

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 332**

51 Int. Cl.:

**C08F 236/10** (2006.01)

**C08F 212/08** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08L 25/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011** **E 11170968 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2537872**

54 Título: **Caucho de estireno-butadieno de alto contenido en estireno, alto contenido en vinilo, con distribución de pesos moleculares estrecha y métodos para la preparación de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.09.2015**

73 Titular/es:

**TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)**  
**Zugerstrasse 231**  
**8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**HAMANN, EVEMARIE;**  
**VALENTI, SILVIA y**  
**HOLTZ, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 545 332 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

Caucho de estireno-butadieno de alto contenido en estireno, alto contenido en vinilo, con distribución de pesos moleculares estrecha y métodos para la preparación de los mismos

## Campo técnico

- 5 Las presentes enseñanzas se refieren en general a caucho de estireno-butadieno basado en solución de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo (SSBR), en particular SSBR de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo con una distribución de pesos moleculares estrecha, y a métodos para preparar los mismos.

## Antecedentes

- 10 El SSBR de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo es difícil de producir debido a la cinética de copolimerización. Típicamente, se añaden agentes polares conocidos como agentes de aleatorización al sistema de polimerización con el fin de lograr la incorporación aleatoria de estireno.

- 15 El uso de determinados agentes de aleatorización puede dar como resultado SSBR de alto contenido en vinilo, que tiene un contenido bajo de estireno en bloques (> 6 unidades sucesivas de estireno) inferior a 10%. El estireno en bloques largos puede empeorar la histéresis como se ha descrito, por ejemplo por S. Futamura y G. Day, que observaron un empeoramiento de aproximadamente 18% de la tan delta a 60°C, cuando se aumentaba el contenido de estireno en bloques de 2 a aproximadamente 7% (*Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1987, 40, No. 1, 39-43) en un compuesto cargado con negro de carbón. En cambio, la incorporación de bloques de estireno pequeños puede dar como resultado la mejora de las resistencias a la abrasión y a la tracción, en particular en compuestos de sílice, como describen I. Hattori et al. (*143rd Meeting of the Rubber Division of the ACS*, Spring 1993, artículo 22).

- 20 En la patente de EE.UU. n° 6.521.712 se describe el 3,7-dimetil-3-octilato de potasio, para preparar bloques blandos de bajo contenido en vinilo aleatorios en copolímeros de bloques. Igualmente, la patente de EE.UU. n° 6.197.889 describe el uso de 3,7-dimetil-3-octilato de potasio como agente de aleatorización. En ambas patentes, el peso molecular del polímero resultante es muy bajo (intervalo de 3000-200.000 g/mol).

- 25 En la patente de EE.UU. n° 3.294.768, se describe el uso de alcoholatos de sodio y potasio como agentes de aleatorización para el SSBR de bajo contenido en vinilo. En la patente de EE.UU. n° 3.787.377, se describen el terc-amilato y mentolato de sodio y potasio en el contexto de la polimerización aniónica continua, a una temperatura de 110 a 125°C. La patente de EE.UU. n° 5.916.962 describe una composición de caucho conjugado, que muestra una distribución de pesos moleculares ancha de 1,7 o más después de acoplamiento con tetracloruro de silicio.

- 30 La patente de EE.UU. n° 5.698.646 describe un procedimiento para preparar un compuesto elastómero que tiene propiedades de histéresis reducidas, que comprende las etapas de: formar una solución de uno o más monómeros polimerizables por polimerización aniónica en un disolvente hidrocarbonado; y polimerizar dicho monómero con una mezcla de dimetilaminobencilidimetilamina, agente de aleatorización t-amilóxido de potasio, y un reactivo de quelación seleccionado del grupo que consiste en oxolanil-propano oligómero lineal y tetrametiletilen-diamina, para formar un polímero. El documento EP 2495266 A1 describe un polímero que tiene al menos las siguientes características: (a) un contenido de estireno en bloques que contienen de 4 a 6 unidades de estireno, de aproximadamente 27 a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno en el polímero; (b) un contenido de vinilo de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso basado en la cantidad total de 1,3-butadieno polimerizado; y (c) un contenido de estireno de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 por ciento en peso basado en el peso total de polímero.

