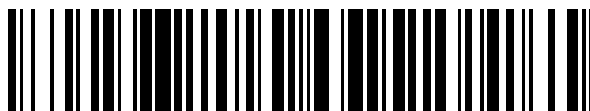


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 920**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2009** **PCT/ES2009/070572**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011** **WO11070182**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009** **E 09807445 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 2511304**

54 Título: **Polímeros multibrazos funcionalizados que comprenden polímeros funcionalizados sintetizados por polimerización aniónica y sus aplicaciones**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2017

73 Titular/es:

DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A. (100.0%)
Pº Castellana 278-280
28046 Madrid, ES

72 Inventor/es:

CORONA GALVÁN, SERGIO;
POLO ABAD, RAFAEL;
PARELLADA FERRER, Mª DOLORES y
ESQUIVEL DE LA GARZA, ALEJANDRO
CLAUDIO

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 647 920 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

Polímeros multibrazos funcionalizados que comprenden polímeros funcionalizados sintetizados por polimerización aniónica y sus aplicaciones

- 5 La presente invención trata de polímeros multibrazos funcionalizados que comprende el producto de la reacción de un agente acoplante y un polímero sintetizado por polimerización aniónica, sus procesos de síntesis y sus diferentes usos, especialmente como adhesivos termofusibles. Por lo tanto la presente invención pertenece al campo de los polímeros.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

- La arquitectura molecular y particularmente la ramificación, i.e. la introducción de brazos múltiples unidos químicamente a un agente de acoplamiento, pueden tener un efecto profundo en la procesabilidad y en las propiedades de los polímeros. La metodología más utilizada comercialmente para producir polímeros multibrazos es la polimerización aniónica. Aunque se han reportado en la literatura diversos agentes de acoplamiento para obtener polímeros ramificados, dos de los agentes de acoplamiento más utilizados son clorosilanos multifuncionales y divinilbenceno. Por ejemplo, la US 3,280,084 describe el uso de divinilbenceno como agente acoplante de cadenas de polibutadienil litio. El polímero resultante tiene una estructura multibrazos en donde el centro está formado por polidivinilbenceno, del cual emergen las cadenas de polibutadieno. Con esta metodología fue posible sintetizar también polímeros multibrazos en donde los brazos estaban formados por copolímeros de estireno y butadieno. En la US 3,639,517 se describe también la utilización del divinilbenceno para obtener copolímeros multibrazos de estireno y butadieno, en donde los brazos tienen pesos moleculares diferentes. Los brazos fueron formados utilizando adiciones múltiples de estireno e iniciador para formar bloques de poliestireno de diferente peso molecular, seguidos de la adición de butadieno, y finalmente del acoplamiento de estos brazos con divinilbenceno para formar los copolímeros multibrazos. Estos polímeros multibrazos sin funcionalizar se han utilizado como mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes.

- Roovers, Hadjichristidis y Fetters (*Macromolecules*, volumen 16, 214 (1983)), y Toporowski y Roovers (*J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, Volumen 24, 3009 (1986)) han descrito un método para obtener polímeros multibrazos empleando clorosilanos multifuncionales. Esta metodología consiste en acoplar cadenas de polímeros activos con policlorosilanos, habiendo obtenido poliisoprenos, polibutadienos y poliestirenos con 12 o 18 brazos al utilizar $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]_4$ o $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3)]_2$, respectivamente.

- También se han empleado exitosamente oligómeros formados por monómeros acrílicos (funcionalizados con al menos un grupo funcional éster, ácido carboxílico, anhídrido o epoxi), copolimerizados con estireno, como agentes de acoplamiento de polímeros obtenidos aniónicamente para obtener polímeros multibrazos (US 7,517,934). Específicamente, utilizando n-butil litio como iniciador, se prepararon en una primera etapa copolímeros poli (estirenil-butadienil) litio. En una segunda etapa, una determinada cantidad del oligómero acrílico fue adicionado a los copolímeros de poli (estirenil-butadienil) litio en una relación inferior a 1, tal que se favoreciera el acoplamiento de cadenas. Con esta metodología fue posible obtener polímeros multibrazos no funcionalizados conteniendo entre 12 y 14 cadenas acopladas. Estos polímeros multibrazos sin funcionalizar se han utilizado en aplicaciones tales como modificación de plásticos, modificación de asfaltos, y adhesivos sensibles a la presión, entre otras.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- La presente invención está relacionada con polímeros multibrazos funcionalizados que provienen de la reacción entre un polímero sintetizado por polimerización aniónica, a partir de iniciadores funcionalizados y protegidos, de fórmula general $\text{Li-Q}_n\text{-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$, y un agente acoplante que tiene de 1 a 30 grupos funcionales, preferiblemente de 5 a 20; que es el oligómero obtenido por polimerización de radicales libres a partir de: al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros alquénaromáticos, monómeros acrílicos epoxi funcionales y mezclas de ellos; y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros acrílicos epoxi-funcionales, monómeros acrílicos anhídrido-funcionales, monómeros acrílicos éster-funcionales, monómeros acrílicos ácido carboxílico-funcionales y cualquiera de sus mezclas, donde el agente acoplante tiene un peso molecular promedio en número desde 1.000 hasta 10.000 g/mol, y un peso molecular promedio desde 1.500 hasta 20.000 g/mol; dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC). La presente invención también trata de los polímeros obtenidos por la desprotección del grupo protector $(\text{A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$, y de los polímeros multibrazos funcionalizados hidrogenados. También se describen tanto los procesos de obtención de dichos polímeros así como sus usos, especialmente en composiciones adhesivas termofusibles, en modificación de plásticos y en modificación de asfaltos. Los polímeros de la invención presentan ventajas en comparación con los del estado de la técnica, respecto a sus propiedades mecánicas, reológicas en mezclas, y de interaccionar física o químicamente con diferentes sustratos. Ello les permite utilizarse ventajosamente en aplicaciones tales como adhesivos termofusibles, en la modificación de asfaltos y en la modificación de impacto de plásticos de ingeniería, entre otras.

El primer aspecto a considerar es un polímero multibrazos funcionalizado que comprende el producto de la reacción de:

- 5 (a) un agente acoplante con un número de grupos funcionales de 1 a 30, preferiblemente de 5 a 20; que es el oligómero obtenido por polimerización de radicales libres a partir de: al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros alquenilaromáticos, monómeros acrílicos epoxi funcionales y mezclas de ellos; y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros acrílicos epoxi-funcionales, monómeros acrílicos anhídrido-funcionales, monómeros acrílicos éster- funcionales, monómeros acrílicos ácido carboxílico-funcionales y cualquiera de sus mezclas, donde el agente acoplante tiene un peso molecular promedio en número desde 1.000 hasta 10.000 g/mol, y un peso molecular promedio desde 1.500 hasta 20.000 g/mol; dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC). Son conocidos en la técnica los agentes acoplantes útiles para el tipo de polímeros multibrazos obtenidos en la presente invención, pudiendo ser por ejemplo un oligómero formado por monómeros acrílicos (funcionalizados con al menos un grupo funcional éster, ácido carboxílico, anhídrido o epoxi) copolimerizados con estireno (por ejemplo los descritos en la US 7,517,934), o alternativamente divinilbenceno (descritos en las US 3,280,084 y US 3,949,020), o alternativamente clorosilanos multifuncionales (Roovers, Hadjichristidis y Fetters (*Macromolecules*, volumen 16, 214 (1983)), y Toporowski y Roovers (*J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, Volumen 24, 3009 (1986)). El agente acoplante preferido es un oligómero obtenido al polimerizar vía radicales libres al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros acrílicos epoxi-funcionales, monómeros acrílicos anhídrido-funcionales, monómeros acrílicos éster-funcionales, monómeros acrílicos ácido carboxílico-funcionales y cualquiera de sus mezclas, donde el agente acoplante tiene un peso molecular promedio en número desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 10.000 g/mol, y un peso molecular promedio en peso desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 20.000 g/mol, donde los grupos funcionales presentes en los monómeros acrílicos son los responsables de las reacciones de acoplamiento; (b) y un polímero sintetizado por polimerización aniónica,

caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica, también conocido como polímeros polimerizados aniónicamente en el contexto de la presente invención, es de fórmula (I): $\text{Li-Q}_n\text{-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$; donde Q son monómeros alquenilaromáticos, de dieno conjugado o mezclas de ellos polimerizados aniónicamente a partir de Li-Z; Z es un grupo conector hidrocarbilo ramificado o no ramificado de 3 a 25 átomos de carbono; T es oxígeno; (A-R¹R²R³) es un grupo protector en el que A es un elemento seleccionado entre C o Si; R¹, R², R³ son seleccionados independientemente entre hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquilo sustituidos C₁-C₅, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino, arilo o grupos arilo sustituidos con C₁-C₅, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino, cicloalquilo de entre 5 y 12 átomos de carbono o grupos cicloalquilo de entre 5 y 12 átomos de carbono sustituidos con C₁-C₅ alquilo, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino; m es 1; n es el número de unidades de monómero diénico, de monómero alquenilaromático, o de cualquiera de sus mezclas polimerizadas aniónicamente. En el contexto de la presente invención se entiende C₁-C₅ alquilo como una cadena alquílica de 1 a 5 átomos de carbono, siendo ésta lineal o ramificada, preferentemente lineal, ejemplos de tales grupos C₁-C₅ alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo. Evidentemente, como es conocido en la técnica y como se explica más adelante, para que la reacción de acoplamiento tenga lugar entre el agente acoplante y el polímero sintetizado por polimerización aniónica, el segundo debe estar activo, o "vivo", total o parcialmente. Estos materiales procesan más fácilmente que los lineales, exhibiendo asimismo menor viscosidad que uno lineal de peso molecular similar. Además se pueden observar mejoras en la reología, en la compatibilidad y en la polaridad de los polímeros multibrazos, lo que otorga ventajas tales como compatibilidad con un mayor número de sustratos. Adicionalmente se mejora su actividad superficial, haciéndoles útiles en aplicaciones en donde se busca mejorar la adhesión, la compatibilidad, la miscibilidad y la dispersabilidad. Los grupos funcionales presentes en los polímeros multibrazos también pueden utilizarse ventajosamente para alterar las propiedades superficiales de polímeros sin funcionalizar. Cuando los polímeros multibrazos de la presente invención se mezclan con polímeros sin funcionalizar, los grupos funcionales, de diferente naturaleza que los polímeros sin funcionalizar, se separan y migran a la superficie de la mezcla, modificando así sus propiedades superficiales.

