

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 335**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2012 PCT/IB2012/000244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12101516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2012 E 12739465 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2668214**

54 Título: **Copolímeros tribloque cónicos**

30 Prioridad:

30.01.2011 US 201161437671 P

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

08.05.2017

73 Titular/es:

**DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A.DE C.V. (100.0%)
Carretera Tampico-mante Km. 28.5, Col. Santa
Amalia
Altamira, Tamaulipas 89602, MX**

72 Inventor/es:

**MOCTEZUMA ESPIRICUETO, SERGIO ALBERTO;
MONTERO CAMERERO, ENRIQUE MARIA;
HERNANDEZ ZAMORA, GABRIEL;
ESQUIVEL DE LA GARZA, ALEJANDRO
CLAUDIO;
MENDIETA GARCÍA, MARTHA BELEM y
BLANCO REYES, GABRIELA ELIZABETH**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 611 335 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros tribloque cónicos.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a copolímeros tribloque cónicos, materiales reforzados que contienen los polímeros, y artículos fabricados con los materiales reforzados.

2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

La polimerización aniónica es una técnica bien conocida para la fabricación de plásticos y elastómeros. Debido al carácter "vivo" de las cadenas de polímero durante el proceso de polimerización aniónica, la polimerización aniónica permite la producción de polímeros que tienen bloques de polímeros bien definidos y distribuciones estrechas de pesos moleculares. La polimerización aniónica ha sido utilizada para polimerizar dienos conjugados tales como butadieno e isopreno y para copolimerizar tales dienos conjugados con otros monómeros aniónicamente polimerizables, tales como compuestos aromáticos de monovinilo y compuestos aromáticos de monovinilo sustituidos. Los polímeros comerciales comúnmente realizados a través del proceso de polimerización aniónica incluyen plásticos tales como poliestireno, elastómeros tales como polibutadieno, poliisopreno y cauchos de estireno-dieno y elastómeros termoplásticos tales como copolímeros de bloque de estireno, butadieno e isopreno con diferentes tamaños y números de bloques

Se pueden encontrar en la bibliografía muchas aplicaciones comerciales para los polímeros preparados por polimerización aniónica. Los polímeros preparados por polimerización aniónica pueden ser útiles en su propio derecho como elastómeros para neumáticos y otras industrias, adhesivos, selladores y revestimientos. Además, los polímeros preparados por polimerización aniónica se pueden utilizar para modificar las características de diversos materiales tales como asfalto, plásticos y cauchos. Por ejemplo, los polímeros preparados por polimerización aniónica se pueden usar como compatibilizadores y agentes de refuerzo en asfalto y compatibilizadores o capas de unión en mezclas de polímeros. Los polímeros preparados por polimerización aniónica se pueden utilizar como modificadores de impacto, agentes de refuerzo o modificadores de viscosidad en plásticos utilizados para la fabricación de productos moldeados y extruidos, tales como piezas moldeadas por inyección y componentes de ingeniería, películas y fibras.

Los polímeros preparados por polimerización aniónica pueden ser modificados con el fin de mejorar sus características para sus aplicaciones previstas. Muchas rutas de modificación se han desarrollado con los años. Las rutas de modificaciones más comunes son: el peso molecular; la distribución del peso molecular; composición de monómeros; microestructura de dieno; distribución de longitud de la secuencia de monómeros; estereoquímica; orden de adición de monómero y la secuenciación; el acoplamiento de la cadena a través de reacciones de especies multifuncionales con aniones vivos para sintetizar polímeros con estructuras lineales, radiales, de peine, tipo brazo, ramificadas o hiper-ramificadas, y combinaciones de las modificaciones anteriores. Las modificaciones de rutas más sofisticadas incluyen: reacciones químicas a través de la introducción de funcionalidades de protección terminal o iniciadores funcionales; polimerización con iniciadores multifuncionales para sintetizar directamente los polímeros con estructuras lineales, radiales, de peine, tipo brazo, ramificadas o hiper-ramificadas; hidrogenación de dobles enlaces residuales y combinaciones de las modificaciones anteriores.

Entre los polímeros preparados por polimerización aniónica, los copolímeros dibloque cónicos de dieno conjugado y los monómeros aromáticos de monovinilo han sido de importancia comercial de larga duración debido a su rendimiento en muchas aplicaciones y sus propiedades únicas. Las características de procesamiento especiales, tales como alta capacidad de extrusión y excelente flujo combinado con propiedades mecánicas tales como alta dureza, baja contracción y alta resistencia a la abrasión, han sido propiedades de equilibrio deseables de un polímero para muchas aplicaciones de alta productividad.

La Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 20030176582, que enumera a Bening y col. como inventores, se publicó el 18 de septiembre de 2003. Los párrafos [0030] a [0035] describen un copolímero tribloque A-B-C. El bloque A es un bloque de polímero de mono alqueniil areno. El bloque B es un bloque de copolímero de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alqueniil areno. El bloque C es un bloque de polímero de dieno conjugado. La Patente de Estados Unidos n.º 5.191.024, concedida a Shibata y col. el 2 de marzo de 1993, proporciona ejemplos de copolímeros tribloque. El ejemplo 25 describe la polimerización de estireno en tetrahidrofurano para hacer un bloque A, seguido de la polimerización de 600 g de 1,3-butadieno con 170 g de estireno para hacer un bloque B, y se realizó un bloque C por polimerización de 95 g de 1,3-butadieno con 95 g de

monómero de estireno. Los ejemplos 51-54 y el ejemplo comparativo 25 también describen copolímeros tribloque. La Patente de Estados Unidos n.º 4.075.285, expedida a Tabana y col. el 21 de febrero de 1978, describe diversos copolímeros de bloques múltiples que contienen un bloque de poliestireno modificado con caucho y un bloque de copolímero de bloque de estireno-butadieno. Un ejemplo describe la fabricación de un copolímero tribloque que tiene
 5 un primer bloque de estireno, un segundo bloque de estireno-butadieno y un tercer bloque de estireno. Estos documentos de patente no son más que algunos de los muchos documentos que describen cómo se pueden fabricar materiales que tengan propiedades diferentes.

El documento US 5.910.546 desvela ciertos copolímeros tribloque y métodos para producir dichos copolímeros. Sin
 10 embargo, los copolímeros tribloque no incluyen un bloque que sea rico en monómero de dieno conjugado (el contenido de monómero de dieno conjugado de los copolímeros tribloque descritos en esta patente no excede del 57 % en ningún bloque). De forma similar, el documento US 5.256.736 también desvela ciertos copolímeros tribloque y métodos para producirlos, pero los copolímeros descritos en esa patente tampoco incluyen un bloque rico en dieno conjugado (es decir, el contenido de dieno conjugado en cada bloque es de menos de aproximadamente el
 15 55 %).

Sin embargo, todavía es muy deseable mejorar el equilibrio entre el procesamiento y las propiedades mecánicas para el máximo rendimiento. Es deseable modificar aún más copolímeros de bloques cónicos preparados por polimerización aniónica para mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones y mejorar las propiedades tales como
 20 la compatibilidad, miscibilidad, adhesión o dispersabilidad en o con otros materiales cuando los polímeros se incluyen en una mezcla física o reactiva. Por ejemplo, muchos polímeros a base de estireno/butadieno y a base de estireno/isopreno preparados por polimerización aniónica son insuficientemente compatibles y han tenido un éxito limitado en el refuerzo de asfalto para pavimentación y aplicaciones de techado. Aunque los polímeros a base de estireno/butadieno y a base de estireno/isopreno, tanto lineales como no lineales, se utilizan ampliamente en el
 25 refuerzo de asfalto, los problemas relacionados con la dispersabilidad de los polímeros preparados por polimerización aniónica en las formulaciones de asfalto y con la estabilidad de la morfología del asfalto modificado con polímero resultante que se mezcla en última instancia, tienen un efecto negativo en el almacenamiento y el rendimiento a largo plazo del asfalto modificado. Han surgido problemas similares en aplicaciones en las que los polímeros polimerizados aniónicamente se utilizan como adhesivos sensibles a la presión y adhesivos de fusión en
 30 caliente, y cuando los polímeros preparados por polimerización aniónica se utilizan como modificadores de impacto en plásticos para aplicaciones de (co)extrusión o moldeo por (co)inyección.

Por lo tanto, será deseable desarrollar un método para la preparación de polímeros por polimerización aniónica para producir copolímeros de bloque cónicos modificados que sean más procesables, dispersables y compatibles con una
 35 amplia diversidad de materiales y otros sustratos, incluyendo los ingredientes de asfalto, adhesivos y selladores, caucho y plástico, y adecuados para una amplia gama de aplicaciones. El rendimiento global deseado para una aplicación de los copolímeros de bloque cónicos modificados en mezclas con los materiales y los sustratos a los que se ha hecho referencia anteriormente es un equilibrio entre las características de procesamiento maximizadas tales como viscosidad en estado fundido, la capacidad de extrusión y el flujo; aumento de la dispersabilidad y
 40 compatibilidad para proporcionar estabilidad mezcla superior; y buenas propiedades elastoméricas y termoplásticas.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona copolímeros tribloque cónicos, métodos para producir los polímeros, mezclas de
 45 polímeros y mezclas que contienen los polímeros, se proporcionan materiales reforzados que contienen los polímeros y artículos elaborados a partir de los materiales reforzados.

La presente invención proporciona en general nuevos copolímeros tribloque cónicos hechos de monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos de monovinilo. Los nuevos copolímeros tribloque cónicos se caracterizan por
 50 tener una distribución de vinilo controlada (microestructura de 1,2-dieno), bloque medio ampliado con la composición intermedia y la microestructura, aumento de la compatibilidad entre sus bloques adyacentes y las características de procesamiento maximizadas.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición novedosa de copolímeros tribloque
 55 cónicos, que comprende primer y segundo bloques finales y un bloque medio entre y unido directamente al primer y segundo bloques finales; en la que el primer bloque final (bloque B) y el bloque medio (bloque B/A) comprenden un copolímero de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo, y el segundo bloque final (bloque A) comprende un polímero aromático de monovinilo; en la que además, la proporción del dieno conjugado en el primer bloque final es mayor que en el bloque medio y varía entre aproximadamente el 70 y aproximadamente el 90 % en peso del primer bloque final; en la que además, el contenido de 1,2-adición de vinilo del primer bloque final (bloque
 60 B) está entre el 15 y el 45 %; y en la que además, el primer bloque final comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico; el bloque medio comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico; el

segundo bloque final (bloque A) comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico; y el copolímero tribloque cónico tiene un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 250.000.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un copolímero tribloque cónico que tiene la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$, donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y en la que las cadenas de copolímero tribloque cónico $[B-(B/A)-A]$ son como se describen en el presente documento, y mezclas de los mismos, en la que:

10

(a) el peso molecular medio en número del copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$ es de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol;

15

Una composición que comprende un copolímero tribloque cónico que tiene la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$, donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y en la que las cadenas de copolímero tribloque cónico $[B-(B/A)-A]$ son como se describen en el presente documento, y mezclas de los mismos, en la que:

20

(b) el peso molecular medio en número del copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$ es de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol;

25

(c) la cantidad total de monómero aromático de monovinilo en el copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$ es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 85 por ciento en peso; y

30

(d) el contenido de configuración de vinilo total es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 90 por ciento en peso en base a la cantidad total de dieno conjugado en el copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$. En algunas realizaciones, el copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ está preferiblemente total o parcialmente acoplado con un agente de acoplamiento, mientras que en otras realizaciones, el copolímero tribloque cónico con la configuración general $X-[B-(B/A)-A]_n$ está total o parcialmente iniciado con un iniciador multifuncional.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un proceso para fabricar una composición de copolímeros tribloque cónicos como se define en el presente documento, que comprende:

35

añadir un disolvente, un modificador polar y monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a un reactor para formar una mezcla de reacción inicial, en el que la cantidad del modificador polar en la mezcla de reacción inicial es de menos del 10 % en peso;

40

añadir un compuesto iniciador de organolitio al reactor y polimerizar aniónicamente los monómeros para formar un primer bloque final, en el que el monómero de dieno conjugado en el primer bloque varía entre el 70 y el 90 % en peso;

45

añadir más cantidad de monómero de dieno conjugado y/o más cantidad de monómero aromático de monovinilo al reactor y polimerizar para formar un segundo bloque, en el que el monómero de dieno conjugado en el segundo bloque varía entre el 40 y el 70 % en peso;

50

y formar un tercer bloque, que es otro bloque final, formando de esta manera el copolímero tribloque cónico, en el que el tercer bloque es un homopolímero del monómero aromático de monovinilo, en el que el segundo bloque se une directamente al primer y tercer bloques,

en el que el primer bloque comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico, en el que el segundo bloque comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico,

55

en el que el tercer bloque comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico;

en el que el disolvente, el modificador polar, el monómero de dieno conjugado y los monómeros aromáticos de monovinilo comprenden una mezcla de reacción total,

en el que el modificador polar es menos del 5 % en peso de la mezcla de reacción total,

en el que el peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico está entre 75.000 y 250.000, en el que el peso molecular medio máximo del primer bloque está entre 40.000 y 80.000, y en el que el peso molecular medio en número del tercer bloque está entre 5.000 y 40.000.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición bituminosa, que comprende:

60

(a) al menos un betún;

(b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; resinas de flujo; resinas taquificantes; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y

antioxidantes; y

(c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que la composición bituminosa incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o

5 (c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, y un copolímero de bloque, en la que la composición bituminosa contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla;

opcionalmente que comprende adicionalmente al menos un agente emulsionante, en la que dicha composición bituminosa se emulsiona en agua;

10 preferiblemente en la que dicho copolímero tribloque cónico está en forma de una paca, en flujo libre, polvo, emulsión o encapsulado.

Un aspecto más de la presente invención se refiere a una composición de adhesivo, que comprende:

15

(a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; agentes de acoplamiento; agentes de reticulación; fotoiniciadores; y antioxidantes; y

20 (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que la composición adhesiva incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o

(b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento y un copolímero de bloque, en la que la composición adhesiva contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

25 En un aspecto más, la presente invención también proporciona una composición de sellante, que comprende:

(a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; cargas; agentes de acoplamiento; auxiliares de procesamiento; y antioxidantes; y

30 (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y en la que la composición de sellante incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o

35 (b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de sellante contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

Otro aspecto de la presente invención es una composición de plástico que comprende:

40 (a) al menos un plástico seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliuretano, poliéteres, polisulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, poliimididas, polieterimididas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y copolímeros de los mismos;

(b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y antioxidantes; y

45 (c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y en la que la composición de plástico incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o

50 (c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de plástico contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de la mezcla.

Mediante el control de la orden de adición de monómeros, la secuencia de polimerización, la velocidad de alimentación y la composición de suministro; la combinación, el tipo, la concentración, el orden de adición y la velocidad de suministro de los aditivos polares; el comportamiento y las condiciones de temperatura de polimerización; y el tamaño y peso molecular de los bloques relativo, el diseño de los nuevos copolímeros tribloque cónicos se puede adaptar para incluir las características y las funciones de acuerdo con la presente invención, es decir, la distribución controlada de vinilo (configuración de microestructura de 1,2-dieno); el bloque medio ampliado con la composición intermedia y la microestructura; aumento de la compatibilidad entre sus bloques adyacentes; y las características de procesamiento maximizadas. Estas características de diseño son cualidades adecuadas para lograr el rendimiento general de la aplicación deseado en mezclas con una amplia diversidad de materiales y otros

sustratos, incluyendo asfalto, ingredientes adhesivos y selladores, caucho y plástico. El rendimiento general de la aplicación deseada es un equilibrio entre las características de procesamiento maximizadas, tales como viscosidad de fusión, dispersabilidad, compatibilidad, miscibilidad y/o características de adhesión, y buenas propiedades elastoméricas y termoplásticas. Las aplicaciones particulares para las que los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención son adecuados incluyen reforzadores de asfalto, modificadores y estabilizadores de la morfología. Otras aplicaciones adecuadas incluyen el uso como compatibilizadores, modificadores de viscosidad, modificadores de flujo, auxiliares de procesamiento, agentes de control reológico, y modificadores de impacto para plásticos y mezclas de plásticos y aleaciones, y materiales compuestos. Los copolímeros tribloque cónicos también pueden estar diseñados con características adaptadas para proporcionar adhesivos altamente procesables con una adhesión óptima a sustratos polares, útiles en aplicaciones típicas de selladores y adhesivos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención proporciona copolímeros tribloque cónicos, métodos para producir los polímeros, composiciones y artículos fabricados a partir de los polímeros, materiales reforzados que contienen los polímeros y artículos elaborados a partir de los materiales reforzados.

