar rápidamente con un contenido de gel reducido.

Este objeto se alcanzará a través de un copolimerizado en bloque elastomérico con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella presenta al menos dos picos de la estrella diferentes, donde al menos un pico de la estrella se estructura en base a por lo menos un bloque A que forma una fase dura y que comprende unidades polimerizadas de al menos un monómero vinil aromático y eventualmente al menos un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica y que comprende uno o una pluralidad de monómeros de dieno y al menos un bloque elastomérico B/A que forma una fase blanda y que comprende unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque B/A es inferior a 0°C y la proporción de la fase dura en la totalidad del copolimerizado en bloque asciende de 1 a 40% en peso y la proporción en peso total de las unidades basadas en al menos un monómero vinil aromático asciende por lo menos al 40% en peso.

En el sentido de la presente solicitud, arquitectura molecular en forma de estrella significa que el copolimerizado en bloque elastomérico presenta al menos dos picos de la estrella, preferentemente de 2 a 10, de forma especialmente preferente de 3 a 6, de forma completamente preferente 3 ó 4, los cuales preferentemente se encuentran vinculados uno con otros a través de un agente de acoplamiento, de manera que al menos 70 % molar, preferentemente todos los picos de la estrella (100% de los picos de la estrella) presentan un bloque de compuestos vinil aromáticos situado en el exterior.

Los copolimerizados en bloque elastoméricos acordes a la invención se caracterizan por ser fáciles de producir a escala industrial y con rendimientos espacio - tiempo excelentes. Los mismos, con un contenido reducido de dieno, poseen un máximo de tenacidad y resistencia a la rotura, así como un mínimo de dureza, y pueden procesarse fácilmente como termoplásticos en extrusores y máquinas de moldeo por inyección, y sin la formación perjudicial de partículas de gel (formación de manchas). Dichos copolimerizados poseen un espectro de propiedades similar al PVC blando, pero pueden ser producidos completamente libres de flexibilizadores de bajo peso molecular, con capacidad de migración. Los mismos son estables contra la reticulación bajo las condiciones habituales de procesamiento (de 180°C a 220°C). En particular, los copolimerizados en bloque elastoméricos acordes a la invención se caracterizan por un comportamiento de histéresis excelente, es decir, por una buena recuperación elástica y un mínimo de deformación residual, con una estabilidad al cizallamiento excelente.

En la solicitud WO 95/35335 A1, en el ejemplo 11, se describen copolimerizados en bloque elastoméricos que se obtienen a través de la reacción con etil formiato como agente de acoplamiento y en el ejemplo 12 se describen copolimerizados en bloque elastoméricos en forma de estrella que se obtienen a través del acoplamiento con aceite de linaza epoxidado; y en la solicitud DE 196 15 533 A1, en el ejemplo 8, se describen copolimerizados en bloque elastoméricos que se obtienen a través del acoplamiento con etil formiato, y en el ejemplo 9, se describen copolimerizados en bloque elastoméricos que se obtienen a través del acoplamiento con aceite de linaza epoxidado, donde sin embargo en esos copolimerizados en bloque elastoméricos los picos de las estrellas son todos idénticos. Además, se indica que las resistencias a la rotura de los copolimerizados en bloque elastoméricos acoplados con picos de la estrella idénticos son peores que las resistencias a la rotura de los copolimerizados en bloque elastoméricos no acoplados que se mencionan en las solicitudes WO 95/35335 A1 y DE 196 15 533 A1.

El copolimerizado en bloque elastomérico según la presente invención presenta por lo general de 2 a 10, preferentemente de 3 a 6, de forma especialmente preferente 3 ó 4 picos de la estrella.

Son acordes a la invención igualmente las mezclas de estrellas con una cantidad diferentes de picos, así como mezclas de dímeros con polímeros en forma de estrella, polímeros en bloque y estrellas no acoplados, y polímeros en bloque, dímeros y polímeros en forma de estrella no acoplados. Dichas mezclas se obtienen por ejemplo utilizando aceites vegetales epoxidados como agentes de acoplamiento.

Otro objeto de la presente invención consiste por tanto en una mezcla de al menos un copolimerizado en bloque elastomérico acorde a la invención con una arquitectura molecular en forma de estrella, con

(i) al menos otro copolimerizado en bloque elastomérico acorde a la invención con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde se encuentran comprendidos dímeros, es decir copolimerizados en bloque acordes a la invención, y/o

(ii) al menos un copolimerizado en bloque estructurado en base a por lo menos un bloque A que forma una fase dura y que comprende unidades polimerizadas de al menos un monómero vinil aromático y eventualmente al menos un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica y que comprende uno o una pluralidad de monómeros de dieno y al menos un bloque elastomérico B/A que forma una fase blanda y que comprende unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque B/A es inferior a 0°C y la proporción de la fase dura en la totalidad del copolimerizado en bloque asciende de 1 a 40% en peso y la proporción en peso total de las unidades basadas en al menos un monómero vinil aromático asciende por lo menos al 40% en peso, es decir con al menos un copolimerizado en bloque no acoplado.

El copolimerizado en bloque elastomérico acorde a la invención se produce generalmente a través de polimerización aniónica mediante al menos un iniciador, añadiendo un agente de acoplamiento. La característica esencial del procedimiento de fabricación reside en el hecho de que al comienzo de la polimerización se agrega una parte de al menos un iniciador y la parte restante del iniciador se agrega en un momento posterior o en varios momentos posteriores. Esto significa que, de acuerdo con la invención, tiene lugar una iniciación doble o múltiple. A continuación se indican otras características esenciales del procedimiento para obtener los copolimerizados en bloque elastoméricos acordes a la invención con arquitectura molecular en forma de estrella.

Las mezclas antes mencionadas pueden obtenerse por ejemplo utilizando aceites vegetales epoxidados como agentes de acoplamiento, tal como se mencionó más arriba.

50 Fase dura (bloque A)

Al menos un bloque A que forma la fase dura está estructurado en base a por lo menos un monómero vinil aromático. Los monómeros vinil aromáticos adecuados se seleccionan del estireno y derivados del mismo sustituidos en la posición α o en el anillo aromático, con radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, así como en combinación con 1,1-difeniletileno. Se consideran monómeros vinil aromáticos preferentes

el a-metil estireno, p-metil estireno, etil estireno, terc-butil estireno, vinil tolueno, 1,1-difenil etileno y mezclas de los mismos. Preferentemente, como monómero vinil aromático se utiliza estireno.

5 Cada pico de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico puede presentar uno o más bloques A que forman la fase dura. De este modo - si se encuentran presentes varios bloques A - dichos bloques pueden presentar masas molares diferentes. Los diferentes bloques A mencionados respectivamente pueden estar presentes en un pico de la estrella. Además, los bloques en los diferentes picos de la estrella pueden estar estructurados de forma diferente. En principio también es posible que sólo uno de los picos de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico presente un bloque A que forma una fase dura. Sin embargo, en una forma de ejecución preferente, cada uno de los picos de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico presenta al menos un bloque A que forma una fase dura. De manera completamente preferente, en al menos un pico de la estrella se encuentran presentes dos bloques A con diferente masa molar, donde los dos bloques A preferentemente se encuentran en los dos extremos del pico de la estrella, es decir que el primer bloque A se encuentra unido al radical del iniciador y el segundo bloque A se encuentra unido al agente de acoplamiento.

15 El peso molecular (M_w) de los bloques A se ubica generalmente entre 1000 y 200000, preferentemente entre 3000 y 80000, de forma especialmente preferente entre 6000 y 40000 [g/mol], determinado mediante GPC en un calibrado del poliestireno. Del modo antes mencionado, dentro de una molécula de copolímeros en bloques elastoméricos pueden estar presentes bloques A con masas molares diferentes.

20 El peso molecular, indicado en la presente solicitud, de los bloques individuales, así como el peso molecular total del copolimerizado en bloques elastomérico es el peso molecular medio en peso (M_w) que se calcula mediante GPC con un calibrado del poliestireno.

Debido a la distribución limitada del peso molecular del polímero producido a través de polimerización viva, el peso molecular medio en peso M_w es prácticamente idéntico al peso molecular medio en número M_n .

Por lo general, el bloque A que forma la fase dura presenta una temperatura de transición vítrea $T_g > 25$ °C, preferentemente > 50 °C, de forma especialmente preferente > 70 °C.

25 En total, el copolimerizado en bloques elastomérico presenta un fase dura de 1 a 40 % en peso, referido a la masa total del copolimerizado en bloques elastomérico, preferentemente de 10 a 40 % en peso, de forma especialmente preferente de 20 a 37 % en peso. El porcentaje de masa total del copolimerizado en bloques elastomérico resulta de la suma de los porcentajes de la masa de la fase dura y de la suma de los porcentajes de la masa de la fase blanda, donde el porcentaje de masa total asciende al 100 % en peso.