- 40 En algunas aplicaciones, sería conveniente lograr un SSBR de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo que tuviera una incorporación definida de estireno como bloques de más de 4 unidades consecutivas de estireno, con una distribución de pesos moleculares estrecha.

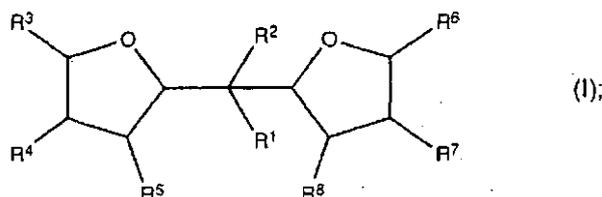
## Resumen

- 45 El alcance de la presente invención se define solamente por las reivindicaciones adjuntas, y no está afectado en ningún grado por las declaraciones dentro de este resumen.

- 50 A modo de introducción, un polímero que incluye las características de las presentes enseñanzas tiene al menos las siguientes características: (a) un contenido de estireno en bloques que contienen más de 4 unidades consecutivas de estireno de 40 a 70 por ciento en peso, basado en el contenido total de estireno en el polímero; (b) un contenido de vinilo de 25 a 80 por ciento en peso, basado en la cantidad total de 1,3-butadieno polimerizado; (c) un contenido de estireno de 20 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de polímero; y (d) una distribución de pesos moleculares D (Mw/Mn) de 1,5 o menor.

Un procedimiento de polimerización de un polímero que comprende unidades monómeras derivadas de un monómero estireno y un monómero 1,3-butadieno, que incluye las características de las presentes enseñanzas, incluye la polimerización de unidades monómeras en presencia de un iniciador, un alcoholato de potasio y un agente

polar. El agente polar comprende una estructura I:



en donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente un grupo alquilo; en donde  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo e hidrógeno.

## 5 Descripción detallada

Los autores de la presente invención han descubierto, de forma sorprendente e inesperada, un SSBR de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo con una distribución de pesos moleculares estrecha, una incorporación de estireno en bloques de más de 4 unidades consecutivas de estireno, en el intervalo de 40 a 70%, y características adicionales descritas a continuación.

- 10 Además, los autores de la presente invención han descubierto además, de forma sorprendente e inesperada, que se puede preparar el SSBR de alto contenido en estireno y alto contenido en vinilo descrito antes usando un iniciador (p. ej., butil-litio) y un agente de aleatorización (p. ej., ditetrahidrofurilpropano, también conocido como 2,2,-di(2-oxolanil)propano o DOP) en combinación con un alcoholato de potasio, en algunas realizaciones, en las siguientes condiciones: contenido de estireno  $\geq 20\%$  en peso; relación molar de alcoholato de potasio/iniciador activo  $\geq 0,05$ ; y temperatura de polimerización  $\leq 80^\circ\text{C}$ .
- 15

A lo largo de esta descripción y las reivindicaciones adjuntas, deben entenderse las siguientes definiciones:

- El término "polímero" se refiere de forma amplia, a un material preparado por la polimerización de unidades monómeras. Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" incluye los términos "homopolímero" (material polímero preparado a partir de un solo tipo de monómero), "copolímero" (material polímero preparado a partir de dos tipos diferentes de monómeros), e "interpolímero" (material polímero preparado a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros).
- 20

- La frase "grupo alquilo" se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal, ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida, que contiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de grupos alquilo no sustituidos para usar de acuerdo con las presentes enseñanzas incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, ciclobutilo, y similares.
- 25

El término "procedimiento" usado en referencia a reacciones de polimerización incluyen procedimientos discontinuo, semicontinuo y/o continuo.

- La frase "semi-" o "semicontinuo" usada en referencia a una polimerización, se refiere a una polimerización en la que más de 60% del disolvente se carga en el reactor junto con ingredientes de polimerización adicionales antes de empezar la polimerización por carga del iniciador. El monómero se puede cargar de una vez antes de añadir el iniciador, parcialmente antes de añadir el iniciador, parcialmente después de la adición del iniciador, o de una vez de forma continua después de la adición del iniciador a lo largo de un determinado periodo de tiempo.
- 30

- La frase "polimerización continua" se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el disolvente, monómero(s) y cualesquiera ingredientes de polimerización adicionales, se alimentan de una forma continua a un reactor en relaciones volumétricas especificadas. En algunas realizaciones, se usan dos o más reactores de polimerización conectados en serie. En algunas realizaciones, los reactivos se alimentan en solo un reactor.
- 35

La frase "contenido en vinilo" se refiere a un porcentaje en masa (o en peso) de butadieno incorporado en la posición 1,2 en la cadena de polímero, y se basa en la parte de butadieno (cantidad total de butadieno polimerizado) en el polímero.