El segundo aspecto son los polímeros multibrazos funcionalizados derivados de los del primer aspecto, como es el polímero obtenible por la desprotección del grupo protector (A-R¹R²R³)_m presente en los polímeros funcionalizados multibrazos, así como los polímeros multibrazos funcionalizados hidrogenados caracterizados porque son obtenibles por la hidrogenación de cualquiera de los polímeros definidos en el primer aspecto o los obtenibles por la desprotección de estos, definidos en este segundo aspecto.

El tercer aspecto a considerar es un método para la preparación de cualquiera de los polímeros como se definen en los aspectos primero y segundo, que comprende hacer reaccionar el polímero sintetizado por polimerización aniónica con el agente acoplante, además de un método para la obtención de un polímero multibrazos hidrogenado del aspecto primero, caracterizado porque comprende hidrogenar los polímeros multibrazos funcionalizados a una temperatura entre 25 y 150 °C antes de eliminar los grupos protectores.

El cuarto aspecto es un método para la obtención del polímero multibrazos hidrogenado del aspecto segundo, caracterizado porque comprende hidrogenar los polímeros multibrazos funcionalizados a una temperatura entre 25 y 150 °C después de eliminar los grupos protectores.

5 Los polímeros multibrazos hidrogenados de los aspectos tercero y cuarto además de presentar las ventajas descritas en los aspectos primero y segundo proveen a los materiales de estabilidad térmica, hidrolítica y a la radiación ultravioleta, esencial para aplicaciones que requieren alta estabilidad térmica o en donde se expongan los materiales a ambientes húmedos o a la atmósfera.

10 El quinto aspecto es un método para la obtención de los polímeros multibrazos desprotegidos como se define en el aspecto segundo, caracterizado porque los grupos protectores son eliminados mediante un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido acético, ácido p-toluensulfónico, resina de intercambio iónico Amberlyst® 15, generalmente a la temperatura de reflujo del disolvente de los polímeros multibrazo, o mediante otros métodos descritos en T.W. Greene and P.G.M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, Segunda edición, Wiley, New York, 1991.

15 El sexto aspecto es una composición adhesiva que contiene el polímero multibrazos funcionalizado según los aspectos primero y segundo, caracterizada porque el producto de la reacción contiene aproximadamente desde 0,001 hasta 5% en peso de agente acoplante basado en la cantidad total de agente acoplante y polímero sintetizado por polimerización aniónica, que se hicieron reaccionar según el aspecto primero.

20 El séptimo aspecto es un material reforzado o un material compuesto que comprende el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de los aspectos primero o segundo, mezclado con un material reforzante o con un material que va a ser reforzado. Este material reforzado comprende, pero no está limitado, asfaltos, adhesivos, mezclas con otros plásticos y nanomateriales.

25 El octavo aspecto es un asfalto modificado que comprende asfalto mezclado con el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de los aspectos primero o segundo. Los asfaltos que comprenden los polímeros muestran buena compatibilidad en el medio y buenas propiedades físicas.

30 El noveno aspecto es un plástico modificado que comprende un plástico mezclado con el polímero multibrazos funcionalizado como se define en cualquiera de los aspectos primero y segundo, la mezcla contiene aproximadamente desde 1 hasta 40 por ciento en peso de polímero multibrazos funcionalizado, basado en el peso total del polímero multibrazos funcionalizado y el plástico. El polímero mejora las propiedades físicas, y en especial la resistencia al impacto respecto al plástico virgen.

35 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se describen realizaciones preferentes para llevar a cabo la presente invención.

40 Normalmente la cantidad de cadenas reactivas de polímero sintetizado por polimerización aniónica es muy superior en moles a las de agente acoplante, por lo que puede ser que no todas estén unidas covalentemente al agente acoplante, aunque preferiblemente entre 1 y 30 cadenas del polímero sintetizado por polimerización aniónica están unidas covalentemente al agente acoplante. El polímero multibrazos funcionalizado de fórmula $\text{Li-Q}_n\text{-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$ descrito en el aspecto primero está caracterizado porque T es oxígeno. Estas funcionalidades mejoran la actividad superficial y los hace útiles en aplicaciones en donde se busca mejorar la adhesión, la compatibilidad, la miscibilidad y la dispersabilidad.

45 Como ya se ha comentado en el primer aspecto, Z es un grupo conector hidrocarbilo ramificado o no ramificado de 3 a 25 átomos de carbono. Los grupos Z útiles para la síntesis de los polímeros de la invención son conocidos en la técnica, pero preferiblemente Z es propil, isopropil, butil, isobutil, sec-butil, terc-butil, pentil, isopentil, neopentil, terc-pentil, hexil, isohexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, tridecil, tetradecil, pentadecil, hexadecil, heptadecil o octadecil.

50 Los grupos R^1 , R^2 y R^3 junto con A forman los grupos protectores. Los grupos protectores de O, N ó S son muy conocidos y utilizados en la técnica. R^1 , R^2 y R^3 pueden ser independientemente seleccionados entre metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, sec-butil, terc-butil, pentil, isopentil, neopentil y terc-pentil. Normalmente se prefieren grupos protectores basados en carbono, es decir cuando A es carbono (C), porque suelen ser más fácilmente disponibles y económicos, pero cuando Z es oxígeno (O) se obtienen buenos resultados con grupos protectores basados en silicio (Si).

55 Los polímeros sintetizados por polimerización aniónica útiles para la presente invención son conocidos en el estado de la técnica. Estos polímeros sintetizados por polimerización aniónica son susceptibles de experimentar reacciones de finalización o reacciones de acoplamiento con los agentes acoplantes. La polimerización aniónica es una técnica bien conocida que usa iniciadores, tales como iniciadores orgánicos de metales alcalinos, para polimerizar diolefinas

conjugadas u otros monómeros polimerizables aniómicamente. La polimerización aniónica puede llevarse a cabo en un proceso continuo, por lotes o semicontinuo. Los polímeros producidos por polimerización aniónica se denominan comúnmente "polímeros vivos", debido a que cada paso de reacción de monómero crea un nuevo carbanión, permitiendo que el polímero continúe creciendo hasta que los monómeros se han consumido en su totalidad. Los polímeros permanecen activos aún después de que los monómeros se hayan agotado, y continuarán reaccionando y creciendo si se suministra monómero adicional. Se puede encontrar una descripción detallada de la metodología de polimerización aniónica en "Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications", Hsieh, H.L., Quirk, Roderic P., Marcel Dekker Inc, New York, 1996, la cual está incorporada a la presente solicitud mediante referencia. La polimerización aniónica es una metodología particularmente atractiva para la producción de copolímeros de bloque con estructuras bien definidas. Los polímeros obtenidos por esta vía pueden ser polímeros radiales, lineales o ramificados, dependiendo de las funcionalidades de los iniciadores o agentes acoplantes usados para elaborarlos.

La polimerización aniónica se lleva a cabo típicamente en solventes hidrocarbonados no polares, a temperaturas moderadas, al vacío o en atmósfera inerte, utilizando reactivos altamente purificados con el fin de evitar la terminación prematura del iniciador o de las cadenas polimerizadas. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros, incluyendo tanto copolímeros aleatorios como en bloque. Los polímeros comerciales sintetizados por polimerización aniónica, o polimerizados aniómicamente, incluyen polímeros termoplásticos, elastoméricos, y termoplástico-elastoméricos.

Los polímeros sintetizados por polimerización aniónica, para uso en la presente invención, tienen un peso molecular promedio en el pico de la distribución desde aproximadamente 3.000 g/mol hasta aproximadamente 400.000 g/mol. Esto incluye polímeros sintetizados por polimerización aniónica que tienen un peso molecular, desde aproximadamente 20.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, si bien la invención no está limitada a polímeros que caigan dentro de estos rangos de peso molecular. En la presente invención tanto los pesos moleculares de los polímeros sintetizados por polimerización aniónica como los pesos moleculares de los polímeros multibrazos funcionalizados se refieren al peso molecular en el pico de la distribución, M_p .

Las diolefinas conjugadas (o dienos) apropiadas para su uso en la obtención de estos polímeros sintetizados por polimerización aniónica son conocidas en la técnica e incluyen, pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-*n*-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 2,4-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-*n*-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, y mirceno.

Ejemplos de monómeros alquenilaromáticos polimerizables aniómicamente incluyen, sin limitación a ellos: estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 1-alfa-metilvinilnaftaleno, 2-alfa-metilvinilnaftaleno, 1,2-difenil-4-metilhexeno y mezclas de ellos, así como sus derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, y alquilarilo en los que el número total de átomos de carbono en los constituyentes combinados no es superior a 18 generalmente. Ejemplos de estos últimos compuestos incluyen: 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-fenilestireno, 4-*p*-tolilestireno, 4-(*terc*-butil)-estireno, 2,4-diviniltolueno y 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno.

Otros monómeros polimerizables aniómicamente, incluyen acrilamidas, acrilonitrilos, nitrobutenos, isocianatos de vinilo, anhídridos, metacrilatos, acrilatos, carbodiimidas, lactonas, lactamas, siloxanos cíclicos, y etileno.