30 El porcentaje de la masa, tanto de la fase dura como también de la fase blanda, puede medirse mediante espectroscopía NMR de cuerpos sólidos. La parte de los bloques vinil aromáticos puede determinarse después de la degradación del osmio de la parte del polidieno a través de precipitación y pesaje de precisión. La futura proporción de las fases de un polímero puede calcularse en base a las cantidades de monómeros utilizados si cada vez puede polimerizarse por completo.

35 Un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica

Eventualmente, en el copolimerizado en bloques elastomérico de la presente invención, en al menos uno de los picos de la estrella se encuentra presente al menos un bloque B que forma una fase (blanda) elastomérica, donde dicho bloque está formado por uno o varios monómeros de dieno diferentes.

40 Se consideran monómeros de dieno adecuados los dienos con enlaces dobles conjugados, preferentemente seleccionados de 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, fenilbutadieno, piperileno y mezclas de los mismos. Se consideran como especialmente preferentes el 1,3-butadieno y el isopreno, así como mezclas de los mismos. Cuando a continuación se menciona "butadieno" se hace referencia con ello siempre al 1,3-butadieno.

45 Por lo general, el bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica representa una forma de ejecución especial de un bloque B/A que forma una fase blanda, el cual usualmente presente unidades polimerizadas, tanto de al menos un monómero vinil aromático, como de al menos un dieno. En el caso de que no se encuentren presentes monómeros vinil aromáticos se obtiene un bloque B que se encuentra estructurado exclusivamente en base a monómeros de dieno.

50 El peso molecular (M_w) de un bloque B de esa clase se ubica por lo general entre 10000 y 300000, preferentemente entre 20000 y 150000 [g/mol], medido a través de GPC con un calibrado del poliestireno. Dentro de un copolimerizado en bloques elastomérico, así como dentro de un pico de la estrella, los bloques B pueden poseer masas molares diferentes. En una forma de ejecución de la presente invención, el copolimerizado en bloques

elastomérico presenta al menos un pico de la estrella que contiene al menos dos bloques B, donde éstos pueden presentar pesos moleculares idénticos o diferentes.

Por lo general, el bloque B que forma la fase blanda presenta una temperatura de transición vítrea $T_g < 0$ °C, preferentemente < -10 °C y de forma especialmente preferente < -20 °C.

5 Un bloque B/A que forma una fase blanda

Al menos uno de los picos de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico presenta al menos un bloque B/A que forma una fase blanda, donde ésta se encuentra estructurada en base a unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno (ya se dieron explicaciones más arriba con respecto a un bloque B en el caso de que no se encuentren presentes monómeros vinil aromáticos).

10 Se consideran monómeros vinil aromáticos adecuados, así como dienos adecuados, los monómeros, así como los dienos antes mencionados con respecto a los bloques A y B. Una combinación especialmente preferente (B/A) de los monómeros de dieno y los monómeros vinil aromáticos es la combinación de 1,3-butadieno y/o isopreno como monómero de dieno y estireno como monómero vinil aromático. Una combinación considerada como especialmente preferente es la combinación de 1,3-butadieno/estireno.

15 Generalmente, el bloque B/A en el copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención se estructura en base a 1 hasta 65 % en peso de monómeros vinil aromáticos y a 35 a 99 % en peso de monómeros de dieno. De manera especialmente preferente, el bloque B/A posee una parte de monómeros vinil aromáticos de 10 a 60 % en peso y una parte de dienos de 90 a 40 % en peso, y de forma especialmente preferente, una parte de monómeros vinil aromáticos de 30 a 50 % en peso y una parte de dienos de 70 a 50 % en peso.

20 La temperatura de transición vítrea T_g del bloque B/A es inferior a 0 °C, preferentemente inferior a -10 °C y de forma especialmente preferente inferior a -20 °C.

25 El peso molecular (M_w) del bloque B/A se ubica por lo general entre 2000 y 250000 [g/mol], preferentemente entre 5000 y 150000 [g/mol], medido a través de GPC con un calibrado del poliestireno. Los distintos bloques B/A en el copolimerizado en bloques elastomérico, así como dentro de un pico de la estrella, pueden presentar pesos moleculares diferentes.

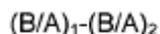
30 El porcentaje en peso de la fase blanda en el cuerpo sólido es decisivo para las propiedades mecánicas del copolimerizado en bloques elastomérico. De acuerdo con la invención, el porcentaje en peso de la fase blanda estructurada en base a secuencias de dieno y compuesto aromático se ubica entre 60 y 99 % en peso, preferentemente entre 60 y 90 % en peso, de forma especialmente preferente entre 63 y 80 % en peso y de forma completamente preferente entre 65 y 75 % en peso. De manera correspondiente, el porcentaje en peso de la fase dura, del modo antes mencionado, se ubica entre 1 y 40 % en peso, preferentemente entre 10 y 40 % en peso, de forma especialmente preferente entre 20 y 37 % en peso y de forma completamente preferente entre 25 y 35 % en peso, donde la suma total de la fase dura y la fase blanda da como resultado 100 % en peso. En el caso de que en el copolimerizado en bloques se encuentren presentes una o varias fases blandas B estructuradas a partir de unidades exclusivamente de dieno, se reduce entonces de forma correspondiente el porcentaje en peso de la fase blanda estructurada en base a secuencias de dienos y compuestos vinil aromáticos. El porcentaje en peso de la fase blanda B puede ubicarse entre 0 y 50 % en peso, referido a la masa total del copolimerizado en bloques elastomérico, preferentemente entre 0,5 y 20 % en peso, de forma especialmente preferente entre 1 y 10 % en peso y de forma especialmente preferente entre 3 y 6 % en peso.

40 Debe señalarse que entre las relaciones de cantidades de compuesto vinil aromático y dieno antes mencionadas, los valores límites de las proporciones de las fases antes indicados y la composición que puede resultar a partir de los rangos acordes a la invención en cuanto a la temperatura de transición vítrea, no existe una coincidencia rigurosa, ya que se trata respectivamente de valores numéricos redondeados en lugares decimales completos. Más bien ese podría ser el caso sólo por casualidad.

45 La proporción de enlaces 1,2 con relación a la suma de enlaces 1,2 y 1,4 del dieno puede ubicarse generalmente entre 8 y 90 %, dependiendo del agente de aleatoriedad utilizado. En el caso de que como agente de aleatoriedad se utilice un compuesto de potasio, el porcentaje de enlaces 1,2 con relación a la suma de enlaces 1,2 y 1,4 del dieno se ubica por lo general entre 9 y 14 %. En caso de utilizar una base de Lewis, el porcentaje de enlaces 1,2, así como 1,4; de las unidades de dieno alcanza generalmente un valor de 20 a 50 % para los enlaces 1,2- y de 80 a 50 % para los enlaces 1,4, referido respectivamente a la cantidad total de unidades de dieno polimerizadas (para el primer caso véase la solicitud DE 196 15 533 A1 y para el segundo caso la solicitud WO 95/35335 A1).

50 En el caso de un bloque de caucho B/A que forma una fase blanda puede tratarse de un bloque de caucho que a su vez se forma en base a dos o más bloques B/A diferentes, donde los bloques B/A se diferencian en sus pesos

moleculares y/o en su proporción de compuestos aromáticos/dienos. En una forma de ejecución de la presente invención, la fase blanda puede estar subdividida en los siguientes bloques:



5 cuya proporción de compuestos aromáticos/dienos es diferente en los bloques B/A individuales o se modifica de forma continua dentro de un bloque en los límites $(B/A)_1 < (B/A)_2$, donde la temperatura de transición vítrea T_g de cada bloque parcial se ubica por debajo de 0°C , preferentemente por debajo de -10°C y de forma especialmente preferente por debajo de -15°C .

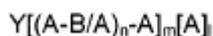
10 En otra forma de ejecución, al menos uno de los bloques B/A en el copolimerizado en bloques elastomérico según la presente invención presenta secciones que se repiten (bloques parciales) con una estructura variable del monómero, tal como se forman a través de la adición en forma de p-porciones de los monómeros, donde p representa de 2 a 10. O la proporción de monómeros se modifica en forma de un gradiente, por ejemplo hasta la adición exclusiva del monómero B; por ejemplo la composición dentro del bloque B/A se modifica de manera que no se forman bloques
15 parciales definidos, sino que se presenta un gradiente de composición, donde preferentemente $(B/A)_{p1} > (B/A)_{p2} < (B/A)_{p3}$, donde en una forma de ejecución las secciones parciales $(B/A)_{p1}$ y/ $(B/A)_{p3}$ pueden ser reemplazadas por B_{p1} y B_{p3} .