- La frase "contenido en estireno" se refiere a un porcentaje en masa (o en peso) de estireno en el polímero, y se basa en el peso total del polímero.
- 40

La frase "contenido de estireno en bloques" se refiere a una fracción en peso de estireno incorporado como secuencias consecutivas de unidades de estireno basado en la cantidad total de estireno polimerizado en el polímero.

- El término "composición" se refiere a una mezcla de materiales, incluyendo un material polímero, y opcionalmente, productos de reacción y/o productos de descomposición formados a partir del material polímero.
- 45

La expresión "iniciador activo" (nBL, pm) se refiere a la cantidad molar de iniciador (p. ej., un organolítico) que participa en una reacción de polimerización y que no es desactivado por impurezas contenidas en el medio de reacción. La expresión "iniciador en exceso" (nBL, exc.) se refiere a la cantidad molar de iniciador que es cargada para desactivar las impurezas en el sistema.

5 La frase "cantidad total de alimentación de monómero" se refiere a la cantidad total de estireno y butadieno, en g/min, alimentada en un reactor de polimerización continua, y típicamente, en el primer reactor de polimerización continua.

La frase "conversión total de monómeros" se refiere a la conversión final de monómeros (p. ej., la conversión final suma de estireno y butadieno) determinada para el último reactor de polimerización y/o al final de la reacción de polimerización.

A modo de introducción general, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene al menos las siguientes características: (a) un contenido de estireno en bloques que contienen más de 4 unidades consecutivas de estireno, de 40 a 70 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno en el polímero; (b) un contenido de vinilo de 25 a 80 por ciento en peso, basado en la cantidad total de 1,3-dieno, preferiblemente 1,3-butadieno, polimerizado; (c) un contenido de estireno de 20 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de polímero; y (d) una distribución de pesos moleculares de 1,5 o menor, en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) mayor o igual que 250.000 g/mol.

En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene un contenido de bloques de estireno con más de 6 unidades consecutivas de estireno de entre 5 y 30 por ciento en peso, preferiblemente de 19 a 26 por ciento en peso, basado en el contenido total de estireno en el polímero.

En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene un contenido total de estireno de entre 25 y 65 por ciento en peso, y en algunas realizaciones entre 50 y 60 por ciento en peso.

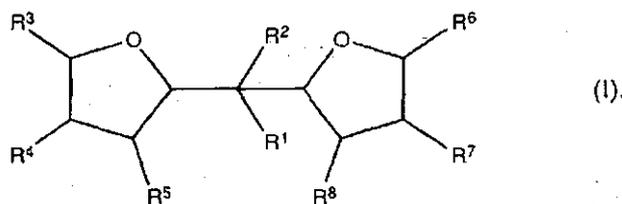
En algunas realizaciones, el polímero se produce en un procedimiento discontinuo, y en algunas realizaciones se produce de forma continua. Sin embargo, actualmente se prefiere un procedimiento discontinuo. El polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1,5 o menos, tal como de 1,05 a 1,5, o de 1,05 a 1,4. En algunas realizaciones, la distribución de pesos moleculares es de 1,1 a 1,4. En algunas realizaciones, la distribución de pesos moleculares es de 1,2 a 1,35.

En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene un peso molecular medio numérico mayor que o igual que 200.000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular medio numérico es mayor que o igual que 400.000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular medio numérico es mayor que o igual que 550.000 g/mol.

En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene un peso molecular medio ponderado mayor que o igual que 250.000 g/mol, preferiblemente mayor que o igual que 300.000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular medio ponderado es mayor que o igual que 500.000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular medio ponderado es mayor que o igual que 600.000 g/mol.

Debe entenderse que todas las realizaciones descritas antes se describen en cualquier combinación, incluyendo combinaciones de realizaciones actualmente preferidas.