A partir de los monómeros polimerizados aniómicamente se pueden obtener diferentes polímeros/copolímeros que incluyen, sin limitación a ellos, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, poliéteres, poliacetales, y óxidos de polifenileno. Estos polímeros pueden ser también elastómeros y elastómeros termoplásticos elaborados de copolímeros en bloque, graduales (tapered) o aleatorios de estireno (S), butadieno (B) e isopreno (I) de tamaños y cantidad de bloques variables. Los ejemplos de estos elastómeros y elastómeros termoplásticos incluyen copolímeros en bloque SB, SI, SBR, (SB)_mS (en donde m es un entero), SBS, SIS, BSB, ISI, así como también sus contrapartes hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas, incluyendo SEBS, SEB, SEP y otros. A manera de ilustración, los ejemplos de polímeros sintetizados por polimerización aniónica que son apropiados para su uso como modificadores de asfaltos y adhesivos incluyen elastómeros lineales producidos por la copolimerización de al menos un monómero alquenilaromático, y al menos un monómero dieno conjugado.

En una realización preferente el polímero multibrazos funcionalizado está caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica, es sintetizado a partir de monómeros dieno conjugados y de monómeros alquenilaromáticos, y en donde la parte diénica tiene un contenido aproximadamente desde 8 hasta 80 % molar de estructuras 1,2.

En algunas modalidades de los elastómeros lineales, la proporción molar del monómero alquenilaromático con respecto al monómero dieno conjugado abarca preferiblemente aproximadamente desde 0,1 hasta aproximadamente 1,0, preferiblemente, aproximadamente desde 0,2 hasta aproximadamente 0,5 y más preferiblemente, aproximadamente desde 0,3 hasta 0,4.

En un proceso preferente de polimerización, el polímero multibrazos funcionalizado descrito en el aspecto primero, se caracteriza porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica se obtiene a partir de monómeros alquenilaromáticos, monómeros dieno conjugados o mezclas de ellos. Por ejemplo para su uso en mezclas con plásticos los presentes inventores sorprendentemente han detectado que se obtienen buenos resultados cuando estos comprenden poliestireno.

Como ejemplo de la polimerización preferente citada anteriormente, el polímero sintetizado por polimerización aniónica es obtenido a partir de monómeros alquenilaromáticos y de monómeros dieno conjugados en una proporción molar de monómero aromático de vinilo con respecto a monómero dieno conjugado aproximadamente desde 0,05 hasta 1,0.

Preferiblemente el polímero multibrazos funcionalizado comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros aleatorios, en bloque o progresivos elaborados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno.

Los pesos moleculares de los brazos del polímero de la invención se pueden ajustar en función de la necesidad y variando la cantidad de monómeros polimerizados (n) pero normalmente tienen un peso molecular en el pico de la distribución, M_p , aproximadamente desde 3.000 hasta 300.000 g/mol. Preferiblemente el M_p de los brazos va de 20.000 g/mol a 200.000 g/mol.

El peso molecular de los polímeros sintetizados por polimerización aniónica en la presente invención se mide convenientemente mediante un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), el cual ha sido calibrado empleando el método de la curva de calibración universal. La calibración se efectúa con polímeros de peso molecular conocido y estos deben poseer la misma estructura molecular y la misma composición que tienen los polímeros a caracterizar. Los polímeros sintetizados por polimerización aniónica son esencialmente monodispersos (el cociente peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número es cercano a uno), siendo adecuado reportar el peso molecular en el pico de la distribución, M_p , como el peso molecular del polímero. De igual manera, el peso molecular de los polímeros multibrazos reportado corresponde al peso molecular en el pico de la distribución de las cadenas acopladas. La determinación del grado de acoplamiento de los polímeros ramificados, esto es la determinación del número de brazos unidos covalentemente al polímero multibrazos, se determina al relacionar el peso molecular del polímero multibrazos en el pico de la distribución con el del peso molecular del brazo en el pico de la distribución.

El polímero sintetizado por polimerización aniónica puede contener monómeros alquenilaromáticos, de dieno conjugado o mezclas de ellos los cuales se polimerizan aniónicamente. En una realización la cantidad de monómeros de dienos conjugados varía entre un 8 hasta un 80 % molar.

Ejemplos de iniciadores del polímero sintetizado por polimerización aniónica funcionalizado y protegido de fórmula (II): $Li-Z-T-(A-R^1R^2R^3)_m$, incluyen pero no está limitado a:

terc-alcoxi-alquillitios, omega (terc-alcoxi)-1-alquillitios tales como 3-(1,1-dimetiletoxi)-1-propillitio y 3-(terc-butildimetilsililoxi)-1-propillitio, terc-alquiltio-alquillitios, omega-(terc-alquiltio)-1-alquillitios tales como 3-(1,1-dimetileiltio)-1-propillitio, omega-(terc-butoxidimetilsililoxi)-1-alquillitios, omega-(terc-butoxidimetilsililtio)-1-alquillitios, (dialquilamino)-1-alquillitios, omega-(dialquilamino)-1-alquillitios tales como 3-(dimetilamino)-1-propillitio, (bis-terc-alquilsililamino)-1-alquillitios, y omega-(bis-terc-alquilsililamino)-1-alquillitios tales como y 3-(di-terc-butildimetilsililamino)-1-propillitio.

Ejemplos adicionales que pueden ser utilizados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a:

3-(1,1-dimetiletoxi)-1-propillitio,
3-(1,1-dimetiletoxi)-2-metil-1-propillitio,
3-(1,1-dimetiletoxi)-2,2-dimetil-1-propillitio,
4-(1,1-dimetiletoxi)-1-butillitio,
5-(1,1-dimetiletoxi)-1-pentillitio,
6-(1,1-dimetiletoxi)-1-hexillitio,
8-(1,1-dimetiletoxi)-1-octillitio,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-1-propillitio,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-2-metil-1-propillitio,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-2,2-dimetil-1-propillitio,
4-(1,1-dimetilpropoxi)-1-butillitio,
5-(1,1-dimetilpropoxi)-1-pentillitio,
6-(1,1-dimetilpropoxi)-1-hexillitio,

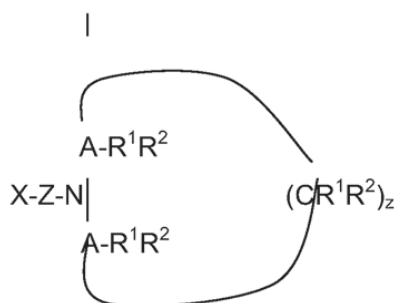
- 8-(1,1-dimetilpropoxi)-1-octillitio,
 3-(t-butildimetilsililoxi)-1-propillitio,
 3-(t-butildimetilsililoxi)-2-metil-1-propillitio,
 3-(t-butildimetilsililoxi)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 5 4-(t-butildimetilsililoxi)-1-butillitio,
 5-(t-butildimetilsililoxi)-1-pentillitio,
 6-(t-butildimetilsililoxi)-1-hexillitio,
 8-(t-butildimetilsililoxi)-1-octillitio
 3-(trimetilsililoxi)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 10 3-(dimetilamino)-1-propillitio,
 3-(dimetilamino)-2-metil-1-propillitio,
 3-(dimetilamino)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 4-(dimetilamino)-1-butillitio,
 5-(dimetilamino)-1-pentillitio,
 15 6-(dimetilamino)-1-hexillitio,
 8-(dimetilamino)-1-propillitio,
 3-(hexametilenoinino)-1-propillitio,
 4-(hexametilenoinino)-1-butillitio,
 5-(hexametilenoinino)-1-pentillitio,
 20 6-(hexametilenoinino)-1-hexillitio,
 8-(hexametilenoinino)-1-octillitio,
 3-(t-butildimetilsililitio)-1-propillitio,
 3-(t-butildimetilsililitio)-2-metil-1-propillitio,
 3-(t-butildimetilsililitio)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 25 4-(t-butildimetilsililitio)-1-butillitio,
 6-(t-butildimetilsililitio)-1-hexillitio,
 3-(trimetilsililitio)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 3-(1,1-dimetiletiltio)-1-propillitio,
 3-(1,1-dimetiletiltio)-2-metil-1-propillitio,
 30 3-(1,1-dimetiletiltio)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 4-(1,1-dimetiletiltio)-1-butillitio,
 5-(1,1-dimetiletiltio)-1-pentillitio,
 6-(1,1-dimetiletiltio)-1-hexillitio,
 8-(1,1-dimetiletiltio)-1-octillitio,
 35 3-(1,1-dimetilpropiltio)-1-propillitio,
 3-(1,1-dimetilpropiltio)-2-metil-1-propillitio,
 3-(1,1-dimetilpropiltio)-2,2-dimetil-1-propillitio,
 4-(1,1-dimetilpropiltio)-1-butillitio,
 5-(1,1-dimetilpropiltio)-1-pentillitio,
 40 6-(1,1-dimetilpropiltio)-1-hexillitio,
 y 8-(1,1-dimetilpropiltio)-1-octillitio.

Los compuestos de fórmula (II) $\text{Li-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$ pueden ser preparados cuando dicha fórmula representa los compuestos de formula $\text{Li-Z-O-C-R}^1\text{R}^2\text{R}^3$, Li-Z- mediante la reacción de sus respectivos haloalquenos, e.g. Cl-Z-T-
 45 $(\text{A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$ y $\text{Br-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$, con litio metal usando como disolvente un hidrocarburo inerte a una temperatura hasta la temperatura de reflujo.

Aminas terciarias 1-haloalquenos útiles para la preparación de por ejemplo los compuestos $\text{Li-Z-N-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ aquí
 50 descritos, son compuestos con la siguiente estructura:



Y



55

Siendo z un entero de 1 a 7
y X un halógeno, preferiblemente Cl o Br.