Los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención se preparan haciendo reaccionar monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo de tal manera para producir copolímeros tribloque cónicos que tengan propiedades químicas y físicas adaptadas que los hagan adecuados para su uso en una amplia gama de aplicaciones comerciales. Los nuevos copolímeros tribloque cónicos se caracterizan por tener una distribución de vinilo controlada (microestructura de 1,2-dieno), bloque medio ampliado con la composición intermedia y la microestructura, aumento de la compatibilidad entre sus bloques adyacentes y características de procesamiento maximizadas.

Por lo tanto, un aspecto de la invención es una composición de copolímeros tribloque cónicos que incluye primer y segundo bloques finales y un bloque medio entre y unido directamente al primer y segundo bloques finales; comprendiendo el primer bloque final (bloque B) y el bloque medio (bloque B/A) un copolímero de monómero de dieno conjugado y un monómero aromático de monovinilo y comprendiendo el segundo bloque final (bloque A) un polímero aromático de monovinilo. La proporción del dieno conjugado en el primer bloque final es mayor que en el bloque medio y varía entre aproximadamente el 70 y aproximadamente el 90 % en peso del primer bloque final. El contenido de 1,2-adición de vinilo del primer bloque final (bloque B) está entre el 15 y el 45 %. Además, el primer bloque final (bloque B) comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico; el bloque medio (bloque B/A) comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico; y el segundo bloque final (bloque A) comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico. Finalmente, el copolímero tribloque cónico tiene un peso molecular medio máximo de entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 250.000.

En algunas realizaciones de este aspecto, el dieno conjugado es 1,3-butadieno y/o isopreno. Como alternativa, o además, el monómero aromático de monovinilo es estireno. Como alternativa, o además, la proporción del dieno conjugado en el bloque medio varía entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 70 % en peso del bloque medio.

En ciertas realizaciones, la composición de copolímeros tribloque cónicos está caracterizada adicionalmente por uno o más de los siguientes:

un peso molecular medio máximo de entre 75.000 y 250.000;
 un peso molecular medio máximo del primer bloque final (bloque B) de entre 40.000 y 80.000; un peso molecular medio en número del segundo bloque final (bloque A) de entre 5.000 y 40.000;
 teniendo cada uno del primer bloque final (bloque B) y el bloque medio (bloque B/A) un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 15.000 y aproximadamente 150.000, preferiblemente entre 40.000 y 80.000; o
 teniendo el segundo bloque final (bloque A) un peso molecular medio en número entre aproximadamente 2.500 y aproximadamente 100.000, preferiblemente entre 5.000 y 40.000.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un copolímero tribloque cónico caracterizado por;

(a) el copolímero tribloque cónico que tiene la configuración general $[B-(B/A)-A]_n-X$ o $X-[B-(B/A)-A]_n$, donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y en la que las cadenas de copolímero tribloque cónico $[B-(B/A)-A]$ son como se describen en el presente documento, y mezclas de los mismos, en la que:

(b) el peso molecular medio en número del copolímero tribloque cónico con la configuración general $[B-$

(B/A)-A]n-X o X-[B-(B/A)-A]n es de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol;

Una composición que comprende un copolímero tribloque cónico que tiene la configuración general [B-(B/A)-A]n-X o X-[B-(B/A)-A]n, donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y en la que las cadenas de copolímero tribloque cónico [B-(B/A)-A] son como se describen en el presente documento, y mezclas de los mismos, en la que:

- (c) el peso molecular medio en número del copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]n-X o X-[B-(B/A)-A]n es de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol;
- (d) la cantidad total de monómero aromático de monovinilo en el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]n-X o X-[B-(B/A)-A]n es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 85 por ciento en peso; y
- (e) el contenido de configuración de vinilo total es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 90 por ciento en peso en base a la cantidad total de dieno conjugado en el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]n-X o X-[B-(B/A)-A]n.

En algunas realizaciones, el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]n-X está total o parcialmente acoplado con un agente de acoplamiento. Como alternativa, el copolímero tribloque cónico con la configuración general X-[B-(B/A)-A]n está total o parcialmente iniciado con un iniciador multifuncional.

En una realización específica, el monómero aromático de monovinilo del copolímero tribloque cónico es estireno y el dieno conjugado se selecciona del grupo que consiste en butadieno e isopreno. En ciertas realizaciones, las unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición bituminosa que comprende:

- (a) al menos un betún;
- (b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; resinas de flujo; resinas taquificantes; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y antioxidantes; y
- (c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que la composición bituminosa incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- (c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento y un copolímero de bloque, en la que la composición bituminosa contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla.

En algunas realizaciones, dicho copolímero tribloque cónico comprende adicionalmente al menos un agente emulsionante, en el que dicha composición bituminosa se emulsiona en agua. Típicamente, dicho copolímero tribloque cónico está en forma de una paca, en flujo libre, polvo, emulsión o encapsulado.

Un aspecto más de la presente invención se refiere a una composición adhesiva, que comprende:

- (a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; agentes de acoplamiento; agentes de reticulación; fotoiniciadores; y antioxidantes; y
- (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que la composición adhesiva incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- (b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento y un copolímero de bloque, en la que la composición adhesiva contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

En un aspecto adicional, la presente invención también proporciona una composición de sellante, que comprende:

- (a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; cargas; agentes de acoplamiento; auxiliares de procesamiento; y antioxidantes; y
- (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y en la que la composición de sellante incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- (b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o

completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de sellante contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

Otro aspecto de la presente invención es una composición de plástico que comprende:

5

(a) al menos un plástico seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliuretano, poliéteres, polisulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, poliimididas, polieterimididas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y copolímeros de los mismos;

10

(b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y antioxidantes; y

15

(c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y en la que la composición de plástico incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o

(c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición como se describe en el presente documento, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de plástico contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de la mezcla.

20 Entre las aplicaciones comerciales deseadas, algunos de los nuevos copolímeros tribloque cónicos proporcionados en el presente documento están bien adaptados para su uso como adhesivos y selladores, incluyendo adhesivos sensibles a la presión, adhesivos sensibles sin presión, adhesivos de fusión en caliente, masillas y selladores de fusión en caliente y a base de disolventes. Los copolímeros tribloque cónicos también pueden estar diseñados para su uso como agentes compatibilizantes o de refuerzo en asfalto y en mezclas de polímeros. Los asfaltos que pueden beneficiarse de los agentes de compatibilización o de refuerzo proporcionados en el presente documento son los comúnmente utilizados para la pavimentación de carreteras, techos y aplicaciones de sellado. Las aplicaciones de pavimentación incluyen refuerzo de cementos/aglutinantes asfálticos utilizados para la fabricación de hormigón asfáltico para la construcción de carreteras, así como la modificación de los materiales para la rehabilitación de caminos, reparación y mantenimiento, incluyendo sellado de gravilla, resellado, resurgimiento y reciclaje. Las aplicaciones para tejados incluyen el refuerzo de las tejas del tejado, así como la modificación de los materiales de impermeabilización, reparación y mantenimiento. Ciertos tipos de copolímeros tribloque cónicos también pueden usarse como agentes de refuerzo, modificadores de viscosidad, modificadores de flujo, adyuvantes de procesamiento y modificadores de impacto en cauchos y plásticos. Los plásticos polares, plásticos de ingeniería polares y plásticos no polares son los tipos de plástico que se pueden beneficiar de los copolímeros tribloque cónicos. Los plásticos polares incluyen, pero sin limitación, poliamidas, poliuretano, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poliéter éter cetonas, poliimididas, polieterimididas policarbonatos, poliésteres y copolímeros de los mismos. Los plásticos no polares incluyen, pero sin limitación, poliolefinas, poliestireno y copolímeros de los mismos.

Los polímeros preparados por polimerización aniónica incluyen polímeros termoplásticos, elastoméricos y polímeros termoplásticos elastoméricos. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros, incluyendo copolímeros cónicos, aleatorios y de bloques. Entre los copolímeros de bloque preparados por polimerización aniónica, los copolímeros dibloque cónicos de monómero de dieno conjugado y monómero aromático de monovinilo han sido de importancia comercial de larga duración debido a su rendimiento en muchas aplicaciones y sus propiedades únicas. Las características de procesamiento especiales, tales como la alta capacidad de extrusión y el excelente flujo junto con propiedades mecánicas, tales como alta dureza, baja contracción y alta resistencia a la abrasión, han sido propiedades de los polímeros deseables de equilibrio para muchas aplicaciones de alta productividad.

La copolimerización iniciada por alquil-litio de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo en disolventes de hidrocarburos, en ausencia de aditivos polares, produce un interesante tipo de estructura con la heterogeneidad de composición a lo largo de la cadena de copolímero, que se conoce comúnmente como estructura de copolímero dibloque cónica, gradual o de gradiente. Se observan diferencias relativamente grandes entre las relaciones de reactividad de los monómeros (es decir, $r_1 > 10$ y $r_2 < 0,1$) a pesar de las estabilidades similares de los extremos de la cadena carbaniónica correspondientes a los monómeros de dieno conjugado (1) y aromáticos de monovinilo (2). Contrariamente a la homopolimerización más rápida observada de los monómeros aromáticos de monovinilo con respecto a los monómeros de dieno conjugado, en la fase inicial de copolimerización, el monómero de dieno conjugado menos reactivo se incorpora preferiblemente en la cadena copolimérica hasta que está a punto de agotarse, formando un bloque B cónico, rico en dieno con cambio gradual en la composición y, después, en la fase final, la mayor parte del monómero aromático de monovinilo forma un bloque de poliestireno terminal A.

60

B-(B/A)-A

Además, durante la copolimerización en disolventes de hidrocarburos y en ausencia de aditivos polares, se produce una fase intermedia distinta que forma una interfaz pequeña, abrupta y escarpada - [B/A] - con cambio repentino en la composición, que actúa como una transición dentro de la cadena de copolímero entre dos bloques grandes A y B. Las viscosidades de fusión inferiores de los copolímeros dibloque cónicos con respecto a copolímeros dibloque puros, con la misma composición y peso molecular, se atribuyen a la presencia de esta pequeña interfaz, lo que debilita la repulsión entre cadenas y dentro de la cadena y mejora la mezcla entre los bloques disímiles adyacentes. Debido a que la copolimerización iniciada por alquil-litio de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo en las condiciones anteriores se comporta estadísticamente con una tendencia a la colocación aleatoria de las unidades monoméricas (es decir, $r_1 r_2 \sim 0,5$), debido principalmente a la gran diferencia en las relaciones de reactividad de los monómeros, tanto el bloque B como la interfaz - [B/A] - tienen una deriva de la composición a lo largo de la cadena de copolímero que depende directamente de la concentración de monómero relativa instantánea. Por lo tanto, la relativamente pequeña concentración inicial de monómero aromático de monovinilo se incorpora en el bloque B cónico rico en dieno casi al azar y predominantemente como unidades aromáticas aisladas. Por el contrario, la concentración intermedia relativamente grande del monómero aromático de monovinilo se incorpora en la pequeña, abrupta y escarpada interfaz - [B/A]-estadística y predominantemente como secuencias aromáticas largas que deben convertirse rápidamente en segmentos ricos en aromáticos con unidades de dieno aisladas residuales.

La copolimerización de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo con alquil-litio en ausencia de aditivos polares da lugar típicamente a copolímeros de dos bloques cónicos con configuración de bajo contenido de vinilo (microestructura de 1,2-dieno). Los aditivos polares actúan simultáneamente como agentes de aleatorización y modificadores de la microestructura durante la copolimerización de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo con iniciadores de alquil-litio. Las diferencias relativamente grandes entre las relaciones de reactividad de monómeros disminuyen con el aumento de la concentración de aditivo polar, que cambia gradualmente el comportamiento de la copolimerización de estadística a aleatoria, y transforman la distribución de la longitud de secuencia de los monómeros de dibloque cónica a dibloque aleatoria y después a una estructura de copolímero completamente aleatoria. Este efecto de aleatorización va acompañado típicamente por un efecto de modificación correspondiente que aumenta el contenido de la configuración de vinilo. Aunque ambos efectos son directamente dependientes de la concentración de aditivo polar, y además, el efecto de modificación depende inversamente de la temperatura de polimerización, la medida y el comportamiento específico de cada efecto depende particularmente del tipo aditivo polar y las propiedades específicas. Es posible combinar aditivos polares para superar algunas desventajas y obtener efectos sinérgicos o diferenciados deseados en la distribución de longitud de la secuencia de monómero y/o la microestructura de 1,2-dieno.

Mediante el control de la orden de adición de monómeros, la secuencia de polimerización, la velocidad de alimentación y la composición de suministro; la combinación, el tipo, la concentración, el orden de adición y la velocidad de suministro de los aditivos polares; el comportamiento y las condiciones de temperatura de polimerización; y el tamaño y peso molecular de los bloques relativo, el diseño de los nuevos copolímeros tribloque cónicos se puede adaptar para incluir las características y las funciones de acuerdo con la presente invención, es decir, la distribución controlada de vinilo (configuración de microestructura de 1,2-dieno); el bloque medio ampliado con la composición intermedia y la microestructura; aumento de la compatibilidad entre sus bloques adyacentes; y las características de procesamiento maximizadas. Estas características de diseño son cualidades adecuadas para lograr el rendimiento general de la aplicación deseado en mezclas con una amplia diversidad de materiales y otros sustratos, incluyendo asfalto, ingredientes adhesivos y selladores, caucho y plástico. El rendimiento general de la aplicación deseada es un equilibrio entre las características de procesamiento maximizadas, tales como viscosidad de fusión, dispersabilidad, compatibilidad, miscibilidad y/o características de adhesión, y buenas propiedades elastoméricas y termoplásticas. Las aplicaciones particulares para las que los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención son adecuados incluyen reforzadores de asfalto, modificadores y estabilizadores de la morfología. Otras aplicaciones adecuadas incluyen el uso como compatibilizadores, modificadores de viscosidad, modificadores de flujo, auxiliares de procesamiento, agentes de control reológico, y modificadores de impacto para plásticos y mezclas de plásticos y aleaciones, y materiales compuestos. Los copolímeros tribloque cónicos también pueden estar diseñados con características adaptadas para proporcionar adhesivos altamente procesables con una adhesión óptima a sustratos polares, útiles en aplicaciones típicas de selladores y adhesivos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para elaborar un copolímero tribloque cónico, en el que dicho proceso comprende añadir un disolvente, un modificador polar y monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a un reactor para formar una mezcla de reacción inicial, en el que la cantidad del modificador polar en la mezcla de reacción inicial es de menos del 10 % en peso; añadir un compuesto iniciador de organolitio al reactor y polimerizar aniónicamente los monómeros para formar un primer bloque final, en el que el monómero de dieno conjugado en el primer bloque varía entre el 70 y el 90 % en peso;

- añadir más cantidad de monómero de dieno conjugado y/o más cantidad de monómero aromático de monovinilo al reactor y polimerizar para formar un segundo bloque,
 en el que el monómero de dieno conjugado en el segundo bloque varía entre el 40 y el 70 % en peso;
 y formar un tercer bloque, que es otro bloque final, formando de esta manera el copolímero tribloque cónico,
 5 en el que el tercer bloque es un homopolímero del monómero aromático de monovinilo,
 en el que el segundo bloque se une directamente al primer y tercer bloques,
 en el que el primer bloque comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico,
 en el que el segundo bloque comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico,
 en el que el tercer bloque comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico,
 10 en el que el disolvente, el modificador polar, el monómero de dieno conjugado y los monómeros aromáticos de monovinilo comprenden una mezcla de reacción total,
 en el que el modificador polar es menos del 5 % en peso de la mezcla de reacción total,
 en el que el peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico está entre 75.000 y 250.000,
 en el que el peso molecular medio máximo del primer bloque está entre 40.000 y 80.000, y en el que el peso
 15 molecular medio en número del tercer bloque está entre 5.000 y 40.000.

En ciertas realizaciones de este aspecto, la temperatura en el reactor se mantiene por debajo de 130 °C, o entre 40 y 110 °C, o entre 50 y 100 °C. típicamente, la temperatura se mantiene enfriando el reactor.

- 20 En algunas realizaciones, la viscosidad de Mooney del copolímero tribloque cónico obtenida por dicho proceso es entre 25 y 60.

El proceso para elaborar un copolímero tribloque cónico como se describe en el presente documento, produce típicamente un copolímero en el que el contenido de 1,2-adición de vinilo del primer bloque es entre el 15 y el 45 %.