A modo de introducción general adicional, un procedimiento para la polimerización de un polímero que comprende unidades monómeras derivadas de un monómero estireno y un 1,3-dieno, preferiblemente un monómero 1,3-butadieno, de acuerdo con las presentes enseñanzas incluye polimerizar las unidades monómeras en presencia de un iniciador, un alcoholato de potasio y un agente polar, en donde el agente polar comprende una estructura I:



En algunas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo. En algunas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. En algunas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno metilo.

En algunas realizaciones, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo e hidrógeno. En algunas realizaciones, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. En algunas realizaciones, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo. En algunas realizaciones, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno hidrógeno. En algunas realizaciones, el agente polar comprende ditetrahidrofurilpropano.

5 En algunas realizaciones, una relación molar del agente polar al iniciador activo es mayor que 0,1. En algunas realizaciones, una relación molar del agente polar al iniciador activo es entre 0,2 y 3.

En algunas realizaciones, el contenido de estireno de una mezcla de monómero añadida en la polimerización es mayor que 40 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros añadidos.

10 En algunas realizaciones, una polimerización de acuerdo con las presentes enseñanzas se lleva a cabo a una temperatura menor que 80°C. En algunas realizaciones, una polimerización de acuerdo con las presentes enseñanzas se lleva a cabo a una temperatura entre 10°C y 80°C, preferiblemente a una temperatura entre 20°C y 75°C.

15 Los iniciadores que se prefieren actualmente para usar de acuerdo con las presentes enseñanzas incluyen los adecuados para polimerizaciones aniónicas. En algunas realizaciones, un iniciador para usar de acuerdo con las presentes enseñanzas es un organolítico (p. ej., alquil-litio). Los agentes de alquil-litio representativos para usar de acuerdo con las presentes enseñanzas incluyen, pero no se limitan a *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio, *terc*-butil-litio, *n*-pentil-litio y similares, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador comprende *n*-butil-litio.

20 En algunas realizaciones, la conversión total de monómeros es mayor que 96 por ciento en peso basado en la cantidad total de alimentación de monómeros, en algunas realizaciones, la conversión total de monómeros es mayor que 98 por ciento en peso, en algunas realizaciones, la conversión total de monómeros es mayor que 99 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas tiene un contenido de vinilo de 25 a aproximadamente 80 por ciento en peso, basado en la cantidad total de 1,3-butadieno polimerizado. En algunas realizaciones, el contenido de vinilo es de 40 a 75 por ciento en peso.

25 En algunas realizaciones de un procedimiento de acuerdo con las presentes enseñanzas, el alcoholato de potasio comprende 3,7-dimetil-3-octilato de potasio.

En algunas realizaciones de un procedimiento de acuerdo con las presentes enseñanzas, la relación molar del agente polar al alcoholato de potasio es de 30:1 a 1:5. En algunas realizaciones, la relación molar del agente polar al alcoholato de potasio es entre 15:1 y 1:1,5 y/o la relación molar del agente polar al iniciador activo es entre 0,1 y 3, preferiblemente entre 0,2 y 1,5.

30 El procedimiento de acuerdo con las presentes enseñanzas permite la preparación del polímero como se describe en la presente memoria.

35 Actualmente se prefiere que las polimerizaciones, de acuerdo con las presentes enseñanzas, tengan lugar en disolventes, siendo los disolventes hidrocarbonados los actualmente preferidos. En algunas realizaciones, el disolvente de polimerización comprende un alcano. En algunas realizaciones, el disolvente de polimerización comprende ciclohexano. En algunas realizaciones, el disolvente de polimerización comprende una mezcla de ciclohexano con uno o más alcanos adicionales.

A modo de introducción general adicional, un polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas se forma por un procedimiento de un tipo descrito en la presente memoria.

40 En algunas realizaciones, un polímero vivo de acuerdo con las presentes enseñanzas se puede modificar químicamente por modificación del extremo de la cadena y/o reacciones de acoplamiento. Los modificadores de extremo de cadena adecuados y/o agentes de acoplamiento se pueden elegir de acuerdo con la aplicación objetivo y la carga. Los agentes de acoplamiento representativos incluyen, pero no se limitan a tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, divinilbenceno, alcoxisilanos y similares, y combinaciones de los mismos.