Ejemplos de aminas terciarias 1-haloalquenos incluyen pero no está limitado a:

- 5 3-(N,N-dimetilamino)-1-propil haluro,
3-(N,N-dimetilamino)-2-metil-1-propil haluro,
3-(N,N-dimetilamino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(N,N-dimetilamino)-1-butil haluro,
5-(N,N-dimetilamino)-1-pentil haluro,
10 6-(N,N-dimetilamino)-1-hexil haluro,
3-(N,N-dietilamino)-1-propil haluro,
3-(N,N-dietilamino)-2-metil-1-propil haluro,
3-(N,N-dietilamino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(N,N-dietilamino)-1-butil haluro,
15 5-(N,N-dietilamino)-1-pentil haluro,
6-(N,N-dietilamino)-1-hexil haluro,
3-(N-etil-N-metilamino)-1-propil haluro,
3-(N-etil-N-metilamino)-2-metil-1-propil haluro,
3-(N-etil-N-metilamino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
20 4-(N-etil-N-metilamino)-1-butil haluro,
5-(N-etil-N-metilamino)-1-pentil haluro,
6-(N-etil-N-metilamino)-1-hexil haluro,
3-(piperidino)-1-propil haluro, 3-(piperidino)-2-metil-1-propil haluro,
3-(piperidino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
25 4-(piperidino)-1-butil haluro,
5-(piperidino)-1-pentil haluro,
6-(piperidino)-1-hexil haluro,
3-(pyrrolidino)-1-propil haluro,
3-(pyrrolidino)-2-metil-1-propil haluro,
30 3-(pyrrolidino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(pyrrolidino)-1-butil haluro,
5-(pyrrolidino)-1-pentil haluro,
6-(pyrrolidino)-1-hexil haluro,
3-(hexametenimino)-1-propil haluro,
35 3-(hexametenimino)-2-metil-1-propil haluro,
3-(hexametenimino)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(hexametenimino)-1-butil haluro,
5-(hexametenimino)-1-pentil haluro,
6-(hexametenimino)-1-hexil haluro,
40 3-(N-isopropil-N-metil)-1-propil haluro,
2-(N-isopropil-N-metil)-2-metil-1-propil haluro,
3-(N-isopropil-N-metil)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
y 4-(N-isopropil-N-metil)-1-butil haluro,

- 45 Siendo el grupo halo- o haluro seleccionado entre cloro y bromo.

Haloalcanos omega-hidroxi protegidos útiles para la presente invención incluyen pero no está limitado a:

- 50 3-(1,1-dimetiletoxi)-1-propil haluro,
3-(1,1-dimetiletoxi)-2-metil-1-propil haluro,
3-(1,1-dimetiletoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(1,1-dimetiletoxi)-1-butil haluro,
5-(1,1-dimetiletoxi)-1-pentil haluro,
6-(1,1-dimetiletoxi)-1-hexil haluro,
55 8-(1,1-dimetiletoxi)-1-octil haluro,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-1-propil haluro,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-2-metil-1-propil haluro,
3-(1,1-dimetilpropoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
4-(1,1-dimetilpropoxi)-1-butil haluro,
60 5-(1,1-dimetilpropoxi)-1-pentil haluro,
6-(1,1-dimetilpropoxi)-1-hexil haluro,
8-(1,1-dimetilpropoxi)-1-octil haluro,
4-(metoxi)-1-butil haluro,
4-(etoxi)-1-butil haluro,
65 4-(propiloxi)-1-butil haluro,

- 4-(1-metiletoxi)-1-butil haluro,
 3-(triphenilmetoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 4-(triphenilmetoxi)-1-butil haluro,
 3-[3-(dimetilamino)-1-propiloxi]-1-propil haluro,
 5 3-[2-(dimetilamino)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 3-[2-(dietilamino)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 3-[2-(diisopropil)amino)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 3-[2-(1-piperidino)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 3-[2-(1-pyrrolidino)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 10 4-[3-(dimetilamino)-1-propiloxi]-1-butil haluro,
 6-[2-(1-piperidino)-1-etoxi]-1-hexil haluro,
 3-[2-(metoxi)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 3-[2-(etoxi)-1-etoxi]-1-propil haluro,
 (metoxi)-1-etoxi]-1-butil haluro,
 15 5-[2-(etoxi)-1-etoxi]-1-pentil haluro,
 3-[3-(metiltio)-1-propiloxi]-1-propil haluro,
 3-[4-(metiltio)-1-butiloxi]-1-propil haluro,
 3-(metiltiometoxi)-1-propil haluro,
 6-[3-(metiltio)-1-propiloxi]-1-hexil haluro,
 20 3-[4-(metoxi)-benziloxi]-1-propil haluro,
 3-[4(1,1-dimetiletoxi)-benziloxi]-1-propil haluro,
 3-[2,4-(dimetoxi)benziloxi]-1-propil haluro,
 8-[4-(metoxi)-benziloxi]-1-octil haluro,
 4-[4(metiltio)-benziloxi]-1-butil haluro,
 25 3-[4-dimetilamino)-benziloxi]-1-propil haluro,
 6-[4-(dimetilamino)-benziloxi]-1-hexil haluro,
 5(triphenilmetoxi)-1-pentil haluro,
 6-(triphenilmetoxi)-1-hexil haluro,
 8-(triphenilmetoxi)-1-octil haluro.
 30 3-(t-butildimetilsililoxi)-1-propil haluro,
 3-(t-butildimetil-sililoxi)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(t-butildimetilsililoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 4-(t-butildimetilsililoxi)-1-butil haluro,
 5-(t-butildimetil-sililoxi)-1-pentil haluro,
 35 6-(t-butildimetilsililoxi)-1-hexil haluro,
 8-(t-butildimetilsililoxi)-1-octil haluro,
 3-(t-butildiphenilsililoxi)-1-propil haluro,
 3-(t-butildiphenilsililoxi)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(t-butildiphenilsililoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 40 6-(t-butildimetilsililoxi)-1-hexil haluro,
 y 3-(trimetilsililoxi)-2,2-dimetil-1-propil haluro.

Siendo el grupo halo- o haluro seleccionado entre cloro y bromo.

- 45 Estos haloalcanos omega-hidroxi protegido pueden ser preparados por procesos descritos en A. Alexaquis, M. Gardette, and S. Colin, Tetrahedron Letters, 29,1988, 2951. B. Figadere, X. Franck and A. Cave, Tetrahedron Letters, 34, 1993, 5893, J. Almena, F. Foubelo and M. Yus, Tetrahedron, 51,1995,11883. T. Ferrari and P.Vogel, SYNLETT, 1991,233.

- 50 Haloalcanos omega-tio protegidos están aquí descritos:

- 3-(metiltio)-1-propil haluro,
 3-(metiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(metiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 55 4-(metiltio)-1-butil haluro,
 5-(metiltio)-1-pentil haluro,
 6-(metiltio)-1-hexil haluro,
 8-(metiltio)-1-octil haluro,
 3-(metoximetiltio)-1-propil haluro,
 60 3-(metoximetiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(metoximetiltio)-2,2dimetil-1-propil haluro,
 4-(metoximetiltio)-1-butil haluro,
 5-(metoximetiltio)-1-pentil haluro,
 6-(metoximetiltio)-1-hexil haluro,
 65 8-(metoximetiltio)-1-octil haluro,

- 3-(1,1-dimetiletiltio)-1-propil haluro,
 3-(1,1-dimetyietiltio)-2-metil-propil haluro,
 3-(1,1-dimetiletiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 4-(1,1-dimetiletiltio)-1-butil haluro,
 5 5-(1,1-dimetiletiltio)-1-pentil haluro,
 6-(1,1-dimetiletiltio)-1-hexil haluro,
 8-(1,1-dimetiletiltio)-1-octil haluro,
 3-(1,1-dimetilpropiltio)-1-propil haluro,
 3-(1,1-dimetilpropiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 10 3-(1,1-dimetilpropiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 4-(1,1-dimetilpropiltio)-1-butil haluro,
 5-(1,1-dimetilpropiltio)-1-pentil haluro,
 6-(1,1-dimetilpropiltio)-1-hexil haluro,
 8-(1,1-dimetilpropiltio)-1-octil haluro,
 15 3-(ciclopentiltio)-1-propil haluro,
 3-(ciclopentiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(ciclopentiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 4-(ciclopentiltio)-1-butil haluro,
 5-(ciclopentiltio)-1-pentil haluro,
 20 6-(ciclopentiltio)-1-hexil haluro,
 8-(ciclopentiltio)-1-octil haluro,
 3-(ciclohexiltio)-1-propil haluro,
 3-(ciclohexiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(ciclohexiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 25 4-(ciclohexiltio)-1-butil haluro,
 5-(ciclohexiltio)-1-pentil haluro,
 6-(ciclohexiltio)-1-hexil haluro,
 8-(ciclohexiltio)-1-octil haluro,
 3-(t-butildimetilsiltio)-1-propil haluro,
 30 3-(t-butildimetilsiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 3-(t-butildimetilsiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro,
 3-(t-butildimetilsiltio)-2-metil-1-propil haluro,
 4-(t-butildimetilsiltio)-1-butil haluro,
 6-(t-butildimetilsiltio)-1-hexil haluro
 35 y 3-(trimetilsiltio)-2,2-dimetil-1-propil haluro.

Siendo el grupo halo- o haluro seleccionado entre cloro y bromo.

- 40 Estos haloalcanos omega-tio protegidos pueden ser preparados por procesos descritos en Franck and A. Cave, Tetrahedron Letters, 34,1993, 5893, J. Almena, F. Foubelo, and M. Yus, Tetrahedron, 51, 1995, 11883, D. F. Taber and Y. Wang, J. Org. Chem., 58,1993, 6470, F. D. Toste and I. W. J. Still, Synlett, 1995, 159 and U. S. Patent No. 5,493,044.