Esto significa que en una forma de ejecución preferente el bloque B/A presenta una composición no uniforme, de manera que en la proximidad del bloque A o de los bloques A, al menos en uno de los picos de la estrella del copolimerizado en bloques elastoméricos, el contenido de dieno es superior al promedio de todo el bloque B/A. Del modo antes mencionado, esto puede lograrse debido a que el bloque B/A se subdivide en tres bloques separados
20 $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$, donde $(B/A)_1$ y $(B/A)_3$ presentan un contenido de dieno mayor que $(B/A)_2$, hasta el punto en que los bloques parciales $(B/A)_1$ y $(B/A)_3$ están reemplazados por los bloques parciales B_1 y B_3 . El mismo efecto puede alcanzarse también a través de una dosificación lenta de alimentación de los dos monómeros B y A durante la producción del bloque de caucho B/A. Por tanto, la modificación de la composición no es repentina, sino gradual, del modo antes explicado. En ese caso se habla de un "polímero de distribución controlada", del modo que se explica en la solicitud US 2003/0181584 A1.

Copolimerizado en bloques elastomérico

En una forma de ejecución preferente, el copolimerizado en bloques elastomérico se trata de un copolimerizado en bloques elastomérico en donde al menos un bloque A que forma la fase dura se encuentra estructurado en base a monómeros de estireno y al menos un bloque B que eventualmente se encuentra presente, el cual forma una primera fase (blanda) elastomérica está estructurado en base a monómeros de 1,3-butadieno y/o a monómeros de isopreno, y al menos un bloque B/A que forma una fase blanda está estructurado en base a monómeros de estireno
30 como monómeros vinil aromáticos y a monómeros de 1,3-butadieno y/o monómeros de isopreno como monómeros de dienos.

Los copolimerizados en bloques elastoméricos considerados como especialmente preferentes presentan las siguientes fórmulas generales:



40 donde A representa un bloque vinil aromático y B/A representa un bloque elastomérico que comprende una unidad polimerizada, al menos tanto de un monómero vinil aromático como de al menos un dieno, el cual a su vez por sí mismo puede estar dividido en bloques elastoméricos con una proporción diferente de dieno/compuestos vinil aromáticos o puede presentar un gradiente, Y es el radical de un agente de acoplamiento $(m + 1)$ - funcional y m y l, independientemente el uno del otro, representan de 1 a 10, preferentemente 1, 2, 3, ó 4, de forma especialmente preferente 1 ó 2, donde la suma $(m + 1)$ corresponde a la funcionalidad del agente de acoplamiento, y n representa

de 1 a 10, preferentemente 1, 2 ó 3 y de forma especialmente preferente representa 1. De forma especialmente preferente m representa 2.

Los bloques A y los bloques B/A vinil aromáticos adecuados que presentan unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, han sido mencionados más arriba.

- 5 A continuación se mencionan agentes de acoplamiento adecuados. A partir de los siguientes agentes de acoplamiento mencionados el experto puede determinar con facilidad el radical Y.

En una forma de ejecución preferente, la presente invención hace referencia a un copolimerizado elastomérico, en donde en las fórmulas antes mencionadas m representa 2.

- 10 El porcentaje en peso del dieno en el copolímero en bloques en su totalidad se ubica generalmente entre 15 y 65 %, y el porcentaje en peso del componente vinil aromático se ubica de forma correspondiente entre 35 y 85 % en peso. Se consideran como especialmente preferentes los copolímeros en bloques de butadieno -estireno con una composición de los monómeros que comprende de 25 a 60 % en peso de dieno y de 40 a 75 % de al menos un compuesto vinil aromático.

- 15 Los copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención presentan el "carácter de pentabloque" mientras que en las solicitudes WO 95/35335 A1 y DE 196 15 533 A1 se hace referencia esencialmente a copolimerizados de tres bloques.

Un pico de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención puede por ejemplo tener la siguiente apariencia:

- 20 A1-(B/A)₁-(B/A)₂-(B/A)₃-A2-Y', donde Y' representa el radical de un agente de acoplamiento que - dependiendo de la funcionalidad del agente de acoplamiento utilizado - posee al menos un punto de acoplamiento disponible. En este caso, A1 y A2 representan respectivamente un bloque que forma una fase dura, estructurado a partir de unidades vinil aromáticas, preferentemente estireno, y (B/A)₁, (B/A)₂ y (B/A)₃ representan respectivamente un bloque que forma una fase blanda, estructurado en base a unidades vinil aromáticas, preferentemente 1,3-butadieno y estireno, donde el bloque (B/A)₁ y/o (B/A)₃ respectivamente puede ser reemplazado por un bloque de dieno B₁ y/o B₃. Las posibilidades de variación del pico de la estrella antes mencionado residen en el respectivo contenido de monómeros vinil aromáticos en los segmentos (B/A)_n (por tanto (B/A)₁, (B/A)₂, (B/A)₃) y en su masa molar, es decir, ante todo en el respectivo porcentaje en peso de los segmentos individuales en la masa total del bloque blando, así como en los porcentajes en peso de A1 y A2. Debe tenerse en cuenta que el contenido total de dieno se mueve dentro de los límites antes mencionados para obtener un copolimerizado en bloques elastomérico con las propiedades ventajosas deseadas. Además, el contenido del monómero vinil aromático en el bloque (B/A)₂ no debe ser demasiado elevado, ya que de lo contrario aumenta el nivel vítreo del área interna de los dominios de la fase blanda, aumentando la histéresis a consecuencia de ello. Por lo general, el bloque (B/A)₂ debería presentar un contenido mayor de estireno que los bloques (B/A)₁ y (B/A)₃, tal como se explicó anteriormente con respecto a la composición de la fase blanda B/A. De este modo, en el bloque (B/A)₂ se considera deseable por ejemplo un contenido de estireno de 40 a 60 % en peso, preferentemente de 45 a 55 % en peso, mientras que los bloques (B/A)₁ y (B/A)₃ presentan un contenido de estireno más reducido de forma correspondiente, en general de 20 a 50 % en peso, preferentemente de 30 a 45 % en peso. Esa variación -del modo antes mencionado con respecto a la composición del bloque B/A- puede ser impulsada hasta formar bloques puros de dieno, donde al menos un pico de la estrella en el copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención presenta por ejemplo la siguiente estructura: A1-B₁-(B/A)₂-B₃-A2-Y', donde la masa molar de los bloques de butadieno debería ser tan reducida, de manera que no se presentaran dominios propios de butadieno, es decir, que la masa molar de los bloques de butadieno B₁ y B₃, así como en general de los bloques puros de butadieno, en uno de los picos de la estrella del copolimerizado en bloques elastomérico preferentemente es < 8000 g/mol, de forma especialmente preferente < 6000 g/mol. Esa forma antes mencionada de la variación no debe realizarse de modo simétrico, sino que en un caso extremo puede limitarse por ejemplo a (B/A)₁ y (B/A)₂ o (B/A)₃ y (B/A)₂.

Con respecto las fases duras en el pico de la estrella antes mencionado A1-(B/A)₁-(B/A)₂-(B/A)₃-A2-Y', así como A1-B1-B/A-B2-A2-Y', en una forma de ejecución preferente se selecciona de manera que el porcentaje en peso de A1 es mayor que el porcentaje en peso de A2. De manera preferente éste es al menos el doble de grande.

- 50 De este modo, la presente invención, en una forma de ejecución preferente, hace referencia a un copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención, en donde dos bloques A se encuentran presentes en al menos un pico de la estrella, preferentemente con masas molares diferentes, donde de manera preferente al menos el bloque que se sitúa al menos en un pico de la estrella posee una masa molar mayor que el bloque (A2) que se sitúa en el interior.

5 La masa molar total de los copolimerizados en bloques a modo de caucho se ubica por lo general en M_w (masa molar promedio ponderada) entre 40000 y 1000000, preferentemente entre 70000 y 250000, de forma especialmente preferente entre 120000 y 200000 g/mol (medido a través de GPC con un calibrado del poliestireno, 35 % de butadieno). Esto corresponde a una viscosidad de fusión MVR de por lo general 200 a 0,1, preferentemente de 50 a 1, de forma especialmente preferente de 6 a 20 (5 kp, 200 °C, 10 min⁻¹). Los copolimerizados en bloques a modo de caucho pueden ser procesados en el área preferente, sin otros agregados, como fluidificantes o aceites.