45 Los agentes modificadores representativos incluyen, pero no se limitan a aminas, amidas, tioglicoles, alcóxidos de silicio, modificadores de silano-sulfuro, haluros de sulfenilo como se describen en el documento de patente europea n° EP1016674, benzofenona, isocianato, hidroxilmercaptanos como se describe en el documento de patente europea n° EP0464478, compuestos de acrilamida como se describe de documento de patente europea n° EP 0334042, y similares, y combinaciones de los mismos. Los modificadores adicionales incluyen, pero no se limitan, a modificadores aminas, amidas, imidas, y nitrilos como se describen en los documentos de patente europea n° EP EP548799, EP510410, EP451604 y EP180141, y en la patente de EE.UU. n° 4.412.041. En algunas realizaciones, se usan silanos incluyendo, pero no limitado a silanos que contienen epoxi para modificar el extremo de cadena del polímero para usar en cargas de sílice, como se describe, por ejemplo, en los documentos de patente europea n° EP-A-299074, EP-A-102045, EP0447066 y EP0692493. Modificadores representativos adicionales y/o referencias de patente que se refieren a esto se proporcionan en el documento de patente internacional n° WO 2009/134665.

A modo de introducción general adicional, una composición que incorpora características de las presentes enseñanzas incluye un polímero de un tipo descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, una composición de acuerdo con las presentes enseñanzas incluye además aditivos, tales como un aceite. En algunas realizaciones, una composición de acuerdo con las presentes enseñanzas incluye además un aceite en una cantidad de 5 a 40 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, una composición de acuerdo con las presentes enseñanzas no incluye un aceite.

En algunas realizaciones, una composición de acuerdo con las presentes enseñanzas incluye un polímero de un tipo descrito en la presente memoria y al menos un aditivo. En algunas realizaciones, el polímero se combina y/o se hace reaccionar con una o más cargas, un agente de vulcanización, y/u opcionalmente uno o más aditivos adicionales incluyendo, pero no limitado a aceleradores, agentes de acoplamiento, polímeros elastómeros no reticulados, no modificados (es decir, polímeros elastómeros no reticulados convencionales, que no se han hecho reaccionar con un modificador, pero se han preparado y terminado) y similares, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, una composición de acuerdo con las presentes enseñanzas incluye una o más cargas, que sirven como agentes de refuerzo. Los ejemplos representativos de cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a negro de carbón, sílice, carga de fase doble de carbón-sílice, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, y similares, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se usa una combinación de negro de carbón y sílice, cargas de fase doble de carbón-sílice, o una combinación de carga de fase doble de carbón-sílice y negro de carbón y/o sílice.

En algunas realizaciones, el negro de carbón se fabrica por un método de horno, y tiene una superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50 a 200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DBP de 80 a 200 ml/100 gramos (p. ej., negro de carbón de clase FEF, HAF, ISAF o SAF). En algunas realizaciones, se usa un negro de carbón de "tipo de alta aglomeración". En algunas realizaciones, el negro de carbón o sílice se añade en una cantidad de 2 a 100 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. En algunas realizaciones, el negro de carbón o sílice se añade en una cantidad de 5 a 100 partes en peso. En algunas realizaciones, el negro de carbón o sílice se añade en una cantidad de 10 a 100 partes en peso. En algunas realizaciones, el negro de carbón o sílice se añade en una cantidad de 10 a 95 partes en peso.

Finalmente, a modo de introducción general adicional, un artículo que incluye las características de las presentes enseñanzas incluye al menos un componente formado a partir de dicha composición. En algunas realizaciones, el artículo es un neumático. En algunas realizaciones, el artículo es un componente de zapato.

Los siguientes ejemplos y procedimientos representativos ilustran características de acuerdo con las presentes enseñanzas y se proporcionan solo a modo de ilustración. No se pretende que limiten el alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