- 45 Como ya se ha comentado anteriormente no todas las cadenas de polímero sintetizado por polimerización aniónica están unidas covalentemente al agente acoplante. El porcentaje de cadenas acopladas puede variar aproximadamente de un 2 hasta un 98 % en peso, estando preferiblemente unidas covalentemente al agente acoplante entre 1 y 30 cadenas del polímero sintetizado por polimerización aniónica, al agente acoplante. Preferiblemente, la cantidad de agente acoplante adicionado es tal que la relación molar de polímero sintetizado por polimerización aniónica a agente de acoplamiento es de 1:1 a 30:1.

- 50 El polímero sintetizado por polimerización aniónica puede tener un peso molecular en el pico de la distribución aproximadamente desde 20.000 hasta 500.000 g/mol.

- 55 En otra realización del primer aspecto de la invención, el polímero multibrazos funcionalizado se caracteriza porque este tiene un peso molecular en el pico de la distribución desde 5.000 hasta 2.000.000 g/mol.

- Normalmente el agente acoplante se encuentra en menor proporción, por lo que en una realización preferida varía de un 0,001 hasta un 5 % en peso de agente acoplante basado en la cantidad total de agente acoplante y polímero sintetizado por polimerización aniónica de la reacción.

- 60 El agente acoplante preferido de la presente invención es el oligómero obtenido por polimerización vía radicales libres a partir: de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros alquienil aromáticos, monómeros acrílicos epoxi funcionales y mezclas de ellos; y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros acrílicos epoxi-funcionales, monómeros acrílicos anhídrido-funcionales, monómeros acrílicos éster- funcionales, monómeros acrílicos ácido carboxílico-funcionales y cualquiera de sus mezclas, donde

- 5 el agente acoplante tiene un peso molecular promedio en número desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10.000 g/mol, y un peso molecular promedio en peso desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 20.000 g/mol. Los pesos moleculares promedio en peso o promedio en número son calculados mediante GPC, como se describió anteriormente, pero en este caso referidos a estándares de poliestireno. Este agente acoplante es comercializado por ejemplo como ADR-4318®, comercializado por BASF. Los oligómeros preferidos como agentes acoplantes son los que contienen aproximadamente de un 1 hasta un 60 % molar de monómeros acrílicos epoxi-funcionales o ácido carboxílico-funcionales.
- 10 Otros agentes acoplantes preferidos incluyen clorosilanos multifuncionales. En otra modalidad también se pueden utilizar mezclas de los agentes acoplantes preferidos.
- Todas las realizaciones preferidas del primer aspecto de la invención son válidas para el segundo aspecto.
- 15 Los métodos de preparación de los polímeros multibrazos funcionalizados del primer y segundo aspecto y las realizaciones preferidas de la presente invención son conocidos para un experto en la materia, aunque a continuación se desglosan las realizaciones preferidas para los métodos de síntesis de dichos polímeros.
- 20 Una realización preferida comprende hacer reaccionar el polímero sintetizado por polimerización aniónica con el agente acoplante. La reacción de acoplamiento preferiblemente se realiza en la misma zona de reacción donde se lleva a cabo la síntesis del polímero sintetizado por polimerización aniónica.
- Preferiblemente el polímero sintetizado por polimerización aniónica es sintetizado en una primera etapa de reacción y se hace reaccionar con el agente acoplante en una segunda etapa de reacción.
- 25 En otra realización el método de polimerización comprende polimerizar los monómeros del polímero sintetizado por polimerización aniónica, añadir una cantidad suficiente de agente de terminación para desactivar una parte de las cadenas vivientes en el polímero sintetizado por polimerización aniónica y hacer reaccionar al menos algunas de las cadenas vivientes con el agente acoplante.
- 30 En otra realización preferida la proporción de agente acoplante con respecto al polímero sintetizado por polimerización aniónica podría ser de 0,001 hasta 5 % en peso. Preferiblemente el número promedio de cadenas de polímero sintetizado por polimerización aniónica que se hace reaccionar con el agente acoplante es aproximadamente desde 2 hasta 30.
- 35 El método de polimerización citado según los aspectos anteriores, se caracteriza preferiblemente porque desde 2 hasta 90 % molar del polímero sintetizado por polimerización aniónica experimenta reacciones de acoplamiento, preferiblemente entre el 20 y el 60% molar.
- 40 Los ejemplos de métodos de hidrogenación útiles para la presente invención están descritos en las patentes US 4,970,254, US 5,166,277, US 5,393,843, US 5,496,898 y US 5,583,185. La hidrogenación del polímero multibrazos funcionalizado puede realizarse *in situ* en el medio de reacción, como hexano, ciclohexano o heptano. Por ejemplo la solución se pone en contacto con hidrógeno gas en presencia de un catalizador, como un catalizador de níquel, titanio, etc. La hidrogenación es típicamente realizada a temperaturas de 25 °C a 150 °C, con una presión de hidrógeno típica de 0,5 atm a 20 atm. El progreso de hidrogenación puede ser controlado por Espectroscopia Infrarroja (IR) o Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La reacción de hidrogenación se realiza hasta que al menos el 85 % de las insaturaciones de los brazos sintetizados por polimerización aniónica ha sido saturada, preferiblemente hasta que al menos el 90 % de la insaturación ha sido hidrogenada, y aun más preferiblemente se continúa hasta que al menos el 99 % de la instauración ha sido hidrogenada.
- 45
- 50 El paso de desprotección puede ser realizado antes o después de la hidrogenación opcional de los multibrazos insaturados. Por ejemplo, para quitar grupos terc-alquilo, el polímero protegido es mezclado con una resina de intercambio iónico como la Amberlysts® 15 y calentado a una temperatura elevada, por ejemplo 150 °C, o a la temperatura de reflujo del solvente (ciclohexano) hasta que el proceso de desprotección se complete. Además, los grupos protectores terc-alquilo también pueden ser eliminados por la reacción del polímero con ácido trifluoro acético o con ácido p-toluensulfónico. Los métodos adicionales de desprotección del terc-alquilo pueden ser encontrados en T.W. Greene y P.G.M. Wuts, *Grupos Protectores en Síntesis Orgánica*, Segunda Edición, Wiley, Nueva York, 1991, la página 41. El terc-butildimetilsililo puede ser eliminado por el tratamiento del polímero multibrazos funcionalizado con ácidos, como ácido hidrocórico, ácido acético, ácido p-toluensulfónico, Dowes 50W-X8, o bien, una fuente de iones de fluoruro, por ejemplo fluoruro tetra-n-butilamonio, fluoruro de potasio y 18-corona-6, o un complejo ácido piridina-fluorhídrico. Métodos adicionales para la eliminación del grupo terc-butildimetilsililo pueden ser encontrados en T.W. Greene y P.G.M. Wuts, *Grupos Protectores en Síntesis Orgánica*, Segunda Edición, Wiley, Nueva York, 1991, página 80-83. El polímero multibrazos funcionalizado, insaturado o hidrogenado, es recuperado por procedimientos convencionales, como la eliminación mediante lavados del catalizador con un ácido acuoso, seguido de la eliminación del solvente o precipitación del polímero. Sorprendentemente las mejoras observadas en los
- 60
- 65 polímeros multibrazos funcionalizados desprotegidos son válidas en muchos de los casos para polímeros

multibrazos funcionalizados protegidos, especialmente en aplicaciones tales como adhesivos, asfaltos y modificación de plásticos. Esto permite, por ejemplo, la utilización directa de los polímeros protegidos en las composiciones adhesivas termofusibles, sin la necesidad de llevar a cabo la desprotección, lo que conlleva una reducción en la duración del proceso y en los costes de producción. Sin querer estar atados por la teoría, este comportamiento se podría deber a que los polímeros se desprotegen durante el proceso de formación de las diferentes tipos de composiciones.

La presente invención no solo se limita a nuevos polímeros y sus procesos de síntesis, sino que también abarca composiciones de ellos. Por ejemplo los polímeros multibrazos funcionalizados de los aspectos primero y segundo se pueden incluir en composiciones adhesivas. Preferiblemente el polímero que contienen dichas composiciones adhesivas está caracterizado porque la reacción contiene aproximadamente desde un 0,001 hasta 5% en peso de agente acoplante basado en la cantidad total de agente acoplante y polímero sintetizado por polimerización aniónica, que se hicieron reaccionar. Los adhesivos, especialmente los adhesivos termofusibles, preparados con los polímeros de la presente invención exhiben mejores propiedades de Peel, Tack y Shear que los adhesivos termofusibles del estado de la técnica.

La composición adhesiva puede contener al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas tactificantes, estabilizadores, plastificadores y antioxidantes. En algunas de estas aplicaciones, desde aproximadamente 15 hasta 30, y más preferiblemente desde 18 hasta 25, partes en peso del polímero multibrazos objeto de esta invención se mezcla con otros componentes de formulación adhesiva convencional, tales como tactificantes, estabilizadores, plastificantes y antioxidantes, para conferir a estas composiciones adhesivas propiedades mejoradas comparadas con los adhesivos elaborados con la misma composición, empleando el mismo tipo de polímero sin la introducción de los grupos funcionales, protegidos o no, en las posiciones terminales y/o la hidrogenación de la cadena insaturadas. Los ejemplos de tactificantes apropiados incluyen resinas con puntos de reblandecimiento altos y bajos, las cuales son compatibles con el polímero. Estas incluyen resinas hidrogenadas, ésteres de colofonia, resinas de politerpeno, resinas fenólicas de terpeno, y resinas de indeno-cumaron. En algunas modalidades ilustrativas, la cantidad de resinas fijadoras en la composición abarca aproximadamente desde 45 hasta 65 % en peso. Los plastificantes, generalmente conocidos como aceites extendedores, incluyen aceites minerales, aceites parafínicos, y aceites nafténicos. En algunas modalidades ilustrativas, la cantidad de plastificante en la composición abarca aproximadamente desde 15 hasta 30 % en peso. Los antioxidantes pueden usarse para inhibir los procesos de oxidación térmica y por rayos ultravioleta, y comúnmente se añaden a la composición adhesiva en cantidades aproximadamente desde 0,05 hasta 3 % en peso. Los ejemplos de antioxidantes incluyen compuestos fenólicos, fosfitos, aminas y compuestos tio. En una realización preferida la composición comprende desde 15 hasta 30 % en peso de resina tactificante, aproximadamente desde 15 hasta 30 por ciento en peso de plastificante y aproximadamente desde 0,05 hasta 2 por ciento en peso de antioxidante. En una realización preferida, las composiciones adhesivas se pueden utilizar en múltiples aplicaciones, por ejemplo en adhesivos para empaque, etiquetas y cintas adhesivas, construcción y como adhesivos sensibles a la presión para utilizarse en la fabricación de artículos desechables elásticos.