- 25 En general, cada bloque B es un bloque de copolímero conjugado rico en dieno de al menos un monómero de dieno conjugado y al menos un monómero aromático de monovinilo. El bloque B rico en dieno se polimeriza en presencia de una cantidad adecuada de un aditivo polar o combinación de aditivos polares. El bloque B rico en dieno es una estructura de copolímero completamente aleatoria con una composición uniforme y una distribución controlada de vinilo a lo largo de la cadena de copolímero. En algunas realizaciones, la composición uniforme del bloque B rico en dieno se caracteriza por tener un contenido de monómero aromático de monovinilo de al menos el 10 por ciento en peso basado en la cantidad total de monómero aromático de monovinilo en el copolímero tribloque cónico. La distribución controlada de vinilo se manipula mediante el control del perfil de temperatura de polimerización. Se permite que esta etapa de polimerización proceda en modo isotérmico durante un tiempo de residencia pre-establecido o de modo cuasi-adiabático hasta una temperatura pico. El modo isotérmico puede usarse para manipular una distribución de vinilo que es uniforme a lo largo de la cadena de copolímero y para lograr un contenido de vinilo que se maximiza con respecto a la cantidad añadida del aditivo polar y la temperatura fijada para la mezcla de polimerización. El modo cuasi-adiabático puede usarse para manipular un gradiente de distribución de vinilo a lo largo de la cadena de copolímero. El gradiente de distribución de vinilo no sólo depende del perfil de temperatura controlada, sino también de la temperatura inicial y final de la mezcla de polimerización. El copolímero de bloque B rico en dieno se manipula para adaptar una composición uniforme y una distribución de vinilo controlada que contribuye a maximizar las características de procesamiento mediante el aumento de flujo y la reducción de viscosidad por fusión, y para optimizar la compatibilidad con materiales, ingredientes y/o sustratos utilizados en las aplicaciones deseadas.

- 45 En algunas realizaciones de la presente invención, cada bloque $-[B/A]-$ es un bloque de copolímero rico en aromáticos de monovinilo estadísticamente distribuido de al menos un monómero de dieno conjugado y al menos un monómero aromático de monovinilo, donde estadísticamente distribuido significa la distribución secuencial de las unidades monoméricas que obedece a leyes estadísticas conocidas. El bloque medio ampliado $-[B/A]-$ con composición intermedia y microestructura es una estructura de copolímero cónico con cambio gradual en la composición o una estructura de un copolímero completamente aleatoria con composición uniforme, que depende principalmente de la cantidad del aditivo polar adecuado añadido a la mezcla de polimerización. Como alternativa, o de forma concomitante, el bloque medio cónico se puede preparar mediante la adición del monómero de dieno conjugado a una velocidad de alimentación controlada a la mezcla de polimerización, mientras que el monómero aromático de monovinilo está siendo polimerizado. Se permite que esta etapa de polimerización proceda en modo isotérmico durante un tiempo de residencia pre-establecido o de modo cuasi-adiabático hasta una temperatura pico. El bloque medio $-[B/A]-$ se amplía con respecto a la pequeña interfaz $-[B/A]-$ típica de copolimerización en ausencia de aditivos polares. El bloque medio ampliado $-[B/A]-$ es manipulado para adaptar su tamaño relativo con respecto a los bloques adyacentes A y B para contribuir a minimizar la repulsión, maximizar la compatibilidad y promover la mezcla interfacial. Cada bloque medio $-[B/A]-$ se caracteriza por tener un peso molecular medio en número de al menos el 5 por ciento en base al peso molecular medio en número total del copolímero tribloque cónico $B-[A/B]-$. El
 50
 55
 60 bloque medio ampliado $-[B/A]-$ es manipulado para convertirse en un bloque de composición intermedia rico en

aromáticos y microestructura relativa a los bloques adyacentes A y B, para no sólo contribuir a mejorar el mezclado interfacial, sino también a mejorar la resistencia a la fractura. En algunas realizaciones, cada bloque medio -[B/A]- se caracteriza por tener un contenido de monómero aromático de monovinilo de al menos el 5 por ciento en peso basado en la cantidad total de monómero aromático de monovinilo en el copolímero tribloque cónico. Un bloque 5 medio óptimo -[B/A] es el que ofrece el mejor equilibrio entre las características de procesamiento y las propiedades de rendimiento de aplicaciones. Los expertos en la técnica entienden las diferencias entre las características, propiedades y aplicabilidad que tienen estos diferentes tipos de copolímeros tribloque cónicos novedosos.

En general, cada bloque A es un bloque de polímero de al menos un monómero aromático de monovinilo. Cada 10 bloque A se manipula para adaptar su tamaño relativo con respecto al bloque medio -[B/A]- y el bloque B para contribuir a lograr las propiedades de rendimiento de aplicaciones.

Los copolímeros tribloque cónicos novedosos para su uso en la presente invención tienen típicamente un peso molecular medio en número de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 350.000 g/mol. Esto incluye 15 copolímeros tribloque cónicos que tienen preferiblemente un peso molecular medio en número de aproximadamente 50.000 a 300.000 g/mol, y más preferiblemente un peso molecular medio en número de aproximadamente 50.000 a 250.000 g/mol. A lo largo de esta divulgación, los pesos moleculares mencionados se miden usando cromatografía de permeación en gel en ASTM D 3536 con estándares de poliestireno lineal. La composición del monómero aromático de vinilo en el copolímero tribloque cónico total varía preferiblemente de aproximadamente el 10 a 20 20 aproximadamente el 85 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 70 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 20 al 60 por ciento en peso. El contenido de la configuración de vinilo de los copolímeros tribloque cónicos novedosos, en base a la cantidad total de monómero de dieno conjugado en el copolímero tribloque cónico, puede variar preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 25 15 a aproximadamente el 75 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 20 a 60 por ciento en peso. La invención no se limita a los copolímeros tribloque cónicos que están dentro de los intervalos preferidos de peso molecular, composición y configuración de vinilo.

Los ejemplos de copolímeros tribloque cónicos que pueden prepararse a partir de monómeros aniónicamente 30 polimerizables incluyen, pero sin limitación, elastómeros y elastómeros termoplásticos hechos a partir de copolímeros de bloque de estireno (S), butadieno (B), y/o isopreno (I) de tamaño y número de bloques variables. Los ejemplos de dichos elastómeros y elastómeros termoplásticos incluyen copolímeros tribloque cónicos de S-(rico en S/B)-(rico en B/S)-S, S-(rico en S/I)-(rico en I/S)-S, S-(rico en B/S)-(rico en S/B)-(rico en B/S)-S, S-(rico en I/S)-(rico en S/I)-(rico en I/S)-S, [S-(rico en B/S)-(rico en S/B)]_n-X, [S-(rico en I/S)-(rico en S/I)]_n-X, X-[S-(rico en B/S)-(rico en S/B)]_n, X-[S-(rico en I/S)-(rico en S/I)]_n (donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional, y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30), así como sus homólogos hidrogenados, selectivamente hidrogenados y parcialmente hidrogenados. 35

Los copolímeros tribloque cónicos novedosos pueden ser mezclas de polímeros obtenidos por acoplamiento parcial 40 y/o por la iniciación parcial, o polímeros ramificados y radiales obtenidos por acoplamiento total y/o total de iniciación con un iniciador multifuncional. Las mezclas de copolímeros tribloque cónicos pueden ser preparadas *in situ* mediante la adición de una cantidad adecuada de un agente de acoplamiento en el extremo de polimerización de los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención B-[B/A]-A. El acoplamiento parcial se consigue mediante el control de la relación estequiométrica del agente de acoplamiento con respecto al polímero vivo. Las mezclas de 45 copolímeros tribloque cónicos también pueden ser preparadas *in situ* mediante el uso de un iniciador multifuncional adecuado combinado con el iniciador monofuncional típico, tal como un alquil-litio, para iniciar la polimerización de los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención B-[B/A]-A. La iniciación parcial se consigue mediante el control de la relación estequiométrica de iniciador multifuncional con respecto al iniciador monofuncional. Los copolímeros tribloque cónicos novedosos para su uso en la presente invención pueden tener de 2 a 30 cadenas de 50 polímeros aniónicamente polimerizadas por molécula de iniciador o agente de acoplamiento. Estos copolímeros tribloque cónicos ramificados y radiales pueden tener un peso molecular medio en número de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol. Esto incluye copolímeros tribloque cónicos que tienen preferiblemente un peso molecular medio en número de aproximadamente 50.000 a 600.000 g/mol. En algunas realizaciones de los copolímeros tribloque cónicos novedosos, la composición de monómero aromático de vinilo varía preferiblemente de 55 aproximadamente el 10 a aproximadamente el 85 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 70 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 20 al 60 por ciento en peso. El contenido de la configuración de vinilo de los copolímeros tribloque cónicos novedosos, en base a la cantidad total de monómero de dieno conjugado en el copolímero tribloque cónico, puede variar preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 60 15 a aproximadamente el 75 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 20 al 60 por ciento en peso. La invención no se limita a los copolímeros tribloque cónicos que están dentro de los intervalos preferidos de peso molecular, composición y configuración de vinilo.

Los polímeros polimerizados aniónicamente se pueden hacer por cualquier método adecuado conocido en la técnica, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.281.383, y 3.753.936. En estos métodos los polímeros polimerizados aniónicamente se realizan poniendo en contacto monómeros aniónicamente polimerizables con un compuesto de organolitio como iniciador. La clase preferida de estos compuestos puede ser representada por la fórmula RLi en la que R es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, aunque se pueden utilizar iniciadores de mayor peso molecular. Muchos iniciadores de polimerización aniónicos se conocen bien y están disponibles en el mercado. Los compuestos de organolitio monofuncionales, tales como butil-litio, son ejemplos de iniciadores comúnmente usados. Los ejemplos específicos de estos iniciadores incluyen compuestos de metil-litio, etil-litio, terc-butil-litio, sec-butil-litio, n-butil-litio, n-decil-litio, isopropil-litio, eicosil-litio, ciclo-alkil-litio, tales como ciclohexilo, y compuestos de aril-litio, tales como fenil-litio, naftil-litio, p-toluil-litio, 1,1-difenilhexil-litio, y similares. También pueden usarse compuestos de organolitio monofuncionales sustituidos con grupos funcionales polares protegidos como iniciadores para la polimerización aniónica.

La cantidad de iniciador varía dependiendo del peso molecular deseado del polímero aniónicamente polimerizado. Se pueden obtener pesos moleculares promedio en número entre aproximadamente 20.000 y 350.000 mediante la adición de aproximadamente 0,28 a 5,0 milimoles del iniciador RLi por mol de monómeros corregidos por el factor $100/(PM \text{ de monómero})$.

Los iniciadores de organolitio multifuncionales también pueden ser utilizados como iniciadores para preparar copolímeros tribloque cónicos ramificados y radiales con un rango de funcionalidad deseada de 2 a aproximadamente 30 cadenas de polímeros aniónicamente polimerizados por molécula de iniciador. Los iniciadores de organolitio multifuncionales se preparan fácilmente por reacción de adición directa de una cantidad estequiométrica de un compuesto de organolitio monofuncional a un compuesto de polivinilo tal como 1,3-diisopropenil benceno, 1,3,5-triisopropenil benceno, 1,3-bis (1-feniletetil) benceno, 1,3,5-tris-(1-feniletetil) benceno, 1,3-divinilbenceno, 1,3,5-trivinilbenceno, y similares. Los compuestos de polivinilo oligoméricos se pueden usar para preparar iniciadores de organolitio multifuncionales con alta funcionalidad. Los compuestos de organolitio monofuncionales, tales como butil-litio, son ejemplos de iniciadores utilizados para la reacción de adición anterior. Los ejemplos específicos de estos iniciadores usados comúnmente incluyen terc-butil-litio, sec-butil-litio, y n-butil-litio. Pueden usarse compuestos de organolitio monofuncionales sustituidos con grupos funcionales polares protegidos para preparar iniciadores de organolitio multifuncionales. Los compuestos de organolitio multifuncionales pueden combinarse entre ellos y/o con compuestos de organolitio monofuncionales para iniciar la polimerización aniónica parcialmente con el compuesto de organolitio multifuncional. La iniciación parcial se consigue mediante el control de la relación estequiométrica de iniciador multifuncional con respecto al iniciador monofuncional.

La polimerización aniónica se realiza típicamente en disolventes hidrocarbonados inertes a temperaturas relativamente bajas al vacío o en una atmósfera inerte con reactivos altamente purificados con el fin de evitar la terminación prematura de la reacción de polimerización. Las reacciones de polimerización aniónicas pueden tener lugar en una diversidad de disolventes orgánicos. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, benceno, naftaleno, tolueno, xileno, éter metílico, metil etil éter, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetona, metil-etil-cetona, y mezclas de los mismos. El ciclohexano, en particular, es muy adecuado para su uso como disolvente en polimerizaciones aniónicas.

La polimerización aniónica se realiza normalmente a temperaturas en el intervalo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Normalmente, se usa del 50 al 90 % en peso de un disolvente de reacción para controlar la viscosidad dentro de la zona de reacción, preferiblemente del 70 al 85 %. Los tiempos de residencia típicos para la polimerización aniónica varían dependiendo de la temperatura de reacción y el nivel de iniciador entre 0,1 y 5 horas, preferiblemente de 0,2 a 2 horas.

Los aditivos polares que se conocen en la técnica y que pueden usarse para preparar los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención son bases de Lewis tales como éteres y aminas terciarias, y alcóxidos de metales alcalinos del Grupo Ia y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de estos aditivos polares de éter adecuados incluyen, alquilo monofuncional, multifuncional y oligomérico y éteres cíclicos tales como dimetil éter, éter dietílico, metil etil éter, etil propil éter, di-n-propil éter, óxido de tetrametileno (tetrahidrofurano), 1,2 -dimetoxietano, bis-tetrahidrofurano, combinaciones de los mismos y similares. Los ejemplos específicos de estos aditivos polares de amina terciaria adecuados incluyen, alquilo monofuncional, multifuncional y oligómero y aminas terciarias cíclicas tales como dimetiletil amina, trimetil amina, trietil amina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina (TMEDA), N,N,N',N"-pentametil dietil triamina, y combinaciones de los mismos, y similares. Los ejemplos específicos de estos alcóxidos de metales alcalinos del Grupo Ia adecuados (sales de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio) incluyen alcóxidos de alquilo monofuncional, multifuncional y oligomérico y de metales cíclicos tales como terc-butóxido sódico, terc-amilato de sodio, mentolato de sodio, terc-butóxido potásico, terc-amilato potásico, mentolato de potasio,

combinaciones de los mismos, y similares.

La cantidad del aditivo polar adecuado está en el intervalo del 0,0005 al 50 por ciento en peso de la mezcla de reacción total y está preferiblemente en el intervalo del 0,0005 al 5,0 por ciento en peso de la mezcla total de reacción. Un intervalo más preferido es de aproximadamente el 0,0005 a aproximadamente el 2,0 % en peso de la mezcla de reacción total para cada componente. Una combinación más preferida es una que combina una base de Lewis (TMEDA o THF) con un alcóxido de metal alcalino (por ejemplo, sodio, potasio) para primer bloque alto en vinilo y el bloque medio aleatorio. Una combinación más preferida es una que combina dos bases de Lewis (es decir, un éter y una amina terciaria) con vinilo medio con una mejor aleatorización de primer bloque. Una combinación preferida es una que combina dos alcóxidos de metales alcalinos (por ejemplo, litio y sodio, litio y potasio) con bajo contenido en vinilo con una excelente aleatorización del primer bloque. Las concentraciones preferidas de aditivo polar o combinación de aditivos polares dependen del tipo de aditivo o aditivos polares, y la distribución de longitud de secuencia de monómero deseada, la microestructura y las propiedades del copolímero tribloque cónico. Las propiedades deseadas, a su vez, dependerán de la aplicación prevista del copolímero tribloque cónico.

Los dienos conjugados adecuados para su uso en la construcción de los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, metilpentadieno, fenilbutadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-ciclohexadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y combinaciones de los mismos.