### Ejemplos

La conversión de monómeros se determinó midiendo la concentración de sólidos de la solución de polímero al final de la polimerización. El contenido de sólidos máximo se obtiene con 100% en peso de conversión del butadieno (mBd) y estireno (mSt) cargados para el polímero final por  $TSC_{\text{máx}} = (mBd + mSt) / (mBd + mSt + m_{\text{agente polar}} + m_{\text{BL}} + m_{\text{ciclohexano}}) * 100\%$ . Una muestra de solución de polímero en el intervalo de aproximadamente 1 g a aproximadamente 10 g, dependiendo de la conversión de monómeros esperada se extrajo del reactor directamente en un matraz Erlenmeyer de 200 ml cargado con etanol (50 ml). El peso del matraz Erlenmeyer cargado se determinó antes de tomar la muestra ("A") y después de tomar la muestra ("B"). El polímero precipitado se sacó del etanol por filtración sobre un papel de filtro pesado (papel de fibra Micro-glass,  $\phi$  90 mm, MUNKTELL, peso "C"), secado a 140°C, usando un analizador de humedad HR73 (Mettler-Toledo) hasta alcanzar una masa constante. Se usó el criterio 5. Finalmente, se llevó a cabo un segundo periodo de secado, usando el criterio de desconexión 4 para obtener la masa final "D" de la muestra seca sobre el papel de filtro. El contenido de polímero en la muestra se calculó como  $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$ . La conversión final de monómeros se calculó como  $TSC / TSC_{\text{máx}} * 100\%$ .

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares del polímero se midieron usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) basada en patrones de poliestireno. Cada muestra de polímero (9-11 mg) se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) para formar una solución. La solución se filtró usando un filtro de 0,45  $\mu$ m. Se alimentó una muestra de 100  $\mu$ l en una columna de GPC (sistema Hewlett Packard 1100 con 3 columnas PLgel de 10  $\mu$ m MIXED-B a 40°C). Se usó la detección por índice refracción como detector para analizar el peso molecular. El peso molecular se calculó como poliestireno basado en la calibración con patrones de poliestireno EasiCal PS1 (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Las cifras de peso molecular medio numérico (Mn) y las cifras de peso molecular medio ponderado (Mw) se dan basadas en los patrones de poliestireno. La distribución de pesos moleculares se expresa como la dispersidad  $D = Mw / Mn$ .

El contenido de vinilo y estireno total se midieron usando RMN <sup>1</sup>H, siguiendo la norma ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de RMN BRUKER Avance 400 MHz, y una sonda doble de 5 mm. Se usó CDCl<sub>3</sub>/TMS como disolvente en una relación en peso de 0,05%:99,95%. El contenido de estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno consecutivas se determinó según el método descrito por Y. Tanaka et al. en *Rubber Chemistry*

*and Technology*, 1981, 54, No. 4, 685-691, usando la intensidad relativa de las señales de los protones orto del Ph con resonancia a más de 6,7 ppm. El contenido de estireno en bloques que tienen 4 y más unidades de estireno consecutivas se determinó según el método descrito en el documento de patente alemán n° DE69712962, usando la intensidad relativa de las señales de los protones en orto del Ph con resonancia en el intervalo entre 6,94 y 6 ppm.

5 El contenido de estireno en bloques que tienen de 4 a 6 unidades consecutivas se calculó a partir de la diferencia entre los dos contenidos de estirenos en bloques descritos antes.

Ejemplo comparativo 1 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (KDMO o K en lo sucesivo) (50% en hexanos))

10 Se cargaron 5376,55 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 326,17 g de 1,3-butadieno, 403,73 g de estireno y 0,083 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) (K/butil-litio activo mol/mol = 0,076). La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,466 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 19 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 200 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante.

15 Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,57%.

20 El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 533636, Mw = 674699, D=1,264. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN 1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 55,2%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 2,3%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 82%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 39%.

Ejemplo comparativo 2 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos))

25 Se cargaron 5309,09 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 325,38 g de 1,3-butadieno, 398,27 g de estireno y 0,5011 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) (K/butil-litio activo mol/mol = 0,38).

30 La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,236 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 50 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 144 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante.

Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,18%.

35 El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 510436, Mw = 830705, D=1,627. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN 1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 50,3%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 24,3%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 64%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 20%.

Ejemplo 1 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

40 Se cargaron 5302,55 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 324,98 g de 1,3-butadieno, 400,62 g de estireno y 0,5051 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 0,4807 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,359, DOP/butil-litio activo 0,341). La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,4086 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 33 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 200 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,11%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 502096, Mw = 742517, D=1,479. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN 1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 55,5%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 40%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 70%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 24%.

Ejemplo 2 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

55 Se cargaron 5309,09 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 325,38 g de 1,3-butadieno, 398,27 g de estireno y 0,1265 mmol de 3,7-

dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 0,4807 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,1, DOP/butil-litio activo 0,398). La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,2366 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 50 segundos.