Además los polímeros de la presente invención son útiles para reforzar materiales o para obtener materiales compuestos, por lo que estos polímeros se pueden mezclar con un material reforzante o con el material que va a ser reforzado. Los materiales que van a ser reforzados se pueden seleccionar del grupo que consiste en asfalto, plásticos y neumáticos. Se obtienen buenos resultados cuando se refuerzan plásticos seleccionados entre poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poliéter éter cetonas, poliimidas, poliéterimidas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y copolímeros de ellos. El material reforzado o compuesto es útil para la elaboración de artículos pudiendo ser un artículo extruido, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por compresión o un neumático.

Otro aspecto es un asfalto modificado que comprende asfalto mezclado con el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de los aspectos primero y segundo. Los asfaltos pueden contener aproximadamente desde 1 hasta 25 % en peso del polímero multibrazos funcionalizado basado en el peso total del asfalto y del polímero multibrazos funcionalizado. Preferiblemente el asfalto modificado contiene aproximadamente desde 5 hasta 20 % en peso del polímero multibrazos funcionalizado. Estas mezclas asfálticas modificadas con los polímeros multibrazos funcionalizados pueden utilizarse en aplicaciones tales como carreteras, membranas asfálticas y similares.

Además los polímeros de la presente invención son útiles para modificar plásticos, preferiblemente utilizando mezclas que contienen aproximadamente desde 1 hasta 40 por ciento en peso de polímero multibrazos funcionalizado, basado en el peso total del polímero multibrazos funcionalizado y el plástico. El plástico preferiblemente contiene al menos un polímero que se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros aleatorios, en bloque o progresivos elaborados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno, y que tienen un peso molecular promedio en el pico de la distribución aproximadamente desde 3.000 hasta 300.000 g/mol. Los polímeros multibrazos funcionalizados mezclados con plástico son preferiblemente aquellos caracterizados porque el producto de la reacción contiene aproximadamente desde 0,1 hasta 8 % en peso de agente acoplante basado en la cantidad total de polímero multibrazos funcionalizado. El polímero de la presente invención contiene preferiblemente poliestireno

para su mezcla en plásticos. Los polímeros de la presente invención y los plásticos se pueden mezclar en amplio intervalo de proporciones, pero la preferida es desde un 1 hasta un 20 % en peso de polímero multibrazos funcionalizado basado en el peso total del polímero multibrazos funcionalizado y el plástico. Gran variedad de plásticos se pueden mezclar, pero preferiblemente el plástico se selecciona del grupo que consiste en poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poliéter eter cetonas, poliimidas, poliéterimidas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y copolímeros de ellos. Además dicho plástico mezclado con el polímero de la invención se puede mezclar con otro plástico a modificar, las proporciones de las mezclas de plásticos puede variar desde 1 hasta 40 % en peso de plástico modificado con el polímero multibrazos funcionalizado, basado en el peso total del plástico y el polímero multibrazos funcionalizado.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

EJEMPLOS

SINTESIS DE POLÍMEROS MULTIBRAZOS FUNCIONALIZADOS CON ALCOHOLES

Los copolímeros SB multibrazos funcionalizados con grupos OH protegidos o desprotegidos fueron sintetizados en un reactor Büchi de 20 L, utilizando como iniciador 3-(t-butildimetilsililo)-1-propil litio, conocido comercialmente como PFI-103 y comercializado por FMC. En todos los casos se utilizaron 6500 g de ciclohexano, 1130 g de solución de estireno en ciclohexano (24 % p), 50 mL de THF (excepto para polímeros de vinilo medio, donde se adicionaron 10 mL de THF), y 46 mL de solución de PFI-103 en ciclohexano (15 % p), permitiendo que la reacción procediera a 65 °C durante 15 minutos, adicionando posteriormente 610 g de 1,3-butadieno. Aproximadamente 35 minutos después, la temperatura del sistema se incrementó a 70 °C y el copolímero SB se acopló adicionando 11 mL de solución de ADR-4318 en ciclohexano (20 % p), etapa que se dejó proceder por 20 minutos. En el caso de los copolímeros hidrogenados, acto seguido la temperatura del sistema se incrementó a 90 °C, adicionando luego 31 mL de solución de un catalizador metalocénico de titanio en THF/ciclohexano (0,2 M). Los copolímeros de bloque que no requerían ser hidrogenados se desactivaron con 23 mL de solución de BHT (10 % p en ciclohexano).

Para fines comparativos, se sintetizaron copolímeros SB multibrazos sin funcionalizar. Estos copolímeros sin funcionalizar se sintetizaron utilizando el mismo procedimiento que los funcionalizados, salvo que se adicionaron 48 mL de iniciador n-butil litio (2,6% p en ciclohexano) en lugar de PFI-103.

Posteriormente a la etapa de síntesis, algunos de los copolímeros SB multibrazos funcionalizados con grupos OH protegidos fueron sometidos a una etapa de hidrólisis para obtener polímeros multibrazos desprotegidos, muestras funcionalizadas con OH. Esta reacción se efectuó en un reactor de vidrio de 10 L, tratando las soluciones poliméricas con ácido clorhídrico a 80 °C durante 3 h. Los copolímeros fueron tratados con vapor para eliminar el disolvente, y se secaron en una estufa de vacío a 80 °C.

Los copolímeros se caracterizaron mediante GPC (THF como eluyente, curva de calibración universal) para obtener su peso molecular, su grado de ramificación y su porcentaje de acoplamiento, y por ¹H-RMN para determinar su microestructura, composición y nivel de desprotección.

Las características de los copolímeros ramificados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los copolímeros multibrazos utilizados en las formulaciones adhesivas.

Muestra	Tipo de polímero ¹	Mp lineal ² , g/mol	Mp parte acoplada ³ , g/mol	Producto acoplado ⁴ , % p	Grado de acoplamiento ⁵	Estireno total ⁶ , % p	Contenido de vinilos ⁶ , % p	Hidrogenación ⁶ , % p
S9618 C01(referencia)	SBS-r vinilo medio	47300	426100	36	9,0	32,2	13,3	N/A
H9618 18	RO-SBS-r vinilo medio	45900	444000	50	9,7	27	25	N/A
H9618 18 desp ⁷	HO-SBS-r vinilo medio	45900	444000	50	9,7	27	25	N/A
H9618-17	SBS-r vinilo alto	43200	397400	50	9,2	36	36	N/A

H9618-10	RO-SBS-r vinilo alto	44500	465900	37	10,5	30,4	38,4	N/A
H9618-09 desp ⁷	HO-SBS-r vinilo alto	44400	472600	40,1	10,6	31,9	39	N/A
H9618-11	SEBS-r vinilo alto	48500	512000	51,5	10,6	30,1	38	99
H9618-07	RO- SEBS-r vinilo alto	59600	588000	44,9	9,9	30,2	38,4	99
H9618-15	RO- SEBS-r vinilo alto	43100	439700	37	10,2	32,4	38,6	98
H9618-06 desp ⁷	HO- SEBS-r vinilo alto	53200	520400	43,1	9,8	32,4	47,8	97

¹ "r" se refiere a productos multibrazos

² Peso molecular en el pico de la distribución del copolímero SB, obtenido mediante GPC utilizando el método de la curva de calibración universal

³ Peso molecular en el pico de la distribución del producto acoplado, obtenido mediante GPC utilizando el método de la curva de calibración universal

⁴ Cantidad de producto acoplado (ramificado) obtenido como porcentaje en peso de las curvas de GPC

⁵ Grado de acoplamiento (grado de ramificación) obtenido de la relación Mp producto acoplado a Mp producto lineal

⁶ Obtenido de ¹H-RMN, contenido de vinilo sobre base butadiénica

⁷ Desp se refiere a copolímero desprotegido

SINTESIS DE POLIMEROS MULTIBRAZOS FUNCIONALIZADOS CON AMINA TERCIARIA

Los copolímeros SB multibrazos funcionalizados con grupos amina terciaria fueron sintetizados en un reactor Buchi de 2 L, utilizando como iniciador 3-dimetilamino-1-propil litio, conocido comercialmente como Al-200. En todos los casos se utilizaron 723 g de ciclohexano, 180 mL de solución de estireno en ciclohexano (24 % p, densidad 0,78), 3,7 g de THF, y 4,4 mL de solución de Al-200 en ciclohexano (11 % p, densidad 0,8 g/mL, PM 229,3 g/mol), permitiendo que la reacción procediera a 60 °C durante 15 minutos, adicionando posteriormente 68 g de 1,3-butadieno. Aproximadamente 40 minutos después se adicionó una cantidad determinada de agente acoplante ADR-4318 (solución en ciclohexano al 20% p, densidad 0,79 g/mL), 0,8 mL, 1,3 mL o 1,8 mL, para dar una relación molar de agente acoplante a iniciador de 0,04, 0,07 y 0,1, respectivamente. Las soluciones poliméricas se desactivaron con 4,7 mL de solución de BHT (10 % p en ciclohexano).