Los monómeros aromáticos de monovinilo adecuados para su uso en la construcción de los nuevos copolímeros tribloque cónicos de la presente invención incluyen, pero sin limitación, estireno y derivados de estireno tales como 3-metil-estireno, α -metil-estireno, p-metil-estireno, α ,4-dimetilestireno, t-butil-estireno, o-cloroestireno, 2-butenil-naftaleno, 4-t-butoxiestireno, 3-isopropenil-bifenilo, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina e isopropenil-naftaleno, 4-n-propilestireno, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones de los métodos aquí proporcionados, los copolímeros tribloque cónicos novedosos experimentan un acoplamiento total o parcial para preparar copolímeros tribloque cónicos ramificados y radiales. Acoplamiento parcial significa que una parte de los extremos de la cadena del polímero aniónicamente polimerizado vivo total experimenta un acoplamiento con agentes de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento deseablemente acoplan entre 2 y 30 cadenas de polímeros aniónicamente polimerizados, aunque también pueden emplearse agentes de acoplamiento capaces de acoplar un mayor número de cadenas. Los agentes de acoplamiento adecuados para su uso en la etapa de acoplamiento total o parcial incluyen, pero sin limitación, haluros de estaño, haluros de silicio, compuestos de estaño funcionalizados, compuestos de silicio funcionalizados tal como un compuesto de silano y compuestos oligoméricos funcionalizados tales como los que se enumeran en la Patente de Estados Unidos n.º 7.517.934. La descripción completa de la Patente de Estados Unidos n.º 7.517.934 se incorpora en el presente documento por referencia. El tetracloruro de silicio y el tetracloruro de estaño son ejemplos específicos de agentes de acoplamiento adecuados, estando el tetracloruro de silicio particularmente bien adaptado para esta solicitud. El acoplamiento parcial se consigue mediante el control de la relación estequiométrica del agente de acoplamiento con respecto al polímero vivo. El acoplamiento parcial puede proporcionar una mezcla polimérica con las propiedades deseadas.

Pueden usarse compuestos organometálicos de diferentes metales de los Grupos IIa, IIb e IIIa, incluyendo magnesio, cinc y aluminio, como modificadores de la velocidad de polimerización cuando se mezclan con iniciadores de alquil-litio. Los ejemplos específicos de modificadores de la velocidad de polimerización adecuados son dibutilmagnesio, dietilcinc, trietilaluminio y combinaciones de los mismos. Los modificadores de la velocidad de polimerización se pueden utilizar para controlar el perfil de temperatura de polimerización. Los modificadores de la velocidad de polimerización contribuyen a controlar una etapa de polimerización, ya sea en el modo isotérmico para un tiempo de residencia pre-establecido o en el modo cuasi-adiabático hasta una temperatura pico.

En algunas realizaciones de los métodos aquí proporcionados, los copolímeros tribloque cónicos novedosos se polimerizan en procesos por lotes, por lotes-programados y/o semi-discontinuos. El método para preparar los copolímeros tribloque cónicos novedosos puede ser de una, dos o tres fases de polimerización.

El método de una fase se realiza por copolimerización de alquil-litio de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de monovinilo, que es un método con muy poca flexibilidad para manipular las características de los diferentes bloques del copolímero tribloque cónico. En particular, con el método de una fase no es factible controlar ampliamente los tamaños de bloque y las microestructuras de los copolímeros tribloque cónicos, y por lo tanto, no es posible lograr el equilibrio deseado entre las características de procesamiento y las propiedades de rendimiento.

El método de dos fases puede llevarse a cabo por adición por lotes, semi-discontinua o secuencial de monómeros

programados. Los copolímeros tribloque cónicos novedosos pueden ser obtenidos polimerizando en primer lugar el monómero aromático de monovinilo, y después añadiendo el monómero de dieno conjugado a la zona de reacción antes del consumo completo del monómero aromático de monovinilo. De esta manera, se forma un copolímero de bloque medio ampliado entre los bloques de monómero aromático de monovinilo y de dieno conjugado. También es posible polimerizar primero una cantidad inicial de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo, y después, añadir lentamente una cantidad adicional de monómero de dieno conjugado a la zona de reacción antes del consumo completo de la adición del monómero inicial para ampliar el copolímero de bloque medio entre los bloques de monómero aromático de monovinilo y de dieno conjugado. Los copolímeros tribloque cónicos novedosos también se pueden obtener al copolimerizar primero una adición inicial de monómero aromático de monovinilo y de dieno conjugado para formar un bloque rico en dieno conjugado seguido de un copolímero de bloque cónico medio ampliado, y después añadiendo una cantidad adicional de monómero aromático de monovinilo a la zona de reacción después del consumo completo de la adición del monómero inicial para formar el bloque de aromático de monovinilo terminal. También es posible copolimerizar en primer lugar una cantidad inicial de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar un bloque rico en dieno conjugado, y después, añadir una cantidad adicional de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a la zona de reacción después del consumo completo para formar un copolímero de bloque medio ampliado seguido del bloque aromático de monovinilo terminal. También es posible polimerizar primero el monómero aromático de monovinilo hasta el consumo completo y después, añadir monómero aromático de monovinilo seguido de una adición lenta de monómero de dieno conjugado.

20

El método de tres fases puede realizarse por la adición de lotes programados, semi-discontinua o secuencial de monómeros. Los copolímeros tribloque cónicos novedosos se pueden obtener polimerizando el primer lugar una cantidad inicial de monómero aromático de monovinilo para formar el bloque aromático de monovinilo, segundo añadir simultáneamente una cantidad de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a la zona de reacción después del consumo completo del monómero aromático de monovinilo inicial para formar un copolímero de bloque ampliado medio rico en aromáticos, y tercero añadir monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar un bloque rico en dieno conjugado. También es posible polimerizar en primer lugar una cantidad inicial de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar el bloque conjugado rico en dieno, segundo añadir simultáneamente una cantidad adicional de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a la zona de reacción después del consumo completo de la adición inicial para ampliar el bloque medio de copolímero rico en aromáticos, y tercero añadir monómero aromático de monovinilo para formar el bloque aromático de monovinilo terminal. Los copolímeros tribloque cónicos novedosos también se pueden obtener por polimerización en primer lugar de una inicial de monómero aromático de monovinilo para formar el bloque aromático de monovinilo, después, añadiendo simultáneamente una cantidad de monómero aromático de monovinilo y una adición lenta de monómero de dieno conjugado a la zona de reacción para formar un copolímero rico en aromáticos de bloque medio, y en tercer lugar, añadir monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar un bloque rico en dieno conjugado. También es posible polimerizar en primer lugar una cantidad inicial de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar el bloque rico en dieno conjugado, en segundo lugar añadir al mismo tiempo una cantidad adicional de monómero aromático de monovinilo y una adición lenta de monómero de dieno conjugado a la zona de reacción para ampliar el copolímero rico en aromáticos de bloque medio, y en tercer lugar, añadir monómero aromático de monovinilo para formar el bloque terminal de aromático de monovinilo.

En algunas realizaciones de los métodos de la presente invención, los copolímeros tribloque cónicos se pueden preparar de modo continuo y/o semi-continuo. La polimerización aniónica de los copolímeros tribloque cónicos puede tener lugar *in situ*, es decir, en una única zona de reacción, o puede tener lugar en varias zonas de reacción. El diseño de una única zona tiende a favorecer las reacciones más rápidas, mientras que el diseño de múltiples zonas puede ser preferible cuando se desean las reacciones de polimerización especialmente controladas. En algunas realizaciones, se puede emplear un aparato de reacción que tiene dos o más zonas de reacción (por ejemplo, cámaras de reacción). En estas realizaciones, la polimerización aniónica para formar el primer bloque de los copolímeros tribloque cónicos novedosos puede realizarse en una primera zona de reacción, la polimerización del bloque medio en una segunda zona de reacción, y la reacción del bloque terminal se puede realizar en una tercera zona de reacción.

Como reconocerá un experto en la técnica, la síntesis descrita de los copolímeros tribloque cónicos puede producirse en un entorno de reacción que comprende un proceso por lotes, semi-continuo o continuo operado a temperaturas, relaciones de disolventes y caudales de corriente necesarios para alcanzar el tiempo de residencia y las condiciones de estequiometría que se describen.

60 Aplicaciones

Como reconocerá un experto en la técnica, las características y propiedades óptimas de los copolímeros tribloque

cónicos dependerán de la aplicación prevista. A continuación se proporcionan varias aplicaciones ejemplares de los copolímeros tribloque cónicos. Estas aplicaciones se proporcionan sólo para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

5 Refuerzo de Asfalto:

La modificación de asfalto con elastómeros de alto peso molecular se usa típicamente para preparar los aglutinantes asfálticos modificados con un rendimiento mejorado sobre los aglutinantes asfálticos modificados. Las propiedades de rendimiento de los productos asfálticos que se mejoran con la adición de polímeros son: a) flexibilidad a bajas
10 temperaturas; b) resistencia al flujo y deformación a altas temperaturas, c) susceptibilidad a la temperatura; d) resistencia a la tracción, e) módulo de rigidez a altas temperaturas; f) adherencia de asfalto-agregado; g) resistencia a la abrasión superficial. Los productos asfálticos que se benefician de la modificación con polímeros son aglutinantes de pavimento, capas de sellado de pavimento, selladores de uniones de carreteras, membranas impermeabilizantes, revestimientos, masillas de tuberías, cintas de embalaje de tuberías, entre otros.

15 Puesto que los polímeros de alto peso molecular tienen la tendencia a ser inmiscibles con asfalto, la modificación de asfalto con elastómeros con base en aromático de monovinilo y monómeros de dieno conjugado se complica por la estabilidad de fase limitada, lo que resulta en la separación de asfalto-polímero que afecta negativamente las propiedades de rendimiento de los productos asfálticos. La estabilidad de fase ha sido típicamente mejorada por
20 cualquiera de reticulación de la mezcla de asfalto-polímero o mediante el aumento de la compatibilidad del polímero con el asfalto. Los polímeros de alto peso molecular también afectan negativamente a las características de procesamiento de los aglutinantes de asfalto modificado aumentando de manera significativa la viscosidad de fusión de las mezclas de asfalto-polímero. La modificación de la composición y/o estructura de polímero en la técnica anterior se ha utilizado para mejorar las características de procesamiento y reducir el coste de las mezclas de
25 asfalto-polímero, pero a menudo se modifican las propiedades de rendimiento de manera desfavorable.

Los inventores han descubierto que la adición de las composiciones de copolímero tribloque cónicos proporcionadas en el presente documento en el asfalto maximiza las características de procesamiento, sin disminuir las propiedades de rendimiento del asfalto modificado, en comparación con el asfalto modificado formulado con copolímeros de la
30 técnica anterior. Los copolímeros de bloques cónicos modificados de la presente invención proporcionan mezclas de asfalto con viscosidad de fusión más baja y alto flujo, aumento de la dispersabilidad y compatibilidad; estabilidad de mezcla más alta, y buenas propiedades elastoméricas y termoplásticas. También se ha descubierto que los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención se pueden utilizar como agentes compatibilizantes o de refuerzo. Los asfaltos que pueden beneficiarse de los agentes de compatibilización o de refuerzo proporcionados en
35 el presente documento son los comúnmente utilizados para la pavimentación de carreteras, tejados y aplicaciones de selladores. Las aplicaciones de pavimentación incluyen refuerzo de cementos/aglutinantes asfálticos utilizados para la fabricación de hormigón asfáltico para la construcción de carreteras, así como la modificación de los materiales para la rehabilitación, reparación y mantenimiento de caminos, incluyendo sellado superficial, resellado, resurgimiento y reciclaje. Las aplicaciones para tejados incluyen el refuerzo de las tejas del tejado, así como la
40 modificación de los materiales de impermeabilización, reparación y mantenimiento.

Los inventores también han descubierto que las emulsiones de asfalto previamente modificadas con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención mejoran la adherencia del asfalto a las partículas de agregado cuando se utilizan para la rehabilitación, reparación y mantenimiento de carreteras. También se ha descubierto que los agentes
45 compatibilizantes o de refuerzo proporcionados en el presente documento pueden encapsularse y mezclarse con los copolímeros de bloque disponibles en el mercado para mejorar la estabilidad de fase y las características de procesamiento de la mezcla de asfalto modificado.

En países como Estados Unidos, los asfaltos modificados son evaluados de acuerdo a las normas de la American
50 Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), que clasifica los asfaltos de acuerdo con el grado de rendimiento (PG). Las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) también se utilizan para la evaluación del asfalto. Entre las propiedades evaluadas en asfaltos modificados están las siguientes:

- 55 a) Punto de reblandecimiento de anillo y bola (RBSP), que se puede medir de acuerdo con ASTM D 36, que indica la temperatura a la que el asfalto se ablanda y se convierte en inadecuado para la presente aplicación. El punto o temperatura de ablandamiento se toman con un aparato de anillo y bola, también conocido como un aparato R&B.
- b) Penetración a 25 °C, que es un parámetro relacionado con la rigidez del asfalto modificado. La penetración puede medirse de acuerdo con ASTM D5 como la distancia en la que una aguja o cono
60 ponderado se hundirá en el asfalto durante un periodo de tiempo determinado.
- c) Viscosidad de Brookfield, que es una propiedad en relación con el flujo estacionario estable del asfalto. La viscosidad de Brookfield se puede medir de acuerdo con ASTM D4402.

d) La resiliencia es una propiedad que mide la elasticidad de un material de asfalto. La resiliencia puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D 113.

e) Factor de surcamiento: $G^*/\sin \delta$ a diversas temperaturas (en la que G^* es el módulo complejo y δ es el ángulo de fase) es útil para determinar el rendimiento del asfalto modificado a altas temperaturas. Este factor indica la resistencia de pavimento a la deformación permanente que puede ocurrir con el tiempo con repetidas cargas a alta temperatura, o cuando el pavimento es sometido a una carga mucho mayor que el máximo permitido en el diseño original. Por lo tanto, los valores del factor de surcamiento más altos a temperaturas elevadas indican que el asfalto puede soportar una mayor deformación que los materiales que tienen factores de surcamiento inferiores a la misma temperatura de prueba. El factor de surcamiento se puede medir de acuerdo con la AASHTO TP5.

f) Límite de temperatura superior. Al determinar el factor de surcamiento, es posible determinar el límite de temperatura superior de acuerdo con las normas AASHTO. El límite de temperatura superior se refiere a la temperatura máxima a la que el asfalto puede retener una rigidez adecuada para resistir el surcamiento.

g) Límite inferior de temperatura. Al determinar el factor de surcamiento, es posible determinar el límite inferior de temperatura de acuerdo con las normas AASHTO. El límite inferior de temperatura se refiere a la temperatura mínima a la que el asfalto puede mantener la flexibilidad suficiente para resistir el agrietamiento térmico.

h) La separación de fases es un factor crítico en la modificación de asfalto con elastómeros, debido a los problemas mencionados anteriormente. El índice de separación de fases se mide como la diferencia porcentual entre el T_{RBSP} medido en las superficies superior e inferior de una sonda cilíndrica, hecha en el interior de un tubo sellado que contiene el asfalto formulado y madurado a 163 °C durante 48 horas en una posición vertical sin agitación, y congelado a 30 °C. El porcentaje de diferencia en T_{RBSP} proporciona una medida de compatibilidad entre la fase rica en asfalto y la fase rica en polímero en una mezcla de asfalto/polímero

Dos aplicaciones específicas para las que pueden utilizarse los asfaltos reforzados son las aplicaciones de pavimentación de carreteras y aplicaciones de revestimientos impermeabilizantes. En algunos casos, cuando se utiliza el asfalto reforzado en una aplicación de pavimentación de carreteras, de 1 a 10 partes del copolímero tribloque cónico de la presente invención, preferiblemente de 2 a 5 partes, pueden ser mezcladas con 99 a 90 partes, preferiblemente 98 a 95 partes, de un asfalto para mejorar las características de rendimiento de los mismos. En algunos casos, cuando se utiliza el asfalto reforzado en una aplicación de revestimiento impermeabilizante, pueden mezclarse de 5 a 20 partes del copolímero tribloque cónico de la presente invención, preferiblemente de 8 a 16 partes, con 95 a 80 partes, preferiblemente de 92 a 84 partes, de un asfalto para mejorar las características de rendimiento de los mismos. Los asfaltos adecuados para su uso con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención incluyen, pero sin limitación, asfaltos AC-20 y Redaspol 90, u otro asfalto ampliamente utilizado en la pavimentación de carreteras y aplicaciones de techado, tales como asfaltos de roca natural, asfaltos de lago, asfaltos de petróleo, asfaltos de aire soplado, asfaltos agrietados, y asfaltos residuales.