10 Las masas moleculares más elevadas que las antes mencionadas pueden ser convenientes cuando debe agregarse aceite flexibilizadora para reducir la dureza. Los aceites adecuados presentan una polaridad que es superior a la del aceite blanco medicinal, pero inferior a la del flexibilizador de PVC corriente. Para el control preciso de la polaridad han dado resultado en particular las mezclas oleosas con aceite blanco. Como componentes polares son adecuados los aceites vegetales, como el aceite de girasol, pero también los ésteres sintéticos, ante todo los ésteres alifáticos como el adipato de dioctilo, el adipato de diisononilo y en particular el éster de 1,2-ciclohexano ácido dicarboxílico diisononilo (por ejemplo Hexamoll DINCH® de la firma BASF SE), los cuales preferentemente se utilizan mezclados con aceite blanco. La parte de aceite blanco en la mezcla oleosa se ubica preferentemente entre 10 y 70 % en peso, de forma especialmente preferente entre 20 y 50 % en peso, donde la suma total de aceite blanco y al menos un componente polar asciende al 100 % en peso. Se consideran como completamente preferentes los ésteres no cristalinos alifáticos con una parte alifática mayor en comparación con los grupos éster, es decir ácidos dicarboxílicos de peso molecular más elevado que el ácido adípico y/o alcoholes de peso molecular más elevado que el nonanol.

20 Producción de copolimerizados en bloques a modo de caucho acordes a la invención

Los copolimerizados en bloques a modo de caucho acordes a la invención se producen a través de polimerización aniónica, generalmente en un disolvente apolar, donde la iniciación tiene lugar mediante un iniciador que en general es un compuesto metal-orgánico. De acuerdo con la invención, la producción se efectúa añadiendo al menos un agente de acoplamiento, generalmente al final de la polimerización, donde al comienzo de la polimerización se agrega una parte de al menos un iniciador y la parte restante del iniciador se agrega en un momento posterior o en varios momentos posteriores.

A través de ese procedimiento acorde a la invención es posible producir copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención, los cuales se caracterizan en particular por una arquitectura molecular en forma de estrella con al menos dos picos de la estrella diferentes.

30 En la polimerización aniónica se consideran adecuados los compuestos metal-orgánicos, preferentemente los compuestos de los metales alcalinos, de forma especialmente preferente del litio. Son ejemplos de iniciadores el metillitio, etillitio, propillitio, n-butillitio, sec-butillitio y terc-butillitio. El compuesto metal-orgánico se añade generalmente como solución en un hidrocarburo (inerte) químicamente indiferente. La dosificación se orienta en principio según el peso molecular pretendido del polimerizado, pero por lo general se ubica entre 0,002 y 5 % molar, cuando se hace referencia a los monómeros. La cantidad antes mencionada de iniciador hace referencia a la cantidad total del iniciador utilizado, el cual - tal como se mencionó anteriormente - se agrega en al menos dos cargas. Como disolventes se utilizan preferentemente hidrocarburos alifáticos, como ciclohexano o metil ciclohexano. De modo adicional, durante la polimerización aniónica se agrega en general un cosolvente polar (como agente de aleatoriedad), donde se supone que el cosolvente actúa como base de Lewis frente al catión de metal del iniciador. Como bases de Lewis se consideran preferentes los compuestos apróticos polares, como éteres y aminas terciarias. Ejemplos de éteres particularmente efectivos son el tetrahidrofurano, y poliéteres alifáticos como el etilenglicol monometil éter y el dietilenglicol dimetil éter. Como aminas terciarias pueden mencionarse la trietilamina, tributilamina y piridina. El cosolvente polar se agrega al disolvente apolar en una cantidad de por ejemplo 0,5 a 5 % en volumen. Se considera especialmente preferente el tetrahidrofurano en una cantidad de 0,1 a 0,6 % en volumen.

45 En muchos casos se considera como completamente preferente una cantidad de 0,2 a 0,4 % en volumen.

A través de la dosificación y la estructura de la base de Lewis se determinan los parámetros de copolimerización y la parte de enlaces 1,2; así como 1,4 de las unidades de dieno. Los copolimerizados en bloques a modo de caucho así producidos poseen generalmente una parte de 20 a 80 % de enlaces 1,2 y de 80 a 20 % de enlaces 1,4; referido a todas las unidades de dieno. Los mismos son adecuados también para una hidrogenación posterior cuando deben proporcionarse copolimerizados en bloques a modo de caucho resistentes a la intemperie. Para la hidrogenación se considera preferente en particular una parte de 30 a 60 % y de forma especialmente preferente de 40 a 50 % de enlaces 1,2; los cuales se presentan después de la hidrogenación como grupos laterales de etilo o como unidades de monómeros de butileno en otra forma visual. Los enlaces 1,4; a través de la hidrogenación, se transforman en dos unidades de etileno. A partir del 40 % de unidades de butileno, las cuales pueden obtenerse por ejemplo a través de 0,5 % en volumen de THF referido al disolvente, no se produce ninguna cristalización más después de la hidrogenación. En el caso de menos del 40 % de unidades de butileno, después de la hidrogenación se obtiene un copolimerizado en bloques parcialmente cristalino con una dureza mayor.

En otra forma de ejecución - en lugar del cosolvente - se agrega una sal de potasio soluble (como agente de aleatoriedad), en particular un alcoholato de potasio. Se estima que la sal de potasio con el par de iones de litio carbanión provoca un intercambio de metal, donde se forman carbaniones de potasio que preferentemente adicionan el monómero vinil aromático, de forma especialmente preferente estireno, mientras que los carbaniones de litio, preferentemente adicionan el dieno, de forma especialmente preferente el butadieno. Puesto que los carbaniones de potasio esencialmente son más reactivos, es suficiente ya una pequeña fracción, a saber, de 1/10 a 1/50 para hacerlos de forma probablemente similar, juntos con la mayoría de los carbaniones de litios mediante la incorporación de monómeros vinil aromáticos, de forma especialmente preferente estireno, y dienos, de forma especialmente preferente butadieno. Para una incorporación aproximadamente similar del monómero vinil aromático, preferentemente estireno, y dieno, preferentemente butadieno, se selecciona preferentemente una relación molar de litio/potasio de 33 a 39. Se estima además que durante el proceso de polimerización se produce con frecuencia un intercambio de metal entre las cadenas vivas, así como entre una cadena viva y la sal disuelta, de manera que la propia cadena adiciona una vez preferentemente un monómero vinil aromático, de forma especialmente preferente estireno, y después nuevamente un dieno, de forma especialmente preferente butadieno. Como resultado, los parámetros de copolimerización son entonces aproximadamente iguales para el monómero vinil aromático y para el dieno. Como sales de potasio son adecuadas ante todo el alcoholato de potasio, en particular alcoholatos terciarios con al menos siete átomos de carbono. Son alcoholes típicos correspondientes por ejemplo el 3-etil-3-pentanol y el 2,3-dimetil-3-pentanol. Se ha comprobado que son particularmente adecuados el tetrahidrolinalol (3,7-dimetil-3-octanol) y el 2-metil-2-butanol. Junto con otras sales de potasio principalmente son adecuadas también otras sales de potasio que se comportan de forma inerte con respecto al metal alquileo. Pueden mencionarse amidas de dialquilo potasio, amidas de diarilo potasio alquiladas, alquiltiolatos y ariltiolatos alquilados. Los copolimerizados en bloques a modo de caucho producidos con sales de potasio como agentes de aleatoriedad poseen generalmente una parte de 9 a 14% de enlaces 1,2 y de 91 a 86 % de enlaces 1,4; referido a todas las unidades de dieno.

En la solicitud DE 196 15 533 A1 se revela un procedimiento para producir los copolimerizados en bloques a modo de caucho acordes a la invención utilizando una sal de potasio soluble. En la solicitud WO 95/35335 se revela un procedimiento para producir los copolimerizados en bloques a modo de caucho acordes a la invención en presencia de un cosolvente polar.

Una forma de ejecución preferente para lograr una proporción mayor de monómero B en la transición al bloque A1, por ejemplo en el pico de la estrella A1-(B/A)₁-(B/A)₂-(B/A)₃-A2-Y', consiste en introducir una cantidad algo reducida de agente de aleatoriedad durante la polimerización del bloque (B/A)₁.

En una forma de ejecución de la presente invención se incluye la utilización de por ejemplo 0,20 a 0,26 % de THF, referido al ciclohexano, en lugar de 0,27 a 0,33 % en volumen de THF, requerido para una incorporación de polímeros uniforme. Para la polimerización de los siguientes bloques (B/A) se considera preferente una dosificación posterior de THF hasta alcanzar de 0,27 a 0,33 % en volumen de THF.