Los copolímeros se caracterizaron mediante GPC (THF como eluyente, curva de calibración universal) para obtener su peso molecular, su grado de ramificación y su porcentaje de acoplamiento, y por ¹H-RMN para determinar su microestructura, composición y nivel de desprotección.

De esta forma se obtuvieron copolímeros multibrazos funcionalizados con amina terciaria en los extremos de las cadenas y con las características que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de los copolímeros multibrazos funcionalizados con amina terciaria.

Muestra	ADR-4318/Al-200, mol/mol	Mp lineal ¹ , g/mol	Mp parte acoplada ² , g/mol	Producto acoplado ³ , % p	Grado de acoplamiento ⁴	Estireno total ⁵ , % p	Contenido de vinilos ⁶ , % p
m-SB-amina 1	0,04	57800	484400	14,5	8,4	33,2	38,0
m-SB-amina 2	0,07	58500	516900	28,9	8,8	32,8	37,6
m-SB-amina 3	0,1	59500	509800	37,5	8,6	32,8	39,1

¹ Peso molecular en el pico de la distribución del copolímero SB, obtenido mediante GPC utilizando el método de la curva de calibración universal

² Peso molecular en el pico de la distribución del producto acoplado, obtenido mediante GPC utilizando el método de la curva de calibración universal

³ Cantidad de producto acoplado (ramificado) obtenido como porcentaje en peso de las curvas de GPC

⁴ Grado de acoplamiento (grado de ramificación) obtenido de la relación Mp producto acoplado a Mp producto lineal

⁵Obtenido de ¹H-RMN, contenido de vinilo referido a la fracción butadiénica

Los resultados muestran que la cantidad de producto acoplado se incrementa con la mayor adición de ADR-4318, mientras que el grado de acoplamiento permanece prácticamente constante. Por lo tanto, el grado de acoplamiento es función del tamaño inicial de las cadenas del copolímero SB, mientras que el porcentaje de acoplamiento es función de la cantidad de agente acoplante adicionado.

Características del ADR-4318.

Composición	ADR-4318
Estireno, % peso	11,88
MMA, % peso	1,01
EHA, % peso	79,67
GMA, % peso	7,44
Propiedades Físicas	ADR-4318
Mn (GPC), g/mol	2.600
Mw (GPC), g/mol	7.200
Mw/Mn	2,7
Viscosidad @ 25°C (cP)	28.500
Tg, °C	-61,0
EEW (g/mol)	2.017
Fn (Mn/EEW)	1,31

FORMULACIONES ADHESIVAS HOT-MELT CON RESINA ESCOREZ 5380

Las muestras de copolímeros multibrazos ramificados hidrogenados (SEBS-r vinilo alto, RO-SEBS-r vinilo alto y HO-SEBS-r vinilo alto) fueron evaluadas utilizando la formulación adhesiva mostrada en la Tabla 3. El aceite Primol 352 es de tipo nafténico, la resina Escorez 5380 es una resina hidrocarbonada cicloalifática, y el I-1010 es un antioxidante.

Tabla 3. Formulación utilizada para preparar adhesivos hot-melt con la resina Escorez 5380.

	Phr ¹
Muestra de polímero	100
Primol 352	120
Escorez 5380	250
I-1010	3

¹Phr se refiere a "partes por cien partes de caucho"

Los adhesivos hot-melt sensibles a la presión se formularon en un recipiente metálico equipado con sistema de calentamiento y sistema de agitación de velocidad regulable. La temperatura se controló en el rango 177 °C +/- 2 °C. El tiempo de preparación fue del orden de 2 horas para cada muestra de adhesivo.

Los adhesivos se aplicaron sobre una película de Mylar (PET) de 0.002" de espesor a 165 °C, y se cubrieron con papel siliconado para evitar su contaminación. Los adhesivos se almacenaron en una zona de condiciones controladas a 50 % de humedad y 23 °C antes de ser caracterizadas.

A partir de las películas impregnadas con los adhesivos se obtuvieron especímenes para determinar Peel a 180°, Loop Tack y Shear. El sustrato utilizado para las evaluaciones eran paneles de acero inoxidable con acabado espejo. Todas las evaluaciones se llevaron a cabo en la zona de condiciones controladas (50 % de humedad y 23 °C). La viscosidad se midió en un viscosímetro Brookfield modelo RVII. Las propiedades adhesivas se determinaron con el siguiente equipo: Loop Tack téster, AR-100 Adhesion Release Téster, y Shear Bank.

En la Tabla 4 se muestra la caracterización térmica, mecánica y viscosimétrica de las formulaciones adhesivas. Aunque se aprecian diferencias en la viscosidad de los adhesivos a 177 °C, todos fueron manejables y sus valores son típicos para adhesivos hot-melt. El comportamiento de la temperatura de reblandecimiento tiene una tendencia parecida a la de viscosidad, donde el adhesivo que contiene la muestra RO-SEBS-r alto vinilo presenta el valor más alto. Los valores de elongación para los tres adhesivos son muy altos, por lo que no se alcanza a interpretar su efecto en el desempeño de los adhesivos.

Tabla 4.

Formulación adhesiva			
Ejemplo	1	2	3
Muestra de polímero	H-9618-11	H-9618-07	H-9618-06 desp
Tipo de polímero	SEBS-r vinilo alto	RO-SEBS-r vinilo alto	HO-SEBS-r vinilo alto
Viscosidad Brookfield a 177 °C, cP	3000	9450	1790
Temperatura de reblandecimiento, °C	108,0	123,6	110,8
Elongación, %	1279,0	1548,1	1032,5

- 5 En la Tabla 5 se presentan los resultados de la evaluación de las características de los adhesivos después de ser sometidos a envejecimiento en estufa a 177 °C. Los resultados indican que los adhesivos superan las especificaciones comerciales de estabilidad, ya que las viscosidades no tienden a incrementarse antes de las 72 horas requeridas. Normalmente, en productos SBS y SEBS, el incremento de viscosidad se relaciona con el proceso de gelificación de los polímeros. Otra demostración de la estabilidad térmica de los adhesivos es la ausencia de "skin" en las muestras sometidas a envejecimiento térmico a 177 °C en estufa por un período de 72 h.

Tabla 5. Pruebas de estabilidad térmica a 177 °C (envejecimiento en estufa).

Formulación adhesiva				
Ejemplo	1	2	3	
Muestra de polímero	H-9618-11	H-9618-07	H-9618-06 desp	
Tipo de polímero	SEBS-r vinilo alto	RO-SEBS-r vinilo alto	HO-SEBS-r vinilo alto	
Tiempo, h				
Viscosidad Brookfield, cP a 177 °C	24	2611	8317	1468
	48	2428	7300	978
	72	2522	7467	1261
Separación de fases	24	No	No	No
	48	No	No	No
	72	No	No	No
Formación de "Skin"	24	No	No	No
	48	No	No	No
	72	No	No	No

- 15 En la Tabla 6 se presentan los resultados de las evaluaciones relacionadas con la adhesividad de los productos. En el caso del Shear, se observa claramente que tanto para la muestra preparada con el grupo funcional protegido (RO-SEBS-r vinilo alto), como para la muestra realizada a partir del grupo funcional desprotegido (HO-SEBS-r vinilo alto), se obtienen valores de Shear más elevados que para la muestra preparada con el producto sin funcionalizar (SEBS-r vinilo alto). Para el adhesivo preparado con el polímero hidrogenado funcionalizado protegido la mejora es superior al 100% con respecto al polímero hidrogenado sin funcionalizar, mientras que para el adhesivo preparado con el polímero hidrogenado funcionalizado desprotegido la mejora es casi de 200%.

- 25 La medición de Loop Tack representa la fuerza de atracción entre la superficie del adhesivo sobre el sustrato, por lo que la densidad de impregnación no tiene mucho efecto sobre este parámetro. Se observa que para la muestra preparada con el polímero hidrogenado funcionalizado y protegido (RO-SEBS-r vinilo alto) la adhesividad disminuye ligeramente, mientras que para el adhesivo preparado con el polímero hidrogenado funcionalizado y desprotegido

(HO-SEBS-r vinilo alto) la adhesividad se incrementa en un 50% aproximadamente con respecto a la referencia que solamente está hidrogenada (SEBS-r vinilo alto).

Para el caso de la medición de Peel a 180° se observa la misma tendencia que la indicada para Loop Tack, con el adhesivo que contiene el caucho HO-SEBS-r vinilo alto mostrando los máximos valores.

Tabla 6. Propiedades adhesivas.

Ejemplo	Formulación adhesiva		
	1	2	3
Muestra de polímero	H-9618-11	H-9618-07	H-9618-06 desp
Tipo de polímero	SEBS-r vinilo alto	RO-SEBS-r vinilo alto	HO-SEBS-r vinilo alto
Shear estático, 1.000 g carga, minutos	2,4	3,9	6,4
Loop tack, PLI	0,482	0,328	0,639
Peel a 180°, PLI	0,956	0,853	2,215

FORMULACIONES ADHESIVAS HOT-MELT CON RESINA PICCOLYTE HM-106

Las formulaciones adhesivas conteniendo la resina Piccolyte HM-106 se prepararon de acuerdo a la receta mostrada en la Tabla 7. Los adhesivos se prepararon en un reactor de vidrio de 1 L a 160 °C, adicionando en primer lugar el aceite, seguido del antioxidante, de la resina, y del polímero. La mezcla se hizo en aproximadamente 1 h, agitando continuamente bajo una corriente constante de nitrógeno. Los adhesivos se aplicaron sobre una película de Mylar (PET) a 165 °C, y se cubrieron con papel siliconado para evitar su contaminación.