En ciertas realizaciones de la invención, la viscosidad mucho más baja (hasta el 35 %) de las formulaciones de asfalto AC-20 preparadas con los copolímeros tribloque cónicos proporcionados en el presente documento, además de contribuir a mejorar la dispersión en el asfalto, también facilita el procesamiento, manejo y aplicación de las mezclas de asfalto modificado mediante la mejora de la capacidad de bombeo y/o la disminución de la energía requerida para aplicarlo. Además, los asfaltos modificados con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención formulados con diferentes contenidos de azufre, demuestran sorprendentemente una mejora en la compatibilidad por la disminución en una cantidad de 25 % del agente de vulcanización necesario para estabilizar las diferentes fases en la mezcla sin disminuir las propiedades de rendimiento. Esto también se traduce en una importante reducción de costes y un proceso más respetuoso con el medio ambiente. Las viscosidades del asfalto Redaspol 90 modificado con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención a diferentes concentraciones son un poco más altas que los del asfalto respectivo modificado con un control adecuado. Aunque las viscosidades están en el extremo inferior del rango de viscosidad de uso común en la industria del asfalto, las viscosidades más elevadas se atribuyen a la mayor compatibilidad con este asfalto en particular, lo que se traduce en una mejora significativa de T_{RBSP} . La temperatura del punto de ablandamiento mucho más alta del asfalto modificado con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención debe proporcionar una resistencia al flujo mucho mejor y la deformación a altas temperaturas. Sorprendentemente, el asfalto modificado con los copolímeros tribloque cónicos de la presente invención y formulado con un menor contenido de polímero (hasta el 25 %), proporciona propiedades de rendimiento similares (T_{RBSP}) y una viscosidad más baja que el asfalto modificado, con un control adecuado. Esto también significa una importante reducción de costes y un proceso de ahorro de energía.

En ciertas modalidades de la invención, los copolímeros tribloque cónicos proporcionados en el presente documento pueden conferir a las composiciones de asfalto una o más de las siguientes propiedades: a) temperatura máxima de aplicación de aproximadamente 50 a 100 °C, medida como la temperatura a la que el Factor de Surcamiento o Rigidez Dinámica de Corte ($G^*/\sin \delta$) toma un valor de 1,0 KPa (medido según AASHTO TP5); b) T_{RBSP} (medido

según la norma ASTM D36) de aproximadamente 40 a 90 °C; c) penetración de asfalto a 25 °C (según la norma ASTM D5) de aproximadamente 30 a 75 dmm para aplicaciones de pavimentación de carreteras o de aproximadamente 50 a 100 para aplicaciones de revestimiento impermeabilizante; d) estabilidad de la morfología o índice de separación de fases de no más de aproximadamente el 5% y deseablemente no más de 5 aproximadamente el 2% para aplicaciones de pavimentación de carreteras y no más de aproximadamente el 25% y, deseablemente, no más de aproximadamente el 10% para aplicaciones de revestimiento impermeabilizante; y e) viscosidad dinámica a 135 °C de aproximadamente 500 a 3000 cP y, deseablemente, de 1000 a 2000 cP para aplicaciones de pavimentación de carreteras, o a 160 °C de aproximadamente 1000 a 6000 cP y deseablemente de 1500 a 4000 cP (según la norma ASTM D4402). En comparación con las composiciones de asfalto hechas con un control adecuado, las propiedades mencionadas anteriormente pueden representar una mejora de aproximadamente el 5 al 25% en la viscosidad dinámica para aplicaciones de pavimentación de carreteras o una mejora de aproximadamente del 15 al 35% para aplicaciones de revestimiento impermeabilizante.

Adhesivos, selladores y revestimientos:

Los elastómeros de alto peso molecular se formulan típicamente en mezclas útiles como adhesivos, selladores y revestimientos para proporcionar resistencia a la cohesión y el equilibrio adecuado para cada aplicación entre las propiedades adhesivas y cohesivas. Los elastómeros basados en monómeros aromáticos de monovinilo y de dieno conjugados se utilizan ampliamente como adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de pulverización y de contacto, paneles y masillas de construcción, selladores y revestimientos. Los elastómeros con contenido de isopreno se prefieren para adhesivos termocontraíbles sensibles a la presión, ya que pueden ser adheridos fácilmente a bajo coste. Se prefieren en general los elastómeros que contienen butadieno para adhesivos de construcción o laminación, ya que pueden proporcionar rigidez y resistencia cohesiva. Se prefieren las versiones hidrogenadas de estos elastómeros para selladores debido a su mayor resistencia a la intemperie. Las propiedades de rendimiento que se requieren para la formulación exitosa de los adhesivos, selladores y productos de revestimientos con elastómeros son los siguientes: a) resina taquificante compatible con elastómero; b) morfología de fase elastomérica continua para la fuerza cohesiva y la resistencia a la cizalladura, c) módulo de elastómero blando y bajo para el desarrollo de pegajosidad y disipación de energía; d) resina taquificante adecuada que eleva la temperatura de transición vítrea (Tg) de la fase de caucho del elastómero para aumentar la disipación de energía de deformación.

Los polímeros de alto peso molecular de la técnica anterior afectan negativamente las características de procesamiento de los adhesivos, selladores y formulaciones de revestimientos al aumentar significativamente la viscosidad de fusión y en solución de estas mezclas. La modificación de la composición y/o estructura de polímero en la técnica anterior se ha utilizado para mejorar las características de procesamiento y para reducir el coste de las formulaciones para aplicaciones de adhesivos, selladores y revestimientos, pero a menudo se modifican las propiedades de rendimiento de manera desfavorable. Entre las aplicaciones comerciales deseadas, algunos de los copolímeros tribloque cónicos novedosos proporcionados en el presente documento son muy adecuados para su uso como adhesivos, selladores y revestimientos, incluyendo adhesivos sensibles a la presión, adhesivos sensibles sin presión, adhesivos de fusión en caliente, y masillas, selladores y revestimientos de fusión en caliente y basados en disolventes. El desarrollo de viscosidad de baja fusión y viscosidad de baja solución es particularmente importante para los adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de fusión en caliente y los adhesivos basados en solventes. Los inventores han descubierto que la adición de los copolímeros tribloque cónicos novedosos proporciona características de procesamiento sobresalientes a formulaciones sin afectar significativamente a las propiedades de rendimiento deseadas de los adhesivos, selladores y productos de revestimientos. También se ha descubierto que los agentes compatibilizantes o de refuerzo proporcionados en el presente documento pueden ser encapsulados y mezclados con copolímeros de bloque disponibles en el mercado para mejorar la estabilidad de fase y las características de procesamiento de las mezclas adhesivas.

En algunas de dichas aplicaciones, se mezclan aproximadamente de 10 a 40, deseablemente de 15 a 30, y más deseablemente de 18 a 25, partes en peso de los copolímeros tribloque cónicos novedosos, o sus mezclas con copolímeros de bloque disponibles en el mercado, con otros componentes/aditivos de la formulación de adhesivo convencional, tales como resinas taquificantes; plastificantes; agentes de acoplamiento; agentes de reticulación; fotoiniciadores; cargas; auxiliares de procesamiento; estabilizantes y antioxidantes para dotar a dichas composiciones de mejores propiedades en comparación con los adhesivos formulados con los elastómeros de la técnica anterior como controles adecuados. Los ejemplos de taquificantes adecuados incluyen resinas con puntos de ablandamiento altos y bajos que son compatibles con el polímero. Estas incluyen resinas hidrogenadas, ésteres de colofonia, resinas de politerpeno, resinas fenólicas de terpeno, resinas de indeno-cumarona y resinas de hidrocarburos alifáticos. En algunas realizaciones ilustrativas, la cantidad de resinas taquificantes en la composición varía de aproximadamente el 40 al 65% en peso. Los plastificantes, generalmente conocidos como aceites de extensión, incluyen aceites minerales, aceites parafínicos, y aceites nafténicos. En algunas realizaciones ilustrativas, la cantidad de plastificante en la composición varía de aproximadamente el 15 al 35% en peso. Los antioxidantes

pueden utilizarse para inhibir los procesos de oxidación térmica y por UV, y se añaden típicamente a la composición adhesiva en cantidades de aproximadamente el 0,05 al 3 % en peso. Los ejemplos de antioxidantes incluyen compuestos de fenol, fosfitos, aminas, y compuestos tio. Algunos ejemplos de componentes/aditivos adhesivos disponibles en el mercado se enumeran en la Tabla A que se indica a continuación.

5

TABLA A
Componentes/Aditivos adhesivos disponibles en el mercado
RESINAS

Ésteres de colofonia:	Terpenos estirenados:	Resinas de politerpeno:	Fenólicos de terpeno:
Sylvalite RE100L ^a	Sylvares ZT5100 ^a	Sylvares TR1100 ^a	Sylvares TP2040 ^a
Sylvalite RE115 ^a	Sylvares ZT105LT ^a	Sylvares TR7115 ^a	Sylvares TP115 ^a
Sylvalite RE85L ^a	Sylvares ZT115LT ^a		
Foral 85 ^b			
Foral 105 ^b			
Pentalyn H ^b			
Permalyn 3100 ^b			
Resinas de hidrocarburo alifático:	Resinas de hidrocarburo hidrogenado:		
Piccotac 1100 ^b	Eastotac H100 ^b		
Piccotac 115 ^b	Eastotac H130 ^b		
Wingtack 95 ^a			
PLASTIFICANTES			
Nafténicos	Parafínicos		
Shellflex 371 ^c	Shellflex 210 ^c		
Shellflex 3271 ^c	Shellflex 270 ^c		
RPO-104C ^e	Shellflex 330 ^c		
	Primol 352 ^d		
	RPO-138 ^e		
	P.OIL 50 ^e		
ANTIOXIDANTES	Fosfito	Tio	Mezclas
Fenólicos	Alkanox TNPP ^g	Lowinox DSTDP ^g	Ultranox 877A ^h
Irganox 1010 ^f	Alkanox 240 ^g		
Irganox 1076 ^f	Ultranox 626 ^h		
Irganox 565 ^f	Weston 618F ^h		
Irganox 1520 ^f			
Irganox 1098 ^f			
Anox 20 ^g			
Ultranox 276 ^h			

Disponibles en: a: Arizona Chemical; b: Eastman/Hercules; c: Shell; d: Esso, ExxonMobil; e: IPISA. Ingeniería y Procesos Industriales, S.A.; f: Ciba Specialty Chemicals, Inc.; g: Great Lakes Chemical Corporation; h: GE Specialty Chemicals.

10

En comparación con las mismas composiciones de adhesivos formuladas con los elastómeros de la técnica anterior como controles adecuados, las propiedades de procesamiento anteriores pueden representar una mejora de aproximadamente el 20 al 60 % en la viscosidad de Brookfield a 177 °C, y en casos excepcionales en combinación con mejoras en las propiedades de rendimiento de hasta el 10 % en resistencia a la tracción; una mejora de hasta el 30 % en la resistencia al desprendimiento, y una mejora de hasta el 75 % en la resistencia a la cizalladura.

15

La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos que se presentan con el fin de ilustración solamente y pretenden limitar el alcance de la invención.

20

Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de copolímeros de tribloque cónicos (TTC)

25

Ocho copolímeros tribloque cónicos diferentes se diseñaron y se prepararon en sistemas de reactor de 1 a 200 litros operados en modo por lotes, semi-continuo o continuo de acuerdo con las enseñanzas de esta invención. Inmediatamente antes de la adición al sistema del reactor, el disolvente y monómeros se purificaron a fondo para disminuir su contenido de humedad hasta un máximo de 5 ppm fluyendo a través de un conjunto de columnas rellenas con alúmina y tamices moleculares. El disolvente purificado se cargó en el reactor y se calentó a la

- temperatura de reacción inicial (Ti). Una vez que se alcanzó la Ti, se añadió un modificador polar adecuado tal como tetrahidrofurano o tetrametil etilen diamina al reactor seguido de la adición de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo para formar el primer bloque del copolímero tribloque cónico. Esta mezcla de reacción se dejó estabilizar a Ti, y después se añadió n-butil-litio u otro iniciador adecuado en una solución disolvente adecuada directamente en la mezcla del reactor. La cantidad de iniciador se calculó estequiométricamente para formar bloques individuales y/o el copolímero tribloque cónico final con peso molecular medio en número de aproximadamente un valor diana. Después, esta etapa de polimerización se dejó continuar en el modo isotérmico durante un tiempo de residencia pre-establecido (tr) o en modo cuasi-adiabático a una primera temperatura pico (T_{p1}). Para los ejemplos de la Tabla 1, T_{p1} se mantuvo por debajo de una cierta temperatura para controlar el gradiente de configuración de vinilo del monómero de dieno conjugado en el primer bloque del copolímero tribloque cónico. Durante la siguiente etapa de polimerización, la adición o adiciones simultáneas de monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo se realizó en un modo de lote programado o de semi-lotes para promover la formación de un copolímero cónico estadísticamente distribuido con cambio gradual en la composición a lo largo de la cadena de copolímero, o un copolímero aleatorio con composición uniforme, como el segundo bloque del copolímero tribloque cónico. El tercer bloque del copolímero tribloque cónico se formó por la adición secuencial de un monómero aromático de monovinilo o mediante la adición en el reactor de monómero aromático de monovinilo adicional durante la última adición programada de la etapa de polimerización anterior. Al final de este proceso, temperatura pico final (T_{pf}), se obtuvieron copolímeros tribloque cónicos.
- 20 Las condiciones específicas de síntesis y los parámetros de caracterización de TTC se dan en la Tabla 1 a continuación. Las abreviaturas usadas más adelante se definen como se indica a continuación, STY = estireno, BD = 1,3-butadieno, n-BuLi = n-butil-litio, CHX = ciclohexano, THF = tetrahidrofurano, y TMEDA = N,N,N',N'-tetrametil etilen diamina. En la Tabla 1, la primera temperatura pico se refiere a la temperatura registrada después de la primera adición de monómero y la polimerización, y la temperatura pico final se refiere a la temperatura después de la última adición de monómero y la polimerización.

TABLA 1.

Copolímeros tribloque cónicos								
Copolímeros tribloque cónicos	TTC 1	TTC 2	TTC 3	TTC 4	TTC 5	TTC 6	TTC 7	TTC 8
1 ^{er} STY (%) ^a	5,4	7,5	8,3	9,5	10,2	6,9	7,4	6,0
1 ^{er} BD (%) ^a	45,4	34,6	33,1	27,9	24,3	42,0	36,1	38,6
TMEDA (%) ^b	0,0042	0,0092	0,0084	0,0150	0,0126	0,0168	0,0042	0,0153
2 ^o STY (%) ^a	10,7	16,9	18,3	21,9	24,6	12,5	13,9	12,0
2 ^o BD (%) ^a	20,7	20,5	22,2	19,7	20,8	19,5	14,6	12,6
3 ^o STY (%) ^a	17,7	20,6	17,9	21,2	20,0	19,2	28,1	30,7
CHX (%) ^b	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3
Volumen del reactor (litros)	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	180,0	5,3	5,3
Temperatura de reacción inicial (Ti) (°C)	51	52	50	53	52	52	50	51
Primera temperatura pico (T _{p1}) (°C)	62	60	57	59	59	64	57	59
Temperatura pico final (T _{pf}) (°C)	95	93	91	90	91	98	92	93
M _p 1 ^{er} bloque (g/mol)	65,342	58,175	66,973	51,412	60,149	62,385	57,527	64,339
M _n 3 ^{er} bloque (g/mol)	12,856	17,135	17,754	18,699	22,696	14,314	22,419	26,102
TTC M _p (g/mol)	118,502	126,900	151,700	128,086	162,578	118,289	118,298	126,633
Viscosidad de Mooney de TTC	48,9	39,6	45,6	30,6	46,2	30,5	42,0	27,0
1,2-adición (vinilo) en 1 ^{er} bloque (%)	20,4	25,7	28,2	31,5	33,8	40,8	20,7	40,9

En la Tabla 1, a = % en peso de la mezcla monomérica total, y b = % en peso de la mezcla de reacción total.

