



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 214**

51 Int. Cl.:
C08G 81/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04779415 .1**

96 Fecha de presentación : **28.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651705**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Polímeros modificados polimerizados aniómicamente.**

30 Prioridad: **31.07.2003 US 481164 P**
27.07.2004 US 710654

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2010

73 Titular/es: **BASF Corporation**
100 Campus Drive
Florham Park, New Jersey 07932, US

72 Inventor/es: **Deeter, Gary A.;**
Villalobos, Marco A.;
Moctezuma Espiricueto, Sergio Alberto;
Revilla Vásquez, Javier;
Rojas García, José Manuel y
Gutierrez Cruz, Gerardo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 335 214 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 modificados polimerizados aniónicamente.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a polímeros funcionalmente modificados y aniónicamente polimerizados, materiales reforzados que contienen los polímeros y artículos preparados a partir de los materiales reforzados.

10 Antecedentes de la invención

La polimerización aniónica es una técnica bien conocida para fabricar plásticos y elastómeros. Debido al carácter “vivo” de las cadenas de los polímeros durante el procedimiento 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 usada mucho tiempo para polimerizar diolefinas como butadieno e isopreno y para copolimerizar estas diolefinas con otros monómeros aniónicamente polimerizables, como compuestos vinil-aromáticos y vinil-aromáticos sustituidos. Los polímeros comerciales comúnmente preparados a través del procedimiento de polimerización aniónica incluyen plásticos como poliestireno, elastómeros como polibutadieno y poliisopreno y elastómeros termoplásticos como copolímeros de bloques de estireno, butadieno e isopreno con tamaños y números de bloques variables.

Se pueden encontrar en la bibliografía muchas aplicaciones comerciales para polímeros aniónicamente polimerizadas. Los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser útiles por sí mismos como elastómeros para neumáticos y otras industrias, adhesivos, sellantes y revestimientos. Además, los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser usados para modificar las características de diversos materiales como plásticos y cauchos. Por ejemplo, los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser útiles como agentes compatibilizadores y de refuerzo en asfalto y compatibilizadores o capas de enlace en combinaciones de polímeros. Los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser usados como modificadores de impacto, agentes de refuerzo o modificadores de la viscosidad en plásticos usados para fabricar artículos moldeados y extrudidos como partes moldeadas por inyección y componentes de ingeniería, películas y fibras.

Los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser funcionalmente modificados con el fin de mejorar sus características para sus aplicaciones previstas. Han sido desarrolladas muchas guías de modificación a lo largo de los años. Las modificaciones de polímeros aniónicamente polimerizados más comunes incluyen introducir funcionalidades químicas a través de reacciones de remate de los grupos terminales; acoplamiento de cadenas a través de reacciones de especies multifuncionales con aniones vivos para convertir los polímeros desde estructuras lineales hasta estructuras radiales, de puntas de tipo brazos; hidrogenación de enlaces doble residuales y combinaciones de las anteriores modificaciones. Las reacciones de remate de los grupos terminales y las reacciones de acoplamiento de cadena se pueden llevar a cabo usando moléculas más pequeñas o polímeros de peso molecular elevado como reactantes. Ejemplos de moléculas pequeñas normalmente usadas como agentes de remate de grupos terminales o acoplantes en técnicas de modificación de polímeros aniónicamente polimerizados convencionales incluyen compuestos di- o poli-funcionales como divinil-bencenos, diisopropenil-bencenos, trivinil-bencenos, divinil-naftalenos, trivinil-naftalenos, tetracloruro de estaño y diversos compuestos de silanos. Ejemplos de polímeros típicos de peso molecular elevado usados como agentes de remate de los grupos terminales y acoplantes en la modificación de polímeros aniónicamente polimerizados incluyen poliolefinas y polímeros basados en estirenos halogenados. Muchas de estas técnicas de modificación han resultado una práctica rutinaria y los productos modificados preparados usando estas técnicas de modificación de importancia comercial.