A partir de las películas impregnadas con los adhesivos se obtuvieron especímenes para determinar Probe Tack y SAFT (shear adhesion failure time). El Probe Tack se determinó sobre especímenes de 2,5 cm de lado con un equipo Digital Polyken Probe Tack Tester TMI 80-02-01 equipado con una sonda de acero inoxidable de 0,5 cm de diámetro, de acuerdo al método ASTM D 2979. El SAFT se realizó en una estufa con circulación forzada de aire (Cheminstruments) a 48 °C y con pesas de 0,25 Kg. El sustrato utilizado para las evaluaciones eran paneles de acero inoxidable con acabado espejo. La viscosidad se midió en un viscosímetro Brookfield modelo RVII.

Tabla 7. Receta utilizada para preparar adhesivos hot-melt con resina Piccolyte HM-106.

	Phr ¹
Muestra de polímero	100
Resina Piccolyte HM-106	200
Aceite nafténico NYNAS	96
I-1330/I-168	2/2

¹Phr se refiere a "partes por cien partes de caucho"

Los resultados de las evaluaciones de los adhesivos hot-melt preparados con la resina Piccolyte HM-106 se muestran en la Tabla 8. Para cada familia de adhesivos, las tendencias observadas en las viscosidades Brookfield a 160 °C y a 180 °C son similares, independientemente de la temperatura de medición. Las viscosidades de los adhesivos que contienen los polímeros de vinilos medios y los hidrogenados fueron superiores a las de los elaborados con los polímeros no hidrogenados de altos vinilos. Ello es por lo tanto derivado de la naturaleza de la muestra de polímero, y refleja que un adhesivo preparado con un polímero con vinilos altos tiene viscosidades inferiores a otro que contiene un polímero de vinilo medio de la misma composición y peso molecular. Por otro lado, el nivel de vinilos de los polímeros no hidrogenados no influyó en la temperatura de reblandecimiento de los adhesivos, la que si fue superior para los adhesivos preparados con los polímeros hidrogenados.

Tabla 8. Resultados de las evaluaciones de adhesivos hot-melt preparados con resina Piccolyte HM-106.

Ej.	Muestra	Tipo pol.	Viscosidad Brookfield a	Viscosidad Brookfield a	Temperatura de reblande-	Probe Tack,	Saft, s
-----	---------	-----------	-------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------	---------

			160 °C, cP	180 °C, cP	cimiento, °C	g	
4	S9618 C01	SBS-r- vinilo medio	3625	1800	94,2	1068	122
5	H9618 18	RO-SBS- r vinilo medio	5730	3850	81,3	1702	60
6	H9618 18 desp	HO-SBS- r vinilo medio	6530	3920	88,7	1723	426
7	H9618-17	SBS-r vinilo alto	2695	1530	82,9	681	191
8	H9618-10	RO-SBS- r vinilo alto	1600	905	78,7	1290	131
9	H9618-09 desp	HO-SBS- r vinilo alto	1395	837	86,6	1348	227
10	H9618-11	SEBS-r vinilo alto	16600	6500	119	602	1050
11	H9618-15	RO- SEBS-r vinilo alto	2270	1120	97,7	934	--
12	H9618-06 desp	HO- SEBS-r vinilo alto	7450	2860	120	932	1995

El probe tack de los adhesivos preparados con los polímeros sin hidrogenar presenta una tendencia similar al de aquellos preparados con los polímeros hidrogenados. Los adhesivos que contienen los polímeros funcionalizados protegidos o desprotegidos exhiben valores de tack muy parecidos, siendo siempre superior que el de los adhesivos preparados con los polímeros sin funcionalizar, 1,6 veces superior en el caso de los polímeros no hidrogenados de vinilos medios, el doble en el caso de los elaborados con los cauchos sin hidrogenar de alto vinilo, y 1,5 veces superior en el caso de los hechos con los cauchos hidrogenados. También se observa que un incremento en el nivel de vinilos conduce a una disminución del tack.

- 5
- 10 En el caso del SAFT, los adhesivos hechos con los otros cauchos hidrogenados exhiben mayor resistencia a la cizalla con el tiempo que los que fueron preparados con cauchos no hidrogenados. Los resultados del SAFT indican que los adhesivos que contienen los polímeros multibrazos funcionalizados exhiben mejor resistencia a la cizalla con el tiempo que los que contienen los cauchos multibrazos sin funcionalizar.

15

REIVINDICACIONES

1.- Un polímero multibrazos funcionalizado que comprende:

A) el producto de la reacción de:

(a) un agente acoplante con un número de grupos funcionales de 1 a 30, preferiblemente de 5 a 20, que es un oligómero obtenible por polimerización de radicales libres a partir de:

- al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros alquenilaromáticos, monómeros acrílicos epoxi funcionales y mezclas de ellos; y

- al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros acrílicos epoxi-
funcionales, monómeros acrílicos anhídrido-funcionales, monómeros acrílicos éster-
funcionales, monómeros acrílicos ácido carboxílico-funcionales y cualquiera de sus mezclas,

donde el agente acoplante tiene un peso molecular promedio en número desde 1.000 hasta 10.000 g/mol, y un peso molecular promedio desde 1.500 hasta 20.000 g/mol; dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC),

(b) y un polímero sintetizado por polimerización aniónica, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica es de fórmula (I): $\text{Li-Q}_n\text{-Z-T-(A-R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_m$; donde Q son monómeros alquenilaromáticos, de dieno conjugado o mezclas de ellos polimerizados aniónicamente a partir de Li-Z; Z es un grupo conector hidrocarbilo ramificado o no ramificado de 3 a 25 átomos de carbono; T es oxígeno; (A-R¹R²R³) es un grupo protector en el que A es un elemento seleccionado entre carbono (C) o silicio (Si), preferiblemente silicio (Si); R¹, R², R³ son independientemente seleccionados entre hidrógeno, alquilo, grupos alquilo sustituidos con C₁-C₅ alquilo, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino, arilo o grupos arilo sustituidos con C₁-C₅ alquilo, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino, cicloalquilo de entre 5 y 12 átomos de carbono o grupos cicloalquilo de entre 5 y 12 átomos de carbono sustituidos con C₁-C₅ alquilo, C₁-C₅ tioalquilo, y C₁-C₅ dialquilamino; m es 1; n es el número de unidades de monómero dieno, monómero alquenilaromático, o de cualquiera de sus mezclas polimerizadas aniónicamente, para producir un polímero multibrazos funcionalizado protegido, donde el polímero multibrazos funcionalizado protegido es subsecuentemente desprotegido.

2.- El polímero multibrazos funcionalizado según la reivindicación anterior, caracterizado por contener de 1 a 30 cadenas del polímero sintetizado por polimerización aniónica unidas covalentemente al agente acoplante.

3.- El polímero multibrazos funcionalizado según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica es obtenido a partir de monómeros alquenilaromáticos, monómeros dieno conjugados o mezclas de ellos, preferiblemente en una proporción molar de monómero alquenilaromático con respecto a monómero dieno conjugado de aproximadamente 0,05 hasta 1,0.

4.- El polímero multibrazos funcionalizado según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros aleatorios, en bloque o graduales elaborados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno.

5.- El polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica tiene un peso molecular promedio en el pico de la distribución aproximadamente desde 3.000 hasta 300.000 g/mol, preferiblemente desde 20.000 hasta 300.000 g/mol, dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC).

6.- El polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica es polimerizado a partir de monómeros dieno conjugados y tiene un contenido aproximadamente desde 8 hasta 80 % molar de estructuras 1,2.

7.- El polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica tiene un porcentaje de cadenas acopladas aproximadamente desde 2 hasta 90 % en peso.

8.- El polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero sintetizado por polimerización aniónica tiene un peso molecular promedio en el pico de la distribución aproximadamente desde 20.000 hasta 500.000 g/mol dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC).

9.- El polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero multibrazos funcionalizado tiene un peso molecular promedio en el pico de la distribución aproximadamente desde 5.000 hasta 2.000.000 g/mol, dicho peso molecular promedio es medido por Cromatografía de Permeación en gel (GPC).

- 10.- Un polímero multibrazos funcionalizado que puede ser obtenido por la desprotección con un ácido del grupo protector $(A-R^1R^2R^3)_m$ presente en cualquiera de los polímeros funcionalizados según se han definido en las reivindicaciones anteriores.
- 5 11.- Un polímero multibrazos funcionalizado e hidrogenado caracterizado porque puede ser obtenido por la hidrogenación de cualquiera de los polímeros según se han definido en las reivindicaciones anteriores.
- 10 12.- Un método para la obtención de un polímero multibrazos hidrogenado de la reivindicación 11, caracterizado por que comprende hidrogenar los polímeros multibrazos funcionalizados a una temperatura entre 25 y 150 °C antes de eliminar los grupos protectores, caracterizado en que el nivel de hidrogenación es al menos del 85%.
- 15 13.- Una composición adhesiva que contiene el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene desde 0,001 hasta 5% en peso de agente acoplante basado en la cantidad total de agente acoplante y polímero sintetizado por polimerización aniónica, que se hicieron reaccionar y donde la composición adhesiva contiene además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en resinas tactificantes, estabilizantes, plastificantes y antioxidantes.
- 20 14.- Un material reforzado o compuesto que comprende el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, mezclado con un material de refuerzo o con un material que va a ser reforzado, donde el material que va a ser reforzado se selecciona del grupo que consiste en asfaltos, plásticos y neumáticos.
- 25 15.- Un artículo elaborado a partir del material reforzado de la reivindicación 14.
- 16.- Un asfalto modificado que comprende asfaltos mezclados con el polímero multibrazos funcionalizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que contiene desde aproximadamente 1 hasta 25 % en peso del polímero multibrazos funcionalizado.
- 30 17.- Un plástico modificado que comprende un plástico mezclado con el polímero multibrazos funcionalizado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la mezcla contiene desde aproximadamente 1 hasta 40 por ciento en peso de polímero multibrazos funcionalizado, basado en el peso total del polímero multibrazos funcionalizado y el plástico.