5 Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 120 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,18%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 606718, Mw=810367, D=1,336. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por

10 RMN <sup>1</sup>H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 54,4%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 37,6%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 70%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 24%.

#### Ejemplo 3 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

Se cargaron 5241,71 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 321,48 g de 1,3-butadieno, 398,25 g de estireno y 0,1198 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 1,1846 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,087, DOP/butil-litio activo 0,894). La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,3816 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 50 segundos.

15 Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 120 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,58%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 557928, Mw = 722762, D = 1,246. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por

20 RMN <sup>1</sup>H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 54,5%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 52%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 66%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 20%.

#### Ejemplo 4 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

Se cargaron 5344,73 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 327,57 g de 1,3-butadieno, 401,18 g de estireno y 0,1222 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 3,531 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,102, DOP/butil-litio activo 2,948). La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,1978 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 1 min 46 segundos.

30 Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se elevó a 65°C en el espacio de 30 min. La reacción se terminó después de 200 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,13%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 659095, Mw=859095, D=1,274. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por

35 RMN <sup>1</sup>H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 55,1%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 63,9%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 66%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 19%.

#### Ejemplo 5 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

Se cargaron 5417 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 302,28 g de 1,3-butadieno, 371 g de estireno y 0,112 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 1,14 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,105, DOP/butil-litio activo 0,067). La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,07 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 30 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se mantuvo constante a 70°C. La reacción se terminó después de 120 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 98,88%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 673082, Mw=880826, D=1,308. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN <sup>1</sup>H.

45 Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 55,6%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 42,6%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 53%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 10%.

#### Ejemplo 6 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

Se cargaron 5387 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 10 litros, exento de aire y purgado

con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 400,52 g de 1,3-butadieno, 268 g de estireno y 0,111 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 1,117 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,089, DOP/butil-litio activo 0,889). La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 1,26 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante una bomba en el espacio de 30 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se mantuvo constante a 70°C. La reacción se terminó después de 90 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,95%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 606718, Mw=761935, D=1,256. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN <sup>1</sup>H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 40,7%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 40%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 43%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 7%.

#### Ejemplo 7 (Uso de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en hexanos)/DOP)

Se cargaron 18787 g de ciclohexano seco en un reactor de acero inoxidable, de 40 litros, exento de aire y purgado con nitrógeno. Se alimentaron en el reactor 2343 g de 1,3-butadieno, 929,56 g de estireno y 1,693 mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de K (50% en heptano) y 3,394 mmol de DOP (K/butil-litio activo mol/mol = 0,096, DOP/butil-litio activo 0,192). La mezcla se calentó hasta 65°C con agitación. Las impurezas en el sistema se valoraron por adición gradual de butil-litio. Al reconocer el punto final, la polimerización se inició por adición de la cantidad total de 17,6 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) mediante presión de nitrógeno en el espacio de 5 segundos. Después se inició la polimerización. La temperatura en el reactor se mantuvo constante a 65°C. La reacción se terminó después de 60 min por adición de metanol como agente de detención. Se introdujo Irganox 1520 como antioxidante. Se tomó una muestra mediante un tubo de toma de muestra con una llave de paso y una aguja para determinar el contenido de sólidos. Se midió una conversión de 99,67%. El polímero resultante se analizó por GPC: Mn = 252670, Mw=275487, D=1,09. La microestructura y contenido de bloques de estireno se midió por RMN <sup>1</sup>H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 28%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado respecto a la fracción de butadieno) = 28,9%, estireno en bloques que tienen más de 4 unidades de estireno = 45%, y estireno en bloques que tienen más de 6 unidades de estireno = 10%.

Los ejemplos y ejemplos comparativos demuestran que las presentes enseñanzas proporcionan un copolímero de estireno-butadieno con un contenido de estireno objetivo definido con más de 4 unidades consecutivas de estireno, en combinación con un alto contenido general de estireno, un contenido de vinilo deseado y una distribución de pesos moleculares estrecha. Mediante el uso de un procedimiento de acuerdo con las presentes enseñanzas, los polímeros nuevos y de la invención reivindicados en la presente memoria, se pueden polimerizar usando técnicas de polimerización convencionales con alto rendimiento. Todas las propiedades de los polímeros descritas en la presente memoria son propiedades antes de cualquier modificación posterior, tal como rematado, acoplamiento etc., como se ha descrito antes. Debido a que las presentes enseñanzas consiguen proporcionar polímeros con distribución de pesos moleculares estrecha, se puede obtener una cantidad alta de extremos de cadena vivos al final de la polimerización, de modo que es posible la modificación uniforme del extremo de la cadena.