- En la preparación del copolímero tribloque cónico TTC 1, se añadió CHX a un reactor de 5,3 l en una cantidad igual al 83,3 % en peso de la última mezcla de reacción total y se calentó a una temperatura de reacción inicial Ti de 51 °C. Se añadió el modificador polar TMEDA al reactor en una cantidad del 0,0042 % en peso de la mezcla de reacción total. Se añadieron STY y BD al reactor, y la temperatura se dejó estabilizar a Ti = 51 °C. La cantidad de STY añadido inicialmente al fue del 5,4 % en peso de la cantidad total de todo el monómero añadido por último al reactor. La cantidad de BD añadida inicialmente al reactor fue del 45,4 % en peso de la cantidad total de todo el monómero añadido por último al reactor. Se añadió un iniciador al reactor, y se formó un primero de tres bloques. El primer bloque era 5,4 + 45,4 = 50,8 % en peso del copolímero tribloque total, por lo que el primer bloque era

aproximadamente la mitad del peso del copolímero tribloque total. El primer bloque contenía $5,4 / (5,4 + 45,4) = 10,6\%$ en peso de STY y el $89,4\%$ en peso de BD. Por lo tanto, el primer bloque contenía aproximadamente el 90% en peso de BD, por lo que era muy rico en BD. En la etapa siguiente, se añadieron STY y BD al reactor al mismo tiempo y se polimerizaron para formar un segundo bloque o bloque medio. La cantidad de STY añadida o polimerizada produjo un segundo bloque que contenía el $10,7\%$ en peso de la última cantidad de monómero total añadida al reactor. La cantidad de BD añadida o polimerizada produjo un segundo bloque que contenía el $20,7\%$ en peso de la última cantidad de monómero total añadida al reactor. Por lo tanto, el segundo bloque contenía $10,7 / (10,7 + 20,7) = 34\%$ en peso de STY y el 66% en peso de BD. El primer bloque de TTC 1 era de aproximadamente 90% en peso de BD, y el segundo bloque era aproximadamente dos tercios de BD, por lo que el primer bloque era muy rico en BD, y el segundo bloque era rico en BD. El segundo bloque o bloque medio era aproximadamente $(10,7 + 20,7) / 100 = 31,4\%$ en peso del último copolímero tribloque total o casi aproximadamente un tercio del copolímero tribloque total. Un tercer bloque y final se formó como un homopolímero de STY. El tercer bloque final puede formarse añadiendo un exceso de STY (en comparación con BD), mientras que se forma el segundo bloque de manera que el BD se agote y el exceso de STY homopolimerice, o puede añadirse más cantidad de STY como una etapa separada. En cualquier caso, se forma un bloque final terminal de homopolímero de STY. El tercer bloque y final de STY en TTC 1 contiene el $17,7\%$ en peso de la cantidad total de adición de monómero. El primer bloque de TTC 1 era aproximadamente el $50,8\%$ en peso de TTC 1, el segundo bloque era aproximadamente el $31,4\%$ en peso de TTC 1, y el tercer bloque era aproximadamente el $17,7\%$ en peso de TTC 1, lo que suma el $99,9\%$ en peso de TTC 1 debido al redondeo de los números. El bloque de STY terminal final es relativamente pequeño en aproximadamente $1/6\%$ en peso del copolímero tribloque total, en comparación con el primer bloque en aproximadamente $3/6$ del peso total del copolímero tribloque y el bloque medio en aproximadamente $2/6\%$ en peso. Para TTC 1, el bloque final que es rico en BD pesa aproximadamente tres veces tanto como el bloque final de STY, y el bloque medio pesa aproximadamente dos veces tanto como el bloque final de STY y aproximadamente la mitad que el bloque final rico en BD.

La viscosidad de Mooney de TTC 1 fue de $48,9$, y el contenido de 1,2-adición de vinilo en el primer bloque fue del $20,4\%$. Se usó la prueba estándar ASTM D 3536 para determinar el peso molecular medio en número (Mn) y el peso molecular medio máximo (Mp) de los bloques en TTC 1-8. El primer bloque en TTC 1 tenía un Mp de 65.342 g/mol, el tercer bloque tenía un Mn de 12.856 g/mol, y TTC 1 tenía un Mp de 118.502 g/mol. En general, un intervalo preferido de Mn para un copolímero tribloque cónico de acuerdo con la presente invención es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 250.000 g/mol. Preferiblemente, tanto el primer bloque rico en BD como el segundo bloque o bloque medido tienen aproximadamente el mismo intervalo de peso molecular medio en número de aproximadamente 6.000 a aproximadamente 210.000 g/mol, más preferiblemente de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 180.000 g/mol, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 150.000 g/mol. El tercer bloque, que es el bloque homopolimérico final del monómero aromático de monovinilo, tiene preferiblemente un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 140.000 g/mol, más preferiblemente de aproximadamente 2.500 a aproximadamente 120.000 g/mol, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 2.500 a aproximadamente 100.000 g/mol.

Los valores en la Tabla 1 para los copolímeros tribloque cónicos TTC 2 a TTC 8 pueden analizarse de la misma manera que anteriormente para TTC 1. Considerando cada uno de TTC a TTC 8, el % en peso del primer bloque en comparación con el copolímero tribloque total fue de $50,8, 42,1, 41,4, 37,4, 34,5, 48,5, 43,5, y 44,6$, respectivamente, que proporciona un intervalo del $34,5$ al $50,8\%$ en peso del copolímero tribloque total, que es aproximadamente del 34 al 51% en peso. El porcentaje de BD en el primer bloque en TTC 1 a TTC 8 fue $89,4, 82,2, 80,0, 74,6, 70,4, 86,6, 83,0$ y $86,5$, respectivamente. El BD en el primer bloque varió del $70,4$ al $89,4\%$ en peso o de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90% en peso de BD en el primer bloque rico en BD. El % en peso del bloque medio o segundo bloque en comparación con el copolímero tribloque total fue de $31,4, 37,4, 40,5, 41,6, 45,4, 32,0, 28,5$ y $24,6$ para TTC 1 a TTC 8, respectivamente. La proporción del bloque medio con respecto al copolímero tribloque total varió del $24,6$ al $45,4\%$ en peso, que es de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45% en peso. La porción del bloque medio que era BD era $65,9, 54,8, 54,8, 47,4, 45,8, 60,9, 51,2$ y $51,2$ para TTC 1 a TTC 8, respectivamente. La porción del bloque medio que era BD varió del $45,8$ al $65,9\%$ en peso, que es de aproximadamente el 46 al 66% en peso de BD en el bloque medio, y que puede caracterizarse como porciones en peso aproximadamente equivalentes de STY y BD en el bloque medio. El tercer bloque y final es un homopolímero de poliestireno, cuya proporción es el $17,7, 20,6, 17,9, 21,2, 20,0, 19,2, 28,1$ y $30,7\%$ en peso del copolímero tribloque total para TTC 1 a TTC 8, respectivamente. El tercer bloque varió del $17,7$ al $30,7\%$ en peso del copolímero tribloque total, que es de aproximadamente el 18 al 31% en peso. El primer bloque, que era rico en BD, varió de aproximadamente el 34 a aproximadamente el 51% en peso, el segundo bloque o medio, que tenía algunas porciones equivalentes de STY y BD, varió de aproximadamente el 25 al 45% en peso, y el tercer bloque de STY o final varió de aproximadamente el 18 a aproximadamente el 31% en peso del copolímero tribloque total. En general, el primer bloque rico en BD y el segundo bloque o medio, varían cada uno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60% en peso del copolímero tribloque total; y el tercer bloque homopolimérico varía de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40% en peso del copolímero tribloque total.

Volviendo al peso molecular, el Mp del primer bloque rico en BD varió de 51.412 a 66.973 g/mol, que es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 67.000 g/mol (o aproximadamente 70.000 g/mol), para TTC 1 a TTC 8. El Mn del tercer bloque de STY terminal varió de 12.856 a 26.102 g/mol, que es de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 27.000 g/mol, que puede caracterizarse como variable de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 30.000 g/mol para TTC 1 a TTC 8. El Mp total para los copolímeros tribloque cónicos varió de 118.289 a 162.578 g/mol para TTC 1 a TTC 8, que es de aproximadamente 118.000 a aproximadamente 163.000 g/mol, que puede caracterizarse como variable de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 200.000 g/mol. La viscosidad de Mooney varió de 27,0 a 48,9, que es de aproximadamente 27 a aproximadamente 49, que puede caracterizarse como variable de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 para TTC 1 a TTC 8. El contenido de 1,2-adición de vinilo en el primer bloque rico en BD varió del 20,4 al 40,9 %, que es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 41 %, que puede caracterizarse como variable de aproximadamente el 15 al 45 %. En general, el primer bloque rico en BD tiene preferiblemente un contenido de vinilo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 % en peso. El segundo bloque medio tiene preferiblemente un contenido de vinilo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 75 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 % en peso. En general, el primer bloque rico en BD tiene preferiblemente un contenido de estireno de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 75 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 65 % en peso. El segundo bloque medio tiene preferiblemente un contenido de estireno de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 85 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 80 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 75 % en peso. En general, el tercer bloque homopolimérico de STY añade preferiblemente un contenido de estireno al copolímero tribloque cónico de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 % en peso.

El modificador polar usado para TTC 1 a TTC 8 era TMEDA, y se esperarán resultados similares si se usa THF. El TMEDA varió del 0,0042 al 0,0168 % en peso de la mezcla de reacción total en TTC 1 a TTC 8. Con respecto a la temperatura del reactor, que puede controlarse usando refrigeración externa, Ti varió de 50 a 53 °C; Tp1 varió de 57 a 64 °C; y Tpf varió de 90 a 98 °C para TTC 1 a TTC 8. Por lo tanto, la temperatura del reactor varió de aproximadamente 50 a aproximadamente 98 °C en la elaboración de los copolímeros tribloque cónicos TTC 1 a TTC 8, que es de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 °C. En general, Ti se mantiene preferiblemente entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70 °C; Tp1 se mantiene preferiblemente entre aproximadamente 30 y aproximadamente 90 °C; y Tpf se mantiene preferiblemente entre aproximadamente 75 y aproximadamente 135 °C.

También se describe un proceso para elaborar un copolímero tribloque cónico, que comprende añadir monómeros de dieno conjugado y aromático de monovinilo a un reactor, en el que se añade sustancialmente más monómero de dieno conjugado que monómero aromático de monovinilo (en una base en peso) al reactor; añadir un modificador polar al reactor; añadir un iniciador al reactor y polimerizar los monómeros para hacer un primer bloque, en el que el primer bloque es rico en el monómero de dieno conjugado; añadir más cantidad de monómero de dieno conjugado y/o más cantidad de monómero aromático de monovinilo al reactor y polimerizar para formar un segundo bloque, en el que el segundo bloque tiene una menor proporción del monómero de dieno conjugado que la proporción del monómero de dieno conjugado en el primer bloque; y formar un tercer bloque, en el que el tercer bloque es un homopolímero del monómero aromático de monovinilo, formando así el copolímero tribloque cónico. El primer y tercer bloques son bloques finales, el segundo bloque es un bloque medio entre el primer y tercer bloques, y el segundo bloque se une directamente al primer y tercer bloques. La proporción del primer bloque es preferiblemente al menos aproximadamente un tercio del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del segundo bloque es preferiblemente al menos aproximadamente un cuarto del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del tercer bloque es preferiblemente menos de aproximadamente un tercio del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del primer bloque es preferiblemente no más de aproximadamente un medio del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del segundo bloque es preferiblemente no más de aproximadamente un medio del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del tercer bloque es preferiblemente al menos aproximadamente el 15 % del peso del primer, segundo y tercer bloques. La proporción del dieno conjugado en el primer bloque es preferiblemente al menos aproximadamente el 65 % en peso. La proporción del dieno conjugado en el segundo bloque es preferiblemente no más de aproximadamente el 70 % en peso. La proporción del dieno conjugado en el primer bloque varía preferiblemente entre aproximadamente el 70 y aproximadamente el 90 % en peso del primer bloque. La proporción del dieno conjugado en el segundo bloque varía preferiblemente entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 70 % en peso del segundo bloque. La polimerización es preferiblemente aniónica y en presencia de un disolvente. La temperatura inicial y final del reactor

varía preferiblemente entre aproximadamente 40 y aproximadamente 120 °C. El modificador polar es preferiblemente THF y/o TMEDA, y está preferiblemente en la mezcla de reacción total a una concentración de menos de aproximadamente el 5 % en peso, más preferiblemente menos del 0,5 % en peso, y mucho más preferiblemente menos del 0,05 % en peso. El peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico varía preferiblemente entre aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000. El peso molecular medio máximo del primer bloque varía preferiblemente entre aproximadamente 50.000 a aproximadamente 70.000. El peso molecular medio en número del tercer bloque varía preferiblemente entre aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000. La viscosidad de Mooney del copolímero tribloque cónico varía preferiblemente entre aproximadamente 25 a aproximadamente 50. El contenido de 1,2-adición de vinilo en el primer bloque varía preferiblemente entre aproximadamente el 15 y aproximadamente el 45 %.

Como se describe en el presente documento, otro aspecto de la invención es un proceso para elaborar un copolímero tribloque cónico, que comprende añadir un disolvente, un modificador polar y monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a un reactor para formar una mezcla de reacción inicial, en el que la cantidad del modificador polar en la mezcla de reacción inicial es de menos del 10 % en peso; añadir un compuesto iniciador de organolitio al reactor y polimerizar aniónicamente los monómeros para formar un primer bloque final, en el que el monómero de dieno conjugado en el primer bloque varía entre el 70 y el 90 % en peso; añadir más cantidad de monómero de dieno conjugado y/o más cantidad de monómero aromático de monovinilo al reactor y polimerizar para formar un segundo bloque, en el que el monómero de dieno conjugado en el segundo bloque varía entre el 40 y el 70 % en peso; y formar un tercer bloque, que es otro bloque final, formando de esta manera el copolímero tribloque cónico, en el que el tercer bloque es un homopolímero del monómero aromático de monovinilo, en el que el segundo bloque se une directamente al primer y tercer bloques, en el que el primer bloque comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico, en el que el segundo bloque comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico, en el que el tercer bloque comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico, en el que el disolvente, el modificador polar, el monómero de dieno conjugado y los monómeros aromáticos de monovinilo comprenden una mezcla de reacción total, en el que el modificador polar es menos del 5 % en peso de la mezcla de reacción total, en el que el peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico está entre 75.000 y 250.000, en el que el peso molecular medio máximo del primer bloque está entre 40.000 y 80.000, y en el que el peso molecular medio en número del tercer bloque está entre 5.000 y 40.000. La temperatura en el reactor se mantiene preferiblemente por debajo de 130 °C, más preferiblemente entre 40 y 110 °C, y mucho más preferiblemente entre 50 y 100 °C, preferiblemente enfriando el reactor.

Como se describe en el presente documento, la presente invención en un aspecto, se refiere a una composición de copolímeros tribloque cónicos que incluye primer y segundo bloques finales y un bloque medio entre y unido directamente al primer y segundo bloques finales, comprendiendo el primer bloque final y el bloque medio un copolímero de monómero de dieno conjugado y un monómero aromático de monovinilo y comprendiendo el segundo bloque final un polímero aromático de monovinilo; siendo el primer bloque final rico en monómero de dieno conjugado y más rico en monómero de dieno conjugado que el bloque medio; comprendiendo el primer bloque final del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico; comprendiendo el bloque medio del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico; comprendiendo el segundo bloque final del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico; y teniendo el copolímero tribloque cónico un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 250.000. El primer bloque final y el bloque medio tienen cada uno preferiblemente un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 15.000 y aproximadamente 150.000, y el segundo bloque final tiene preferiblemente un peso molecular medio en número entre aproximadamente 2.500 y aproximadamente 100.000. El monómero de dieno conjugado es preferiblemente 1,3 butadieno y/o isopreno, y el monómero aromático de monovinilo es preferiblemente estireno. El primer bloque final comprende preferiblemente al menos aproximadamente el 65 % en peso de monómero de dieno conjugado. El bloque medio comprende preferiblemente no más de aproximadamente el 70 % en peso de monómero de dieno conjugado. La proporción del dieno conjugado en el primer bloque final varía preferiblemente entre aproximadamente el 70 y aproximadamente el 90 % en peso del primer bloque final. La proporción del dieno conjugado en el bloque medio varía preferiblemente entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 70 % en peso del bloque medio. El peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico es preferiblemente entre 75.000 y 250.000. El peso molecular medio máximo del primer bloque final es preferiblemente entre 40.000 y 80.000. El peso molecular medio en número del segundo bloque final es preferiblemente entre 5.000 y 40.000. El contenido de 1,2-adición de vinilo del primer bloque final es preferiblemente entre el 15 y el 45 %.

Ejemplo 2

Aplicaciones en asfalto reforzado con polímero para la pavimentación de carreteras

Se usaron copolímeros tribloque cónicos secos, exentos de gel, CTC 1, 2 y 4 (Tabla 1), preparados como se ha descrito en el Ejemplo 1, como modificadores de asfalto o agentes de refuerzo de asfalto en formulaciones de

pavimentación de carreteras. Para este fin, el asfalto AC-20 (proporcionado por PEMEX) fue formulado por un proceso de mezcla en caliente. En este proceso, se empleó un mezclador de alta cizalladura (ROSS ML100). En primer lugar, se calentaron 96 partes de asfalto AC-20 sin agitación a 120 °C para ablandar el asfalto en una atmósfera de nitrógeno. Durante esta fase se empleó una agitación muy lenta para evitar el sobrecalentamiento del asfalto y la oxidación. Una vez que el asfalto era blando, se continuó el calentamiento a 190 °C +/- 5 °C y la agitación del mezclador se aumentó a 2500 RPM. Cuando se alcanzaron 190 °C, se añadieron gradualmente 4 partes del copolímero tribloque cónico al asfalto a una velocidad de aproximadamente 10 g/min. La agitación se mantuvo durante 120-180 minutos para la dispersión eficaz y total del TTC como agente de refuerzo. Para asegurarse de que se logró el mismo nivel de dispersión en todas las formulaciones, la dispersión del TTC en el asfalto se controló a través de microscopía de fluorescencia utilizando un microscopio Zeiss Axiotech modelo 20X.