En otra forma de ejecución, como agente de aleatoriedad se utiliza una sal de potasio soluble, preferentemente un alcoholato de potasio, donde al inicio de la polimerización del bloque B/A se selecciona una relación molar de litio/potasio de >39, es decir, una relación molar de litio/potasio que provoca una incorporación predominante del dieno, preferentemente butadieno, con relación al monómero vinil-aromático, preferentemente estireno. Para la polimerización de los siguientes bloques (B/A) se considera preferente una dosificación posterior de K, primero en una relación molar de litio/potasio de 33 a 39 para provocar una incorporación aproximadamente idéntica del monómero vinil-aromático, preferentemente estireno, y dieno, preferentemente butadieno, y finalmente en una relación molar de litio/potasio de <33 para provocar una incorporación predominante del monómero vinil-aromático, preferentemente estireno, con respecto al dieno, preferentemente butadieno.

La temperatura de polimerización se ubica por lo general entre 0 y 130 °C, preferentemente entre 30 y 100 °C y de forma especialmente entre 35 y 90 °C.

La polimerización se realiza generalmente en varias etapas, donde el iniciador se agrega en varias cargas, preferentemente mediante una iniciación doble. A modo de ejemplo, se comienza con la producción del bloque duro A. Una parte de los monómeros se coloca en el reactor y la polimerización comienza a través de la adición de una parte del iniciador. Para lograr una estructura de cadena que pueda calcularse en base a la dosificación del monómero y del iniciador, se recomienda llevar el proceso hasta un volumen demasiado elevado (superior al 99 %) antes de que se efectúe la segunda adición de monómeros. Sin embargo, lo mencionado no es obligatorio.

La secuencia de la adición de monómeros se orienta según la estructura deseada del bloque. De manera preferente, en el caso de un proceso en lotes, se coloca primero todo el disolvente o una parte del mismo, como por ejemplo ciclohexano y a continuación se coloca la cantidad de iniciador, como por ejemplo sec-butillitio, la cual se utiliza para regular la masa molar deseada, más una cantidad de valoración que sirve para eliminar rastros de impurezas en el disolvente y en el recipiente. Seguidamente se agrega en el reactor la sal de potasio, como por ejemplo amilato terciario de potasio, preferentemente disuelto en ciclohexano, o el disolvente de complejización, como por ejemplo

THF, y a continuación se añade la primera cantidad de estireno para producir el primer bloque A. Después se agregan dieno y el compuesto vinil aromático, preferentemente al mismo tiempo. La adición puede tener lugar en varias porciones, eventualmente junto con otro disolvente, por ejemplo para mejorar la evacuación del calor, en función de la composición deseada. A través de la relación de las cantidades de dieno con respecto al compuesto vinil aromático, de la concentración de la sal de potasio, en caso de se utilice una, así como de la concentración y la estructura química de la base de Lewis utilizada como cosolvente, en caso de que se utilice una, así como de la temperatura, se determina la estructura estadística y la composición del bloque B/A. De acuerdo con la invención, de forma relativa con respecto a la masa total incluyendo el compuesto vinil aromático, el dieno adopta un porcentaje en peso del 25 al 70 %.

A continuación puede injertarse otro bloque A a través de la adición de compuestos vinil aromáticos. De manera preferente, la segunda iniciación, es decir la segunda adición del iniciador, se efectúa antes de agregar el compuesto vinil aromático para injertar el segundo bloque A.

Otra forma de ejecución igualmente preferente consiste en producir un polímero vivo A en otro reactor separado, mediante el procedimiento descrito para el primer bloque A, y después de finalizada la polimerización del bloque B/A, y preferentemente de otro bloque A, en combinar los dos polímeros vivos en el primer reactor, lo cual puede realizarse en uno de los dos reactores o en un tercer reactor. En dicha forma de ejecución, el polímero vivo A y el último bloque A polimerizado presentan masas molares desiguales. En el caso de una iniciación doble o múltiple en el mismo reactor, la masa molar del polímero nuevamente comenzado y del bloque polimerizado en un segundo paso es prácticamente idéntica.

Después de la última adición de monómeros, preferentemente de la adición del compuesto vinil aromático, en otra forma de ejecución del procedimiento acorde a la invención tiene lugar el acoplamiento con un agente de acoplamiento, debido a lo cual varios bloques de polímeros se unen unos con otros, formándose el copolimerizado en bloques a modo de caucho acorde a la invención con una arquitectura molecular en forma de estrella.

Como agente de acoplamiento puede utilizarse generalmente cualquier compuesto bi- o polifuncional. Preferentemente, el agente de acoplamiento se selecciona de aceites vegetales epoxidados, como aceite de linaza epoxidado o aceite de soja epoxidado, silanos, como alcoxi silanos, por ejemplo $\text{Si}(\text{OMe})_4$, cloro silanos, como SiCl_4 , $\text{Si}(\text{alquilo})_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{alquilo})\text{Cl}_3$, donde alquilo es un radical alquilo C_1 a C_4 , preferentemente un radical de metilo, halogenuros de hidrocarburos alifáticos, como dibromo metano o bis cloro metil benceno, tetracloruro de estaño, aldehídos polifuncionales como dialdehído de ácido tereftálico, cetonas polifuncionales, ésteres polifuncionales, como ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo etil acetato, dietil succinato, dimetil o dietil adipato, anhídridos polifuncionales y di- y oligo epóxidos, como 1,4-butandiol glicidil éter, dioleofinas activadas como diisopropenil benceno, divinil benceno o diestiril benceno. Se consideran como agentes de acoplamiento preferentes los aceites vegetales epoxidados, como el aceite de linaza epoxidado o el aceite de soja epoxidado, y silanos como alcoxi silanos, por ejemplo $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Otros agentes de acoplamiento adecuados se mencionan por ejemplo en las solicitudes US 3,985,830, US 3,280,084, US 3,637,554 y US 4,091,053.

El agente de acoplamiento forma el centro de acoplamiento Y que se conforma haciendo reaccionar los extremos aniónicos vivos de la cadena con uno de los agentes de acoplamiento antes mencionados.

La cantidad de agentes de acoplamiento se calcula según su funcionalidad y la cantidad de iniciador utilizada. De manera preferente, se agrega tanto agente de acoplamiento como sea necesario para la reacción de todas las cadenas vivas que corresponde a la cantidad activa de iniciador (cantidad de iniciador total menos cantidad de valoración). En los grupos éster debe tenerse en cuenta que éstos unen dos cadenas vivas, donde los epóxidos, alcanos halogenados y silanos halogenados - por el contrario - unen un grupo pro-funcional. A modo de ejemplo, si el aceite de soja epoxidado contiene como triglicéridos ácidos grados esterificados principalmente con uno o dos grupos epoxi, y une de forma correspondiente en su mayoría tres o cuatro cadenas de polímeros, liberando el metal alcoholato de la glicerina, ya que el grupo carboxi une aún otras dos cadenas. No obstante, por lo general se introduce también un excedente de agente de acoplamiento, en el caso del aceite vegetal epoxidado preferentemente un excedente de 10 a 20 % en peso. Los excedentes reducen en general el número de picos de la estrella, ya que no pueden reaccionar más todos los grupos funcionales. Esto puede evitarse si el agente de acoplamiento es agregado tan lentamente a la solución de polímeros que éste reacciona liberándose al ser incorporado. De obtienen entonces estrellas con la cantidad máxima posible de picos, junto con agente de acoplamiento que no ha reaccionado.

Es posible que en cada etapa de iniciación del procedimiento acorde a la invención para producir el copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención se utilice el mismo iniciador. Sin embargo también es posible en principio utilizar iniciadores diferentes.

La concentración puede variar en un amplio rango, pero preferentemente debe ser seleccionada de modo que las temperaturas en el extremo de la polimerización de los bloques individuales no superen valores de 100°C y, si lo hacen, de modo que a lo sumo sea por un período lo más breve posible, para evitar una terminación térmica

temprana significativa. Las concentraciones típicas de los polímeros después del acoplamiento en el caso de un procedimiento en lotes en el depósito de agitación son de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso y de forma especialmente preferente de 25 a 35 % en peso.

5 En principio, en lugar de un depósito de agitación en combinación con un enfriador por evaporación, donde preferentemente la solución de reacción es enfriada a través de la reducción de la presión interna del recipiente a través de evaporación y reflujo del disolvente, son posibles también otras formas del reactor, como por ejemplo un reactor de circulación en combinación con un trayecto refrigerado, como por ejemplo con un intercambiador de calor, o un depósito de agitación en combinación con un intercambiador de calor situado en el exterior. En lugar de en un procedimiento por lotes, los copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención pueden producirse en un procedimiento continuo, por ejemplo a través de la disposición en serie de los reactores antes indicados, en combinaciones diferentes, o en un reactor tubular, con elementos de mezcla preferentemente estáticos o en una combinación de reactor tubular y los reactores antes indicados. De manera preferente, el número de las zonas de reacción es tan grande como el número de las dosificaciones de monómeros diferentes, más la dosificación del agente de acoplamiento. Al inicio y en los puntos adecuados se mezcla adicionalmente el sistema del iniciador que comprende por lo general el iniciador y el agente de aleatoriedad y de modo opcional otro disolvente, donde el disolvente preferentemente se agrega al introducirse los monómeros, de manera que el monómero ya se encuentra diluido cuando alcanza el reactor. Una forma de ejecución preferente consiste en mantener constante la concentración de polímeros a lo largo de la cascada del reactor en un rango de 15 a 35 % en peso. Otra forma de ejecución preferente consiste en aumentar la concentración de polímeros a través de la última dosificación de monómeros hasta alcanzar de 36 a 50 % en peso.