El contenido entero de cada uno de los documentos de patente y no patente citados antes, se incorpora en la presente memoria por referencia, excepto en el caso de cualquier descripción o definición incoherente de la presente memoria descriptiva, que se debe considerar que prevalece la descripción o definición de la presente memoria.

La descripción detallada anterior se ha proporcionado a modo de explicación e ilustración, y no se pretende que limite el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Muchas variaciones de las realizaciones actualmente preferidas ilustradas en la presente memoria, serán evidentes para el experto en la técnica y permanecen en el alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

## REIVINDICACIONES

1.- Un polímero que tiene al menos las siguientes características:

(a) un contenido de estireno en bloques con al menos 4 unidades consecutivas de estireno, de 40 a 70 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno en el polímero;

5 (b) un contenido de vinilo de 25 a 80 por ciento en peso, basado en la cantidad total de 1,3-dieno polimerizado;

(c) un contenido de estireno de 20 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de polímero; y

(d) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1,5 o menor, en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) mayor o igual que 250.000 g/mol.

10 2.- El polímero de la reivindicación 1, que tiene un contenido de estireno en bloques con más de 6 unidades consecutivas de estireno, de 5 a 30 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno en el polímero, preferiblemente el polímero tiene un contenido de estireno en bloques con más de 6 unidades consecutivas de estireno de 19 a 26 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno en el polímero.

3.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un contenido de estireno entre 25 y 65 por ciento en peso basado en el contenido total de estireno, preferiblemente entre 50 y 60.

15 4.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1,05 a 1,5, preferiblemente de 1,1 a 1,4, más preferiblemente de 1,2 a 1,4.

5.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el 1,3-dieno comprende 1,3-butadieno.

20 6.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) mayor que o igual a 200.000 g/mol, preferiblemente mayor que o igual que 400.000 g/mol, y más preferiblemente mayor que o igual que 550.000 g/mol, y/o un peso molecular medio ponderado (Mw) mayor que o igual que 300.000 g/mol, preferiblemente mayor que o igual que 500.000, y más preferiblemente mayor que o igual que 600.000 g/mol.

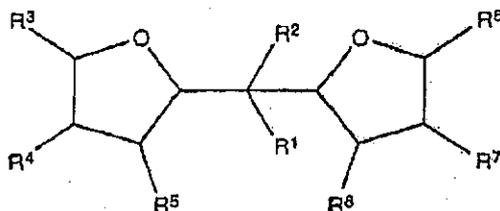
25 7.- Una composición que comprende el polímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes y opcionalmente al menos un aditivo.

8.- Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 7.

9.- Un procedimiento para polimerizar un polímero que comprende unidades monómeras derivadas de un monómero estireno y un monómero 1,3-dieno, comprendiendo el procedimiento:

30 polimerizar las unidades monómeras en presencia de un iniciador tal como n-butil-litio, un alcoholato de potasio y un agente polar;

en donde el agente polar comprende la estructura I:



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo;

35 en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo e hidrógeno; y en donde el alcoholato de potasio comprende 3,7-dimetil-3-octilato de potasio.

10.- El procedimiento de la reivindicación 9, en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metilo y/o R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

40 11.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde el agente polar comprende ditetrahydrofurfurylpropano.

12.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde la relación molar de la sal de potasio al iniciador activo es entre 0,05 y 5, preferiblemente entre 0,1 y 1.

5 13.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 80°C o menos, preferiblemente entre 10°C y 80°C, más preferiblemente entre 20°C y 75°C, y/o la relación molar del agente polar al alcoholato de potasio es entre 30:1 y 1:5, preferiblemente entre 15:1 y 1:1,5 y/o la relación molar del agente polar al iniciador activo es entre 0,1 y 3, preferiblemente entre 0,2 y 1,5.

14.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la conversión total de monómeros es mayor que 96 por ciento en peso basado en la cantidad total de la alimentación de monómero, preferiblemente mayor que 98 por ciento en peso y más preferiblemente mayor que 99 por ciento en peso.