Algunas formulaciones de asfalto se vulcanizaron mediante la adición de la cantidad especificada de azufre inmediatamente después de la dispersión completa del TTC en el asfalto y manteniendo la agitación a 190 °C durante 60 minutos más.

Las formulaciones de asfalto obtenidas de esta manera se caracterizaron contra el AC-20 no modificado (puro) de control por la temperatura del punto de ablandamiento de anillo y bola (T_{RBSP}) de acuerdo con la norma ASTM D36. La penetración se midió de acuerdo con la norma ASTM D5 a 25 °C, 10 segundos y 100 gramos utilizando un penetrómetro Koheler modelo K95500. La temperatura máxima de aplicación ("Máx. uso de T") se midió como la temperatura a la que el factor de surcamiento o la rigidez dinámica de cizalladura ($G^*/\sin \delta$) adopta el valor de 1,0 KPa, donde G^* es el módulo complejo y $\sin \delta$ es el ángulo de fase de acuerdo con AASHTO TP5 usando un reómetro Paar Physica modelo MCR-300-SP. La viscosidad dinámica a 135 °C se midió según la norma ASTM D4402 usando un viscosímetro de Brookfield modelo RDVS-II+. La recuperación elástica en el modo de torsión se midió de acuerdo con AASHTO-TF31R.

La estabilidad de la morfología, compatibilidad o separación de fases se midió según la norma ASTM D597 6 como la diferencia porcentual entre T_{RBSP} (que se mide según la norma ASTM D3 6) en las secciones superior e inferior de una sonda cilíndrica, que se hace en el interior de un tubo sellado que contiene el asfalto formulado, y con maduración a 163 °C durante 48 horas en posición vertical sin agitación. Los valores obtenidos para las propiedades en las secciones superior e inferior se usan como se indica a continuación para calcular el porcentaje de separación de fases:

$$\Delta T_{RBSP} = \text{valor de } T_{RBSP} \text{ más alto} - \text{valor de } T_{RBSP} \text{ menor}$$

$$\% \text{ de separación }_{RBSP} = (\Delta T_{RBSP} / \text{valor de } T_{RBSP} \text{ más alto}) \times 100$$

Los resultados se dan en la Tabla 2 a continuación y muestran el rendimiento mejorado de los copolímeros tribloque cónicos como modificadores de asfalto, contra el asfalto sin modificar (puro) y el asfalto modificado con el Control 1.

TABLA 2
Rendimiento del TTC en el refuerzo del asfalto para la pavimentación de carreteras

Asfalto	Modificador	Modificador (%)	Azufre (%)	T _{RESP} (°C)	Penetración a 25 °C (dmm)	Viscosidad de Brookfield a 135 °C (cP)	Recuperación elástica (%)	Máx. uso de T G*/sin δ = 1 KPa (°C)	Separación de fases (%)
AC-20	Ninguno	0	0,0	52	86	582	-	68,4	-
AC-20	Control 1	4	0,0	68	57	1638	14	83,8	9
AC-20	Control 1	4	1,0	71	51	1990	47	84,3	6
AC-20	TTC 1	4	0,0	67	60	1525	14	83,8	9
AC-20	TTC 1	4	0,5	69	51	1638	35	83,5	4
AC-20	TTC 1	4	0,75	72	50	1700	45	84,3	1
AC-20	TTC 1	4	1,0	72	52	1712	46	84,6	2
AC-20	TTC 2	4	0,0	67	51	1587	14	82,9	-
AC-20	TTC 2	4	0,5	64	51	1625	31	85,7	-
AC-20	TTC 2	4	0,75	68	48	1750	40	86,2	-
AC-20	TTC 2	4	1,0	66	48	1725	45	87,4	-
AC-20	TTC 4	4	0,0	67	51	1525	13	81,3	-
AC-20	TTC 4	4	0,5	62	49	1450	36	84,5	-
AC-20	TTC 4	4	0,75	66	47	1625	40	85,0	-
AC-20	TTC 4	4	1,0	64	48	1538	46	85,3	-

Al revisar la Tabla 2, los resultados muestran una mejora significativa sobre las propiedades del asfalto AC-20 puro (PG 64-22) cuando el asfalto está formulado con Control 1 y los modificadores TTC 1, 2 y 4. Específicamente, los asfaltos modificados con TTC 1, 2 y 4 demuestran una viscosidad notablemente más baja, una temperatura de reblandecimiento más alta, menor penetración, y mayor temperatura máxima de aplicación en comparación con el asfalto modificado con Control 1. La viscosidad mucho más baja de las formulaciones de asfalto con TTC 1, 2 y 4, además de contribuir a mejorar la dispersión en el asfalto, también facilita el procesamiento, la manipulación y la aplicación de las mezclas de asfalto modificado mediante la mejora de la capacidad de bombeo y/o la disminución de la energía necesaria para aplicarlo. Además, los asfaltos modificados con TTC 1, 2 y 4, formulados con diferentes contenidos de azufre, demuestran una mejora en la compatibilidad por la disminución de la cantidad de agente de vulcanización necesario para estabilizar las diferentes fases en la mezcla, sin disminuir las propiedades de rendimiento. Esto también se traduce en una importante reducción de costes y un proceso más respetuoso con el medio ambiente.

Se obtuvieron imágenes de microscopía de fluorescencia de los asfaltos reforzados para el Control 1, y TTC 1, 2 y 4 para observar la morfología de la fase rica en polímero y la fase rica en asfalto. La fase rica en polímero se observa como las regiones más brillantes y la fase rica en asfalto como las regiones más oscuras. Las micrografías se tomaron con un aumento de 20x. Como un ejemplo ilustrativo, una comparación cualitativa de las imágenes de microscopía fluorescente para el Control 1 y TTC 1 reveló que la fase de polímero en TTC 1 se dispersa mejor que la de TTC 1. La reducción del tamaño de partícula es la prueba de una mayor compatibilidad con el asfalto, de acuerdo con los hallazgos de L. H. Lewandowski (1994), Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews, Vol. 67, n.º 3, págs. 447-480.

Ejemplo 3

Aplicaciones en asfalto reforzado con polímero para pavimentación de carreteras

Las formulaciones de asfalto modificado con polímeros se prepararon con asfalto Redaspol 90 JLF/015697 (betún proporcionado por Repsol-YPF) y copolímero tribloque cónico TTC 1 (Tabla 1) a varias concentraciones de modificador. Este TTC se evaluó adicionalmente como modificador de asfalto o agente de refuerzo de asfalto en la formulación de pavimentación de carreteras, y también se formuló por un proceso de mezcla en caliente similar con un mezclador de alta cizalladura (Silverson). En primer lugar, las partes específicas de asfalto Redaspol 90 se calentaron sin agitación a 120 °C para ablandar el asfalto en una atmósfera de nitrógeno. Durante esta etapa se empleó agitación muy lenta para evitar el sobrecalentamiento del asfalto y la oxidación. Una vez que el asfalto estuvo blando, se continuó el calentamiento a 180 °C +/- 5 °C y la velocidad de agitación del mezclador se aumentó a 2500 RPM. Cuando se alcanzaron 180 °C, se añadieron gradualmente las partes especificadas del copolímero tribloque cónico al asfalto a una velocidad de aproximadamente 10 g/min. La mezcla se mantuvo durante 20 minutos para una dispersión eficaz y total del TTC como agente de refuerzo. Para asegurar que se logra el mismo nivel de dispersión en todas las formulaciones, la dispersión del TTC en el asfalto se controló a través de microscopía de fluorescencia utilizando un microscopio Zeiss Axiotech modelo 20X.

Algunas formulaciones de asfalto se vulcanizaron mediante la adición de la cantidad especificada de azufre inmediatamente después de la dispersión completa del TTC en el asfalto y manteniendo la agitación a 180 °C durante 60 minutos más.

Las formulaciones de asfalto obtenidas de esta manera se caracterizaron contra el control del asfalto Redaspol 90 AC-20 no modificado por la temperatura del punto de ablandamiento de anillo y bola (T_{RBS}) de acuerdo con la norma NLT-125. La penetración se midió de acuerdo con la norma NLT-124 a 25 °C, 10 s y 100 g utilizando un penetrómetro Koheler modelo K95500. La viscosidad dinámica a 160 °C se midió según la norma NLT-375 usando un viscosímetro de Brookfield modelo RDVS-II+. La recuperación elástica a 25 °C se midió de acuerdo con la norma NLT-329 por medio de un ductilómetro. La temperatura del punto de ruptura de Fraass se midió según la norma NLT-182. La ductilidad a 10 °C se midió según la norma NLT-126.

Los resultados se dan en la Tabla 3 a continuación y muestran el rendimiento mejorado de los copolímeros tribloque cónicos como modificadores de asfalto, contra el asfalto sin modificar y el asfalto modificado con el Control 1.

TABLA 3

Rendimiento del TTC en refuerzo de asfalto para pavimentación de carreteras

Asfalto	Modificador	Modificador (%)	Azufre (%)	T _{RDSP} (°C)	Penetración a 25 °C (dmm)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)	Recuperación elástica a 25 °C (%)	Punto de ruptura de Fraass (°C)	Ductilidad a 10 °C (cm)
Redaspol 90	Ninguno	0,0	0,0	49	90	80	--	-10	--
Redaspol 90	Control 1	4,0	0,0	56	71	318	59	-17	10
Redaspol 90	Control 1	3,0	0,2	56	69	350	82	-17	41
Redaspol 90	Control 1	4,0	0,2	64	67	465	88	-17	50
Redaspol 90	Control 1	5,0	0,2	71	63	650	91	-18	59
Redaspol 90	TTC 1	4,0	0,0	55	67	316	58	-16	16
Redaspol 90	TTC 1	3,0	0,2	57	69	384	84	-14	36
Redaspol 90	TTC 1	4,0	0,2	70	66	544	89	-15	48
Redaspol 90	TTC 1	5,0	0,2	79	62	800	93	-18	57

Al revisar la Tabla 3, los resultados muestran una mejora significativa sobre las propiedades del asfalto Redaspol 90 puro cuando el asfalto está formulado con modificadores de Control 1 y TTC 1, incluso a la concentración de polímero más baja y sin vulcanización con azufre. Específicamente, el asfalto modificado con TTC 1 demuestra un punto de ablandamiento de temperatura notablemente más alto, viscosidad ligeramente mayor, y mayor recuperación elástica en comparación con el asfalto modificado con Control 1. Las viscosidades del asfalto modificado con TTC 1 a concentraciones de modificador del 3, 4 y 5 %, son un poco más altas que las del asfalto modificado con Control 1. Aunque las viscosidades están en el extremo inferior del intervalo de viscosidad de uso común en la industria del asfalto, el aumento de las propiedades se atribuye a la mayor compatibilidad con este asfalto en particular. La temperatura del punto de ablandamiento mucho más alta del asfalto modificado con TTC 1, sobre el rendimiento del asfalto Redaspol 90 puro y el asfalto modificado con Control 1, debe proporcionar una resistencia mucho mejor al flujo y a la deformación a altas temperaturas. Sorprendentemente, el asfalto modificado con TTC 1 y formulado con un menor contenido de polímero, proporciona propiedades de rendimiento similares (T_{RBSP}) y una viscosidad más baja que el asfalto modificado con Control 1. Esto también significa una importante reducción de costes y un proceso de ahorro de energía.

Ejemplo 4

20 Aplicaciones en asfalto reforzado con polímero para recubrimientos impermeabilizantes y tejados

Se usó el copolímero tribloque cónico seco sin gel TTC 1 (Tabla 1), preparado en el Ejemplo 1, como modificador de asfalto o agente de refuerzo de asfalto para aplicaciones de revestimientos impermeabilizantes y tejados. Para este fin, se formularon 88 partes de asfalto AC-20 (proporcionado por PEMEX) con 12 partes del polímero TTC 1 por un proceso de mezcla en caliente siguiendo los métodos de procedimiento y de prueba que se describen en el Ejemplo 2. Los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación y muestran el rendimiento mejorado del asfalto reforzado con TTC 1 frente al asfalto sin modificar y el asfalto modificado con Control 1.

TABLA 4

Rendimiento del TTC en refuerzo de asfalto para revestimientos impermeabilizantes y tejados						
Asfalto	Modificador	Modificador (%)	T_{RBSP} (°C)	Penetración a 25 °C (dmm)	Viscosidad de Brookfield a 135 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)
AC-20	Ninguno	0	52	86	582	--
AC-20	Control 1	12	79	48	10950	3750
AC-20	TTC 1	12	82	51	9762	3162

30 Al revisar la Tabla 4, los resultados muestran una mejora significativa sobre las propiedades del asfalto AC-20 puro (PG 64-22) cuando el asfalto está formulado con modificadores de Control 1 y TTC 1. Específicamente, el asfalto modificado con TTC 1 demuestra una viscosidad notablemente inferior a 135 °C y 160 °C, y una temperatura de punto de ablandamiento más alta.

35 Ejemplo 5

Aplicaciones en asfalto reforzado con polímero para revestimientos impermeabilizantes y tejados

40 Se usó el copolímero tribloque cónico seco sin gel TTC 1 (Tabla 1), preparado en el Ejemplo 1, como modificador de asfalto o agente de refuerzo de asfalto para aplicaciones de revestimientos impermeabilizantes y tejados. Para este fin, se formularon 88 partes de asfalto Redaspol 90 (proporcionado por Repsol-YPF) con 12 partes del polímero TTC 1 por un proceso de mezcla en caliente siguiendo los métodos de procedimiento y de prueba que se describen en el Ejemplo 3. Los resultados se dan en la Tabla 5 a continuación y muestran el rendimiento mejorado del asfalto reforzado con TTC frente al asfalto sin modificar y el asfalto modificado con Control 1.

50

55

TABLA 5

Rendimiento del TTC en refuerzo de asfalto para revestimientos impermeabilizantes y tejados					
Asfalto	Modificador	Modificador (%)	T _{RBSP} (°C)	Penetración a 25 °C (dmm)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)
Redaspol 90	Ninguno	0	49	90	80
Redaspol 90	Control 1	12	66	96	1662
Redaspol 90	TTC 1	12	68	73	1470

Al revisar la Tabla 5, los resultados muestran una mejora significativa sobre las propiedades del asfalto Redaspol 90 puro cuando el asfalto está formulado con modificadores de Control 1 y TTC 1. Específicamente, el asfalto modificado con TTC 1 demuestra una viscosidad notablemente inferior a 160 °C y una penetración más baja, y una temperatura de punto de reblandecimiento más alta.

Ejemplo 6

- 10 Aplicaciones en adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente

Se usaron copolímeros tribloque cónicos libres de gel en seco, TTC 1 (Tabla 1), preparados en el Ejemplo 1, en formulaciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) y adhesivo de fusión en caliente (HMA). Las formulaciones de adhesivos se prepararon mediante un proceso de mezcla en caliente usando un mezclador de hélice. En primer lugar, las partes especificadas de plastificante nafténico (15 al 30 % en peso), resina taquificante (40 al 60 % en peso) y antioxidante (0,5 al 2,0 % en peso) se calentaron a 135 °C para ablandar el agente de pegajosidad en una atmósfera de nitrógeno. En esta fase, se empleó una agitación muy lenta para evitar el sobrecalentamiento y la oxidación. Una vez que el agente de pegajosidad se ablandó, la temperatura se fijó en 155 °C y la velocidad de agitación se aumentó a 300 rpm y se mantuvo durante 30 minutos. Cuando se alcanzó la temperatura de 155 °C, se añadieron gradualmente las partes especificadas del copolímero tribloque cónico y cualquier otro polímero (15 al 30 % en peso) a una velocidad de aproximadamente 15 g/min, y la velocidad de agitación del mezclador se aumentó gradualmente a 750 RPM. En esta fase final, la temperatura se aumentó y se controló a $172,5 \pm 2,5$ °C. La mezcla se mantuvo durante 120 minutos para la dispersión eficaz y total de los polímeros. El adhesivo resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Las mezclas adhesivas se formularon con un 15 % en peso de plastificante nafténico (SHELLFLEX 6371), un 55 % en peso de resina taquificante (resina de hidrocarburo C5, T_{RBSP} = 98 °C), un 0,6 % en peso de antioxidante (Irganox 1010), y un 29,4 % en peso de polímero total. El polímero total consistió en copolímero tribloque cónico o Control 1 como modificadores combinados en una relación de 35/65 con un copolímero de bloque SIS disponible en el mercado como polímero base.