Por tanto, la presente invención se caracteriza porque

- a) comprende una iniciación múltiple, preferentemente una iniciación doble,
- b) comprende preferentemente una etapa de acoplamiento, de forma especialmente preferente una etapa de acoplamiento después de una segunda polimerización de estireno, y
- 25 c) en una forma de ejecución preferente la segunda iniciación se efectúa antes de una segunda polimerización de estireno.

En el procedimiento acorde a la invención también la relación molar de la primera y la segunda iniciación cumple un papel importante en cuanto a la estructura del copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención (relación de iniciación). En el caso de una estrella, por ejemplo con cuatro picos, se considera preferente una relación de 1: 1, donde en promedio dos picos A1-B/A-A2 y dos polímeros A se encuentran unidos (arquitectura pseudolineal) cuando la última adición de monómeros después de la segunda iniciación consiste en la adición de un monómero vinil aromático.

Se considera además preferente que A1 sea mayor que A2, pero que A2 sea lo suficientemente largo, de manera que se produzca la separación de fases, es decir que los bloques A2 se encuentren presentes al menos de forma parcial en una fase A propia y que no se encuentren mezclados de forma homogénea en la fase B/A, del modo antes explicado.

Una particularidad de la estructura del copolimerizado en bloques elastomérico según una forma de ejecución especialmente preferente consiste en los siguientes puntos:

- 40 - los copolímeros en bloques A1-B/A-A2 no acoplados tampoco son bloques triples duro-blando-duro formales, sino que también se comportan de ese modo y contribuyen a la estabilidad;
- los dímeros que no presentan un segmento Y y las estrellas con la secuencia de bloques $(A1-B/A-A2)_2(A2)_nY$ poseen el carácter de pentabloques duro-blando-duro-blando-duro y presentan una estabilidad mecánica mayor que los bloques triples, motivo por el cual se consideran especialmente preferentes;
- 45 - las estrellas con la secuencia de bloques $(A1-B/A-A2)_3(A2)_nY$ donde $(n = 1, 2, 3, \dots, 7)$ y $(A1-B/A-A2)_4(A2)_nY$ donde $(n = 1, 2, 3, \dots, 6)$ presentan igualmente el carácter de pentabloques;
- las estrellas con la secuencia de bloques $(A1-B/A-A2)_1(A2)_n$ donde $(n = 1, 2, 3, \dots, 9)$ alcanzan en toda su extensión la estabilidad de los bloques triples A-B/A-A;
- las partes de estrellas $(A2)_n$ $(n = 1, 2, 3, \dots, 9)$ actúan como lubricantes, pero no perjudican la estabilidad ni tampoco empeoran el comportamiento de histéresis.

La relación de iniciación - en el caso de una iniciación doble - se ubica por lo general entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 4:1 y 1:4, de forma especialmente preferente entre 2:1 y 1:2, y de forma completamente preferente entre 1,5:1 y 1:1,5.

5 El resto del procesamiento del copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención se efectúa según el procedimiento habitual. Se recomienda trabajar en un recipiente agitador, después del acoplamiento, eventualmente con una pequeña cantidad de alcohol como isopropanol, protonar los carbaniones posiblemente restantes en pequeñas cantidades y los alcoholatos unidos a polímeros originados eventualmente en la etapa de acoplamiento, para evitar la formación de películas en el recipiente y coloraciones del producto, y reducir la viscosidad de la solución, antes de continuar el procesamiento del modo habitual, acidificar levemente con CO₂/agua para obtener
10 posteriormente un producto claro sin colores apagados, estabilizar el polímero con uno o preferentemente con una combinación de supresores de radicales (por ejemplo con supresores de radicales C, como α-tocoferol (vitamina E), Sumilizer® GM y Sumilizer® GS, en combinación con supresores de radicales O, como Irganox® 1010, Irganox® 1076) y un inhibidor de oxidación secundario (por ejemplo con productos que pueden obtenerse a través del comercio, preferentemente a base de fosfito, como triisononilfenilfosfito (TNPP) o Irgafos® 168), separar, extruir y granular el disolvente después del procedimiento habitual. Un procedimiento preferente para separar el disolvente consiste en el empobrecimiento gradual del disolvente, donde la solución, en el caso de que la polimerización tenga lugar según un procedimiento en lotes, se almacena primero de forma intermedia en un tanque de almacenamiento, a continuación preferentemente después de atravesar una bomba, mediante uno o varios intercambiadores de calor en serie, es calentada a una temperatura que preferentemente se ubica entre 100 y 140°C por sobre el punto de
20 ebullición del disolvente (en el caso del ciclohexano éste se encuentra entre 180 y 220 °C), y después de atravesar una válvula de retención de presión a través de un tubo corto, con velocidad del vapor preferentemente de 100 a 350 m/s es traspasada a un recipiente de expansión, donde la presión y la temperatura preferentemente se regulan de manera que el disolvente comienza a condensarse y la superficie se cubre con una película de disolvente, es decir que no se encuentra seca, donde para el ciclohexano como disolvente de forma preferente se seleccionan temperaturas de 100 a 140 °C y presiones de 1,6 a 4,3 bares. Preferentemente, el vapor del disolvente es conducido hacia arriba desde el recipiente de expansión como neblina, es condensado y suministrado para ser tratado, mientras que a partir de ese momento aproximadamente del 70 a 95% en peso de la solución de polímeros precipita en forma de copos sobre la base del recipiente y desde allí, por ejemplo con una bomba de engranajes, continúa siendo transportado hacia el siguiente intercambiador de calor y nuevamente puede ser calentado, preferentemente hasta alcanzar de 170 a 230 °C. La solución es expandida nuevamente mediante una válvula de retención de presión en los husillos de un extrusor, preferentemente de doble husillo, donde el vapor del disolvente, mediante domos desgasificadores, es conducido por delante y por detrás de la entrada de polímeros. De manera preferente, en segmentos del extrusor hermetizados unos con respecto a otros con elementos helicoidales de bloqueo, en el caso de un vacío que mejora de forma creciente, el cual delante de la cabeza extrusora se ubica preferentemente entre 1 y 30 mbares, y preferentemente inyectando pequeñas cantidades de agua, el disolvente continúa siendo empobrecido, hasta que se obtiene un contenido del disolvente preferentemente <3000 ppm, de forma especialmente preferente <2000 ppm. En el extremo del extrusor, la masa fundida puede ser granulada en cordones o granulado bajo el agua, donde se considera preferente el granulado bajo el agua. Sin embargo, la separación del disolvente puede efectuarse también mediante otros procedimientos, como por ejemplo mediante un así llamado Filtruder en combinación eventualmente con un extrusor o a través de arrastre de vapor de agua, tal como es habitual en el caso de la mayoría de los elastómeros termoplásticos a base de estireno. En ese caso de obtienen copos de polímeros. El granulado, así como los copos, como otras clases de cauchos y de gomas, pueden ser protegidos contra la adhesión con un agente separador como Acrawax®, Besquare®, Aerosil® y/o fosfato tricálcico.

45 De manera preferente, en lugar de que se le agreguen aditivos y de ser liberada del disolvente, la solución de polímeros puede ser sometida a una hidrogenación después del acoplamiento, y puede continuar siendoprocesada a continuación. De manera preferente, para ello se utilizan copolimerizados en bloques acordes a la invención con una proporción de enlaces 1,2 de las unidades de butadieno de 30 a 80 %, de forma especialmente preferente de 35 a 50 %, los cuales pueden obtenerse del modo antes descrito, a través de la adición de disolventes de coordinación, como THF. Para la hidrogenación posterior se consideran igualmente preferentes los copolimerizados en bloques acordes a la invención con unidades de isopreno. La solución con los copolimerizados en bloques acordes a la invención preferentemente se traspasa a un reactor de hidrogenación provisto de un agitador de marcha rápida, el cual agita también de forma vertical, donde se agrega un catalizador de hidrogenación y se hidrogena comprimiendo el gas del hidrógeno, preferentemente hasta que >90 %, de forma especialmente preferente >98 %, de forma completamente preferente >99 %, de los enlaces dobles oleofínicos presentes originalmente hayan reaccionado.
55 Catalizadores de hidrogenación adecuados son por ejemplo el níquel, paladio y platino como metal, polvo, esponja metálica, portados por ejemplo en carbón activo, níquel Raney, como sustancia coloidal, por ejemplo a través de la reducción de sales de níquel, por ejemplo con complejos de aluminio alquilenos, titanio, circonio y hafnio, y otros metales formadores de híbridos y complejos de metal. La presión del hidrógeno puede seleccionarse de 0,1 a 1000 bares, preferentemente de 1 a 200, de forma especialmente preferente de 10 a 200 bares. Las temperaturas de hidrogenación adecuadas son de 20 a 300 °C, preferentemente de 50 a 200 °C, de forma especialmente preferente de 80 a 150°C. La hidrogenación se realiza preferentemente de forma adiabática partiendo de la temperatura final de la polimerización (la reacción de acoplamiento prácticamente no modifica la temperatura), la cual se ubica preferentemente entre 80 y 105°C. Después de la hidrogenación, el catalizador se separa por ejemplo a través de
60

una combinación de oxidación y lavado de la solución de polímeros con agua, donde la oxidación puede tener lugar con un peróxido como el peróxido de hidrógeno, preferentemente en combinación con un ácido, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético o ácido fosfórico. Otra posibilidad para la separación consiste en la adsorción en un material soporte adecuado que puede ser inorgánico como el gel de sílice o una resina orgánica intercambiadora de iones. En el caso de una catálisis heterogénea, la separación puede efectuarse mediante una filtración, preferentemente mediante una filtración profunda con una capa de gel de sílice. Los catalizadores portados en metales nobles eventualmente pueden ser reutilizados para la siguiente carga de hidrogenación. Otro procedimiento de hidrogenación considerado como preferente consiste en conducir la solución de polímeros junto con hidrógeno mediante un lecho fijo del catalizador, donde el lecho fijo del catalizador preferentemente se encuentra en un tubo situado de forma vertical, donde la solución es guiada desde arriba hacia abajo y el hidrógeno es suministrado desde abajo hacia arriba en contraflujo.

Otros procedimientos de hidrogenación adecuados se mencionan por ejemplo en la solicitud WO 98/12240 A1.

Otro objeto de la presente invención consiste por tanto en un material de moldeo elastomérico termoplástico que se obtiene a través de la hidrogenación del copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención.

El procedimiento acorde a la invención se caracteriza en particular porque el copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención puede producirse con un buen rendimiento espacio-tiempo. Por lo general, el rendimiento espacio-tiempo (RZA) para la polimerización en un procedimiento por lotes, es decir, desde el momento en que la primera carga de monómeros se junta con la primera carga de iniciador, hasta el final de la reacción de acoplamiento, es decir, hasta el momento en el cual eventualmente se dosifica alcohol y puede comenzarse con el vaciado del reactor, se ubica entre 0,5 horas y 5 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas, de forma especialmente preferente entre 1 hora y 2 horas.

Los copolimerizados en bloques acordes a la invención poseen un espectro de propiedades similar al PVC blando, pero pueden ser producidos completamente libres de flexibilizadores de bajo peso molecular, con capacidad de migración. Los mismos son estables contra la reticulación bajo las condiciones habituales de procesamiento (de 180 a 250 °C). La excelente estabilidad de los polimerizados acordes a la invención contra una reticulación pueden comprobarse claramente mediante reografía. La disposición del ensayo corresponde a aquella de la medición MVR. En el caso de una tasa constante del flujo de la masa fundida, el aumento de la presión se registra en función del tiempo. Después de 20 minutos a 250 °C, los polímeros acordes a la invención no muestran por sí mismos ningún aumento de la presión y dan como resultado un cordón liso de masa fundida.

Los copolimerizados en bloques acordes a la invención se caracterizan además por una elevada permeación del oxígeno P_o y una permeación del vapor de agua P_w superior a 2000 [$\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ mm/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$], así como superior a 10 [$\text{g} \cdot 100 \text{ mm/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$], donde P_o indica la cantidad de oxígeno en cm^3 , así como P_w indica la cantidad de vapor de agua en gramos, la cual atraviesa una lámina m^2 con un grosor estándar de 100 mm por día y por bar de la diferencia de presión parcial. Una elevada fuerza de recuperación en el caso de una deformación, así como se observa en los elastómeros termoplásticos, una elevada transparencia (superior al 90 % en el caso de un grosor de la capa de 10 mm), una temperatura reducida de soldado, inferior a 100 °C, y un amplio rango de soldadura (superior a 5 °C) en el caso de una viscosidad moderada, hacen del copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención un material inicial adecuado para producir las así llamadas películas extensibles o estirables, tubos de infusión y otras piezas prefabricadas extruidas, moldeadas por inyección, termoformadas o moldeadas por soplado, para las cuales se exige una elevada transparencia y tenacidad, en particular para aplicaciones dentro del área de la medicina.

Otro objeto de la presente invención consiste por tanto en la utilización de los copolimerizados en bloques elastoméricos según la presente invención para producir piezas moldeadas como láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección; tubos flexibles o perfiles extruidos; como capa adhesiva en láminas multicapa; como sellador, como promotor de adherencia o componente termoplástico en compuestos a base de fibras naturales (Wood-Plastic-Composites); como componente adhesivo de fusión; para la modificación de la resistencia al impacto de termoplásticos o elastómeros o para la compatibilización en mezclas de polímeros que de lo contrario son incompatibles, los cuales se separan macroscópicamente.

Una aplicación importante de los copolimerizados en bloques acordes a la invención consiste en diversas aplicaciones de láminas como láminas extensibles y películas plásticas para conservar alimentos, cubiertas para palets, como capa adhesiva en láminas multicapa por ejemplo para el empaque de atmósfera controlada o para sellados (que pueden abrirse nuevamente), así como también para aplicaciones de extrusión como tubos flexibles, por ejemplo para instrumental para infusiones y otras aplicaciones médicas, así como para extrusiones de perfiles, por ejemplo en el sector de la construcción, llenados por completo como base del pavimento.

Asimismo, los copolimerizados en bloques termoplásticos acordes a la invención pueden utilizarse como promotores de adherencia o componentes termoplásticos en compuestos a base de fibras naturales (Wood-Plastic-Composites) en combinación con polipropilenos. Además, los copolimerizados en bloques acordes a la invención son adecuados

5 para la modificación de la resistencia al impacto en termoplásticos, como GPPS, HIPS, ABS, polioleofinas como polietileno y polipropileno o mezclas de los mismos, y como componentes de mezclas en elastómeros termoplásticos como TPUs (para abaratar), SBS, SIS, SEBS y SEPS (las letras y combinaciones de letras antes mencionadas significan lo siguiente: B polibutadieno, I poliisopreno, EB poli(etilen-butileno) = polibutadieno hidrogenado con proporción 1,2 aumentada, EP poli(etilen-propileno) = poliisopreno hidrogenado), así como vulcanizados termoplásticos a base de EPDM/PP (compatibilizador especialmente para polimerizados de estireno, ante todo en el moldeo por inyección de dos componentes). Los copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención son particularmente adecuados como componentes de resistencia en la espuma elástica de poliestireno.

10 Además, los copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención son especialmente adecuados para aplicaciones dentro del área del moldeo por inyección, por ejemplo en el sector de la fabricación de juguetes (muñecas, figuras, etc., en este caso es importante la aprobación de los polímeros en cuanto a la legislación sobre alimentos), para compuestos duros- blandos (aquí debe considerarse la buena adherencia de los copolimerizados en bloques elastoméricos acordes a la invención sobre una pluralidad de polímeros), y para aplicaciones de tacto suave y antideslizamiento, ante todo del copolimerizado en bloques elastomérico plastificado.

15 El copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención puede ser utilizado como polvo en la modeadora centrífuga de rotación, por ejemplo para las cabezas de las muñecas.

Otras posibilidades de utilización son el empleo como componente de adhesivos de fusión en caliente, en particular junto con resinas y cargas, así como para modificar el asfalto.

20 En una forma de ejecución preferente, el copolimerizado en bloques elastomérico acorde a la invención puede ser utilizado como recipiente, por ejemplo como tubo flexible, para el betún adhesivo, para simplificar el transporte en la cadena y para fundir después el betún junto con el copolimerizado en bloques elastomérico y homogeneizarlo, donde se mejoran por tanto las propiedades del pavimento de la calzada.

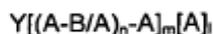
25 Otro objeto de la presente invención consiste en láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección, tubos flexibles o perfiles extruidos formados a partir de al menos un copolimerizado en bloques elastomérico según la presente invención.