El rendimiento de las formulaciones adhesivas se ensayó a través de métodos de viscosidad de Brookfield, punto de reblandecimiento de anillo y bola, tracción, adherencia de curva, desprendimiento, cizalladura. Se midió la viscosidad Brookfield a 150, 160 y 177 °C según la norma ASTM D1084/D2556. La temperatura de punto de ablandamiento de anillo y bola (T_{RBSP}) se midió según la norma ASTM D36. La adherencia de curva a 23 °C se midió de acuerdo con PSTC-5. Las resistencias al desprendimiento y la cizalladura se midieron de acuerdo con PSTC-1 y ASTM D3654 a 23 °C. La resistencia a la tracción a 23 °C se midió de acuerdo con la norma ASTM D3759 modificada mediante el uso de una Máquina de Pruebas Universal de Instron modelo 5564. El rendimiento de las mezclas adhesivas modificadas con copolímero tribloque cónico TTC 1 o de Control 1 se muestra a continuación en la Tabla 6, en comparación con una mezcla de control no modificada adecuada que contiene solamente polímero base.

45

50

TABLA 6

Rendimiento del TTC en adhesivos sensibles a la presión										
Identificación del adhesivo	Polímero base	Modificador	Viscosidad de Brookfield a 150 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 177°C (cP)	T _{RASP} (°C)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)	Adherencia de curva (libra-pulgada)	Resistencia al desprendimiento (libra-pulgada)	Resistencia a la cizalladura (min)
Mezcla de Control	SIS	Ninguno	49125	23400	9360	103,5	2,4	9,3	9,9	52
A1	SIS	Control 1	35620	17875	8158	95,5	3,6	8,6	9,9	90
A2	SIS	TTC 1	36972	18375	8242	97	3,9	8,6	10,0	130

En la Tabla 6, los adhesivos A1 y A2 muestran una mejora significativa sobre las propiedades de rendimiento de la Mezcla de Control, en particular en la resistencia cohesiva, cuando la mezcla adhesiva se formula con modificadores de control 1 o TTC 1. Específicamente, las mezclas adhesivas modificadas con TTC 1 y Control 1 muestran viscosidades notablemente inferiores a 150, 160 y 177 °C, una mayor resistencia a la tracción y resistencia a alta cizalladura. Más específicamente, la mezcla adhesiva modificada con el copolímero tribloque cónico TTC 1 muestra mejores propiedades de rendimiento cuando se compara con el Control 1, particularmente en resistencia a la cizalladura.

10 Ejemplo 7

Aplicaciones en adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente

15 Se usaron copolímeros tribloque cónicos libres de gel en seco, TTC 1, 3 y 5 (Tabla 1), preparados en el Ejemplo 1, en formulaciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) y de adhesivo de fusión en caliente (HMA). Las formulaciones de adhesivos se prepararon mediante un proceso de mezcla en caliente siguiendo los métodos de procedimiento y ensayo descritos en el Ejemplo 6.

20 Las mezclas adhesivas se formularon con un 24 % en peso de plastificante nafténico (SHELLFLEX 6371), un 50 % en peso de resina taquificante (resina de politerpeno estirenado, $T_{RBSP} = 108$ °C), un 1,0 % en peso de antioxidante (Irganox 1330/Irgafos 168), y un 25 % en peso de polímero total. El polímero total consistió en copolímero tribloque cónico o de Control 1 como modificadores combinados en una proporción 66,5/33,5 con un copolímero de bloque de SBS disponible en el mercado como polímero base. El rendimiento de las mezclas de adhesivo modificadas con copolímero tribloque cónico TTC 1 o de control 1 se muestra a continuación en la Tabla 7.

TABLA 7

Identificación del adhesivo	Polímero base	Modificador	Rendimiento del TTC en adhesivos sensibles a la presión						
			Viscosidad de Brookfield a 150 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 177 °C (cP)	T _{RESP} (°C)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)	Adherencia de curva (libra-pulgada)	Resistencia al desprendimiento (libra-pulgada)
A3	SBS	Control 1	7000	5100	3275	70,2	1,1	8,0	5,8
A4	SBS	TTC 1	6025	4265	2661	71,4	0,93	7,2	7,7

En la Tabla 7, el adhesivo A4 formulado con TTC 1 muestra una mejora significativa sobre las propiedades de rendimiento del adhesivo A3 formulado con Control 1. Específicamente, la mezcla de adhesivo modificado con TTC 1 muestra viscosidades notablemente inferiores a 150, 160 y 177 °C, temperatura de punto de reblandecimiento de anillo y bola ligeramente más alta, y una mayor resistencia al desprendimiento.

5

Ejemplo 8

Aplicaciones en adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente

10

Se usaron copolímeros tribloque cónicos libres de gel en seco, TTC 1, 3 y 5 (Tabla 1), preparados en el Ejemplo 1, en formulaciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) y de adhesivo de fusión en caliente (HMA). Las formulaciones de adhesivos se prepararon mediante un proceso de mezcla en caliente siguiendo los métodos de procedimiento y ensayo descritos en el Ejemplo 6.

15

Las mezclas adhesivas se formularon con un 24 % en peso de plastificante nafténico (SHELLFLEX 6371), un 50 % en peso de resina taquificante (resina de politerpeno estirenado, $T_{RBSP} = 108$ °C), un 1,0 % en peso de antioxidante (Irganox 1330/Irgafos 168), y un 25 % en peso de un copolímero tribloque cónico o de Control 1. El rendimiento de las mezclas de adhesivo modificadas con los copolímeros tribloque cónicos TTC 1, 3 o 5, y Control 1 se muestra a continuación en la Tabla 8.

20

TABLA 8

Rendimiento del TTC en adhesivos sensibles a la presión							
Identificación del adhesivo	Modificador	Viscosidad de Brookfield a 150 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 177°C (cP)	T_{RBSP} (°C)	Resistencia a la tracción (kgf/cm²)	Elongación (%)
A5	Control 1	7375	5294	3414	56,7	--	--
A6	TTC 1	5656	3946	2420	57,1	--	--
A7	TTC 3	9370	6393	3683	70,2	0,32	2033
A8	TTC 5	7742	5222	2906	70,3	0,11	2033

En la Tabla 8, las mezclas de adhesivo A6, A7 y A8 formuladas con TTC 1, 3 y 5, respectivamente, muestran una mejora significativa sobre las propiedades de rendimiento del adhesivo A5 formulado con Control 1. Específicamente, la mezcla de adhesivo A6 modificada con TTC 1 muestra viscosidades notablemente inferiores a 150, 160 y 177 °C, y una temperatura de punto de reblandecimiento de anillo y bola (T_{RBSP}) ligeramente más alta. Más específicamente, la mezcla de adhesivo A7 modificada con TTC 3 muestra un equilibrio diferente en las propiedades de rendimiento en comparación con la mezcla de adhesivo A5 modificada con Control 1, una temperatura de punto de reblandecimiento de anillo y bola (T_{RBSP}) mucho más alta y viscosidad similar a 177 °C. Incluso más específicamente, la mezcla de adhesivo A8 modificada con TTC 5 muestra un mejor equilibrio en las propiedades de rendimiento en comparación con la mezcla de adhesivo A5 modificada con Control 1, una temperatura de punto de reblandecimiento de anillo y la bola (T_{RBSP}) mucho mayor y una menor viscosidad a 177 °C.

35 Ejemplo 9

Aplicaciones en adhesivos no sensibles a la presión, adhesivos de fusión en caliente y adhesivos no sensibles a la presión de fusión en caliente

40 Se usaron copolímeros tribloque cónicos libres de gel en seco, TTC 1 y 5 (Tabla 1), preparados en el Ejemplo 1, en formulaciones de adhesivo no sensible a la presión (PSA) y de adhesivo de fusión en caliente (HMA). Las formulaciones de adhesivos se prepararon mediante un proceso de mezcla en caliente siguiendo los métodos de procedimiento y ensayo que se describen en el Ejemplo 6.

45 Las mezclas adhesivas se formularon con un 27 % en peso de plastificante de parafina, un 43 % en peso de resina taquificante (resina de politerpeno estirenado, $T_{RBSP} = 108$ °C), un 1,0 % en peso de antioxidante (Irganox 1330/Irgafos 168), y un 29 % en peso de un copolímero tribloque cónico o Control 1. El rendimiento de las mezclas de adhesivos A10 y A11 modificadas con copolímero tribloque cónico TTC 1 o 5, respectivamente, frente a la mezcla de adhesivo A9 modificada con Control 1, se muestra a continuación en la Tabla 9.

50

TABLA 9

Rendimiento del TTC en adhesivos no sensibles a la presión							
Identificación del adhesivo	Modificador	Viscosidad de Brookfield a 150 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 160 °C (cP)	Viscosidad de Brookfield a 177°C (cP)	T _{RBSP} (°C)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)	Elongación (%)
A9	Control 1	4196	3293	2243	64,5	0,81	214
A10	TTC 1	4900	3310	2126	59,0		
A11	TTC 5	11925	9360	2606	66,2	18,0	183

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímeros tribloque cónicos, que comprende:
- 5 primer y segundo bloques finales y un bloque medio entre y unido directamente al primer y segundo bloques finales;
comprendiendo el primer bloque final (bloque B) y el bloque medio (bloque B/A) un copolímero de dieno conjugado y un monómero aromático de monovinilo, y comprendiendo el segundo bloque final (bloque A) un polímero aromático de monovinilo;
- 10 en la que la proporción del dieno conjugado en el primer bloque final es mayor que en el bloque medio y varía entre aproximadamente el 70 y aproximadamente el 90 % en peso del primer bloque final;
adicionalmente en la que el contenido de 1,2-adición de vinilo del primer bloque final (bloque B) está entre el 15 y el 45 %;
y adicionalmente en la que
- 15 el primer bloque final comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico;
el bloque medio comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico;
comprendiendo el segundo bloque final (bloque A) del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico;
y
- 20 teniendo el copolímero tribloque cónico un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 250.000.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero de dieno conjugado es 1,3 butadieno y/o isopreno; y/o
en la que el monómero aromático de monovinilo es estireno; y/o
- 25 en la que la proporción del dieno conjugado en el bloque medio varía entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 70 % en peso del bloque medio.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico está entre 75.000 y 250.000; y/o
- 30 en la que el peso molecular medio máximo del primer bloque final (bloque B) está entre 40.000 y 80.000; y/o
en la que el peso molecular medio en número del segundo bloque final (bloque A) está entre 5.000 y 40.000; y/o
en la que cada uno del primer bloque final (bloque B) y el bloque medio (bloque B/A) tienen un peso molecular medio máximo entre aproximadamente 15.000 y aproximadamente 150.000, preferiblemente entre 40.000 y 80.000; y/o
en la que el segundo bloque final (bloque A) tiene un peso molecular medio en número entre aproximadamente
- 35 2.500 y aproximadamente 100.000, preferiblemente entre 5.000 y 40.000.
4. Una composición que comprende un copolímero tribloque cónico que tiene la configuración general [B-(B/A)-A]_n-X o X-[B-(B/A)-A]_n, donde X es el residuo de un agente de acoplamiento o un iniciador multifuncional y n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y en la que las cadenas de copolímero tribloque cónico [B-(B/A)-A]_n son como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y mezclas de los mismos, en la que:
- 40 (a) el peso molecular medio en número del copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]_n-X o X-[B-(B/A)-A]_n es de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol;
(b) la cantidad total de monómero aromático de monovinilo en el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]_n-X o X-[B-(B/A)-A]_n es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 85 por ciento en peso; y
(c) el contenido de configuración de vinilo total es de aproximadamente el 10 por ciento en peso a aproximadamente el 90 por ciento en peso en base a la cantidad total de dieno conjugado en el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]_n-X o X-[B-(B/A)-A]_n;
- 50 preferiblemente en el que
- (i) el copolímero tribloque cónico con la configuración general [B-(B/A)-A]_n-X está total o parcialmente acoplado con un agente de acoplamiento; o
- 55 (ii) el copolímero tribloque cónico con la configuración general X-[B-(B/A)-A]_n está total o parcialmente iniciado con un iniciador multifuncional.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que
- 60 (i) dicho monómero aromático de monovinilo es estireno y dicho dieno conjugado se selecciona del grupo que consiste en butadieno e isopreno; y/o
(ii) en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas.
6. Una composición bituminosa que comprende:

- (a) al menos un betún;
- 5 (b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; resinas de flujo; resinas taquificantes; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y antioxidantes; y
- (c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición bituminosa incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- 10 (c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y un copolímero de bloque, en la que la composición bituminosa contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de la mezcla;

que opcionalmente comprende adicionalmente al menos un agente emulsionante, en la que dicha composición bituminosa se emulsiona en agua;

- 15 preferiblemente en la que dicho copolímero tribloque cónico está en forma de una paca, en flujo libre, polvo, emulsión o encapsulado.

7. Una composición adhesiva, que comprende:

- 20 (a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; agentes de acoplamiento; agentes de reticulación; fotoiniciadores; y antioxidantes; y
- (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición adhesiva incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- 25 (b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y un copolímero de bloque, en la que la composición adhesiva contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

8. Una composición de sellante, que comprende:

- 30 (a) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas taquificantes; plastificantes; cargas; agentes de acoplamiento; auxiliares de procesamiento; y antioxidantes; y
- (b1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o
- 35 completamente hidrogenadas, y en la que la composición de sellante incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- (b2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o
- 40 completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de sellante contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla.

9. Una composición de plástico, que comprende:

- 45 (a) al menos un plástico seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliuretano, poliéteres, polisulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, poliimididas, polieterimididas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y copolímeros de los mismos;
- (b) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en plastificantes; cargas; agentes de reticulación; auxiliares de procesamiento; antiozonantes; y antioxidantes; y
- 50 (c1) al menos un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y en la que la composición de plástico incluye de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de dicho al menos un copolímero tribloque cónico; o
- (c2) una mezcla de un copolímero tribloque cónico que tiene la composición de una cualquiera de las
- 55 reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas unidades de dieno conjugado están selectiva, parcial o completamente hidrogenadas, y un copolímero de bloque, en la que la composición de plástico contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de la mezcla.

10. Un proceso para elaborar una composición de copolímeros tribloque cónicos como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:

- 60 añadir un disolvente, un modificador polar y monómeros de dieno conjugado y aromáticos de monovinilo a un reactor para formar una mezcla de reacción inicial, en el que la cantidad del modificador polar en la mezcla de reacción inicial es menos del 10 % en peso;
- añadir un compuesto iniciador de organolitio al reactor y polimerizar aniómicamente los monómeros para

formar un primer bloque final, en el que el monómero de dieno conjugado en el primer bloque varía entre el 70 y el 90 % en peso;

añadir más cantidad de monómero de dieno conjugado y/o más cantidad de monómero aromático de monovinilo al reactor y polimerizar para formar un segundo bloque, en el que el monómero de dieno conjugado en el segundo bloque varía entre el 40 y el 70 % en peso;

5

y

formar un tercer bloque, que es otro bloque final, formando de esta manera el copolímero tribloque cónico, en el que el tercer bloque es un homopolímero del monómero aromático de monovinilo, en el que el segundo bloque se une directamente al primer y tercer bloques,

10

en el que el primer bloque comprende del 30 al 60 % en peso del copolímero tribloque cónico,

en el que el segundo bloque comprende del 20 al 50 % en peso del copolímero tribloque cónico,

en el que el tercer bloque comprende del 10 al 40 % en peso del copolímero tribloque cónico;

en el que el disolvente, el modificador polar, el monómero de dieno conjugado y los monómeros aromáticos de monovinilo comprenden una mezcla de reacción total,

15

en el que el modificador polar es menos del 5 % en peso de la mezcla de reacción total,

en el que el peso molecular medio máximo del copolímero tribloque cónico está entre 75.000 y 250.000,

en el que el peso molecular medio máximo del primer bloque está entre 40.000 y 80.000,

y

en el que el peso molecular medio en número del tercer bloque está entre 5.000 y 40.000.

20

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que la temperatura en el reactor se mantiene por debajo de 130 °C, preferiblemente en el que la temperatura en el reactor se mantiene entre 40 y 110 °C.

12. El proceso de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la viscosidad de Mooney del
25 copolímero tribloque cónico es entre 25 y 60.