30 Si la utilización se vincula con una exposición prolongada a la intemperie o con una carga térmica, el copolimerizado en bloques elastomérico según la invención se prefiere en su forma hidrogenada. A modo de ejemplo, esto aplica para utilizaciones en vehículos a motor, para juguetes y elementos deportivos para usar en el exterior, en piscinas cubiertas y al aire libre, en áreas de sanitarios de calidad y de bienestar, para aplicaciones para cubiertas extensibles en donde los objetos que deben ser protegidos se encuentran al aire libre, para el área externa en el sector de la construcción, para producir adhesivos y adhesivos termofusibles resistentes a la intemperie, para mejorar la tenacidad de termoplásticos resistentes a la intemperie, como copolímeros de estireno - acrilnitrilo o polimerizados a base de (met)acrilato.

REIVINDICACIONES

1. Copolimerizado en bloque elastomérico con una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella presenta al menos dos picos de la estrella diferentes, donde al menos un pico de la estrella se estructura en base a por lo menos un bloque A que forma una fase dura y que comprende unidades polimerizadas de al menos un monómero vinil aromático y eventualmente al menos un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica y que comprende uno o una pluralidad de monómeros de dieno y al menos un bloque elastomérico B/A que forma una fase blanda y que comprende unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque B/A es inferior a 0°C y la proporción de la fase dura en la totalidad del copolimerizado en bloque asciende de 1 a 40% en peso y la proporción en peso total de las unidades basadas en al menos un monómero vinil aromático asciende por lo menos al 40% en peso.
2. Copolimerizado en bloque elastomérico según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolimerizado en bloque presenta de 2 a 10, preferentemente de 3 a 6, de forma especialmente preferente 3 ó 4 picos de la estrella.
3. Copolimerizado en bloque elastomérico según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el monómero vinil aromático se selecciona de estireno y derivados del mismo sustituidos en la posición α o en el anillo aromático, con radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, así como en combinación con 1,1-difeniletileno, preferentemente estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, vinil tolueno, 1,1-difeniletileno y mezclas de los mismos, de forma especialmente preferente estireno.
4. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dieno es un dieno con enlaces dobles conjugados, preferentemente seleccionado de 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, fenilbutadieno, piperileno y mezclas de los mismos, de forma especialmente preferente 1,3-butadieno e isopreno y mezclas de los mismos.
5. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al menos un bloque A que forma una fase dura se encuentra estructurado en base a monómeros de estireno, al menos un bloque B que eventualmente se encuentra presente, el cual forma una fase (blanda) elastomérica, se encuentra estructurado en base a monómeros de 1,3-butadieno y/o monómeros de isopreno y al menos un bloque B/A que forma una fase blanda se encuentra estructurado en base a monómeros de estireno, como monómeros vinil aromáticos, y monómeros de 1,3-butadieno y/o monómeros de isopreno, como monómeros de dieno.
6. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos dos bloques A se encuentran presentes en al menos un pico de la estrella, preferentemente con masas molares diferentes, y donde de forma especialmente preferente el bloque externo en al menos un pico de la estrella posee una masa molar mayor que el bloque interno.
7. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la fase blanda B/A se forma a partir de 2 o más bloques diferentes, donde los bloques B/A se diferencian en cuanto a sus pesos moleculares y/o en cuanto a sus proporciones de compuesto vinil aromático/dieno.
8. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dentro del bloque B/A se encuentran presentes p secciones que se repiten (bloques parciales) con una estructura variable del monómero, formadas por la adición de los monómeros en p porciones, donde p significa de 2 a 10, o la proporción de los monómeros B/A cambia en forma de un gradiente, hasta la adición exclusiva del monómero B.
9. Copolimerizado en bloque elastomérico según la reivindicación 8, caracterizado porque la composición dentro del bloque B/A se modifica de manera que no se forman bloques parciales definidos, sino que se presenta un gradiente de composición, donde preferentemente $(B/A)_{p1} > (B/A)_{p2} < (B/A)_{p3}$, donde en una forma de ejecución las secciones parciales $(B/A)_{p1}$ y $(B/A)_{p3}$ pueden ser reemplazadas por B_{p1} y B_{p3} .
10. Copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el copolimerizado en bloque presenta una de las siguientes fórmulas generales:





donde A representa un bloque vinil aromático y B/A representa un bloque elastomérico que comprende una unidad polimerizada, al menos tanto de un monómero vinil aromático como de al menos un dieno, el cual a su vez por sí mismo puede estar dividido en bloques elastoméricos con una proporción diferente de dieno/compuestos vinil aromáticos o puede presentar un gradiente, Y es el radical de un agente de acoplamiento (m + l)- funcional y m y l, independientemente el uno del otro, representan de 1 a 10, preferentemente 1, 2, 3, ó 4, de forma especialmente preferente 1 ó 2, donde la suma (m + l) corresponde a la funcionalidad del agente de acoplamiento, y n representa de 1 a 10, preferentemente 1, 2 ó 3, de forma especialmente preferente 1.

- 5 11. Copolimerizado en bloque elastomérico según la reivindicación 10, caracterizado porque m representa 2.
- 10 12. Copolimerizado en bloque elastomérico según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque n representa 1.
13. Procedimiento para producir un copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 12 a través de polimerización aniónica mediante al menos un iniciador y mediante la adición de al menos un agente de acoplamiento, caracterizado porque al comienzo de la polimerización se agrega una parte de al menos un iniciador y la parte restante del iniciador se agrega en un momento posterior o en varios momentos posteriores.
- 15 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un compuesto bi- o poli-funcional, preferentemente seleccionado de aceites vegetales epoxidados, como aceite de linaza epoxidado o aceite de soja epoxidado, silanos, como alcoxi silanos, por ejemplo Si(OMe)₄, cloro silanos, como SiCl₄, Si(alquilo)₂Cl₂, Si(alquilo)Cl₃, donde alquilo es un radical alquilo C₁ a C₄, preferentemente metilo, halogenuros de hidrocarburos alifáticos, como dibromo metano o bis cloro metil benceno, tetracloruro de estaño, aldehídos polifuncionales como dialdehído de ácido tereftálico, cetonas polifuncionales, ésteres polifuncionales, como ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo etil acetato, dietil succinato, dimetil o dietil adipato, anhídridos polifuncionales y di- y oligo epóxidos, como 1,4-butandiol glicidil éter, dioleofinas activadas como diisopropenil benceno, divinil benceno o diestiril benceno; se consideran como agentes de acoplamiento preferentes los aceites vegetales epoxidados, como el aceite de linaza epoxidado o el aceite de soja epoxidado, y silanos, como alcoxi silanos, por ejemplo Si(OMe)₄.
- 20 25 15. Material de moldeo elastomérico termoplástico obtenido a través de la hidrogenación del copolimerizado en bloque elastomérico acorde a la invención.
16. Mezcla que contiene al menos un copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 12
- 30 (i) con al menos otro copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones 1 a 12, y/o
- (ii) con al menos un copolimerizado en bloque estructurado en base a por lo menos un bloque A que forma una fase dura y que comprende unidades polimerizadas de al menos un monómero vinil aromático y eventualmente al menos un bloque B que forma una primera fase (blanda) elastomérica y que comprende uno o una pluralidad de monómeros de dieno y al menos un bloque elastomérico B/A que forma una fase blanda y que comprende unidades polimerizadas tanto de al menos un monómero vinil aromático, como también de al menos un dieno, donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque B/A es inferior a 0°C y la proporción de la fase dura en la totalidad del copolimerizado en bloque asciende de 1 a 40% en peso y la proporción en peso total de las unidades basadas en al menos un monómero vinil aromático asciende por lo menos al 40% en peso.
- 35 40 17. Utilización de copolimerizados en bloque elastoméricos según una de las reivindicaciones 1 a 12 o de un material de moldeo elastomérico termoplástico según la reivindicación 15 o de una mezcla según la reivindicación 16 para producir piezas moldeadas como láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección; de tubos flexibles o perfiles extruidos; como capa adhesiva en láminas multicapa; como sellador, como promotor de adherencia o componente termoplástico en compuestos a base de fibras naturales (Wood-Plastic-Composits); como componente adhesivo de fusión en caliente; para la modificación de la resistencia al impacto de termoplásticos y elastómeros o para la compatibilización en mezclas de polímeros que de lo contrario son incompatibles.
- 45 18. Láminas, espumas, piezas moldeadas termoformadas, piezas moldeadas por inyección, tubos flexibles o perfiles extruidos formados a partir de al menos un copolimerizado en bloque elastomérico según una de las reivindicaciones

1 a 12 y/o de al menos un material de moldeo elastomérico termoplástico según la reivindicación 15 y/o de una mezcla según la reivindicación 16.