Si embargo, continúa habiendo muchos problemas en el sector de la modificación de polímeros aniónicos. Estos problemas están relacionados con la incapacidad de los polímeros aniónicamente polimerizados sin modificar para rendir en diversas aplicaciones debido a la falta de compatibilidad, miscibilidad, adhesión o dispersabilidad en relación a otros materiales cuando los polímeros aniónicamente polimerizados son incluidos en una combinación física o reactiva. Por ejemplo, muchos polímeros basados en estireno/butadieno y estireno/isopreno son insuficientemente compatibles con plásticos polares como poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poli-éter-cetonas, poliimididas, polieterimididas, policarbonatos y poliésteres, para que sean adecuados en aplicaciones que usan estos plásticos. Desgraciadamente, las modificaciones actuales de polímeros aniónicamente polimerizados, que introducen grupos polares o químicos en los polímeros, no han sido satisfactorias para resolver estas limitaciones.

Otra aplicación importante en la que los polímeros aniónicamente polimerizados actualmente disponibles han encontrado un éxito limitado es en el refuerzo de asfalto para aplicaciones de pavimentación y tejados. Aunque los polímeros basados en estireno/butadieno y estireno/isopreno, tanto lineales como no lineales, son ampliamente usados para reforzar asfalto, los problemas relacionados con la dispersabilidad de los polímeros aniónicamente polimerizados en el asfalto y con la estabilidad morfológica de las formulaciones de asfalto resultantes tienen finalmente un efecto negativo sobre el rendimiento a largo plazo del asfalto. Han surgido problemas similares en aplicaciones en las que los polímeros aniónicamente polimerizados son usados como adhesivos sensibles a la presión y adhesivos fundidos en caliente y cuando los polímeros aniónicamente polimerizados son usados como modificadores de impacto en plásticos para aplicaciones de moldeo por (co)extrusión o (co)inyección. Continúa habiendo problemas adicionales cuando

ES 2 335 214 T3

los polímeros aniómicamente polimerizados son usados como elastómeros para neumáticos que muestran una escasa adhesión a otros componentes del neumático como metales y materiales de carga.

5 Por tanto, existe una necesidad de un método para modificar polímeros aniómicamente polimerizados para producir polímeros aniómicamente polimerizados modificados que sean compatibles con una amplia diversidad de materiales de cauchos y plásticos y otros sustratos y sean adecuados para una amplia gama de aplicaciones.

Sumario de la invención

10 Se proporcionan polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros, combinaciones de polímeros y mezclas que contienen los polímeros, métodos para producir los polímeros, materiales reforzados que contienen los polímeros y artículos preparados a partir de los materiales reforzados.

15 Un aspecto de la invención proporciona un polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros que comprende el producto de reacción de un polímero aniómicamente polimerizado y un oligómero polimerizado por radicales libres que consiste en el producto de reacción de al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros vinil-aromáticos y monómeros con funcionalidad éster y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consisten en monómeros con funcionalidad éster, monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico, monómeros con funcionalidad anhídrido y monómeros con funcionalidad epoxídica, teniendo dicho oligómero un
20 peso molecular medio numérico de 1.000 a 5.000 g/mol, un peso molecular medio ponderal de 1.500 a 20.000 g/mol y una media numérica de grupos funcionales de 1 a 10.

Otro aspecto de la invención proporciona un método para preparar un polímero aniómicamente polimerizado modificado que incluye la etapa de hacer reaccionar un polímero aniómicamente polimerizado con un oligómero polimerizado
25 por radicales libres que consiste en el producto de reacción de al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros aromáticos y monómeros con funcionalidad éster y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros con funcionalidad éster, monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico, monómeros con funcionalidad anhídrido y monómeros con funcionalidad epoxídica, teniendo dicho oligómero un peso molecular medio numérico de 1.000 a 5.000 g/mol, un peso molecular medio ponderal de 1.500 a 2.000 g/mol y
30 una media numérica de grupos funcionales de 1 a 10.

Se proporcionan también composiciones compuestas por mezclas de polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros con un polímero aniómicamente polimerizado lineal.

35 Para los fines de esta descripción, un polímero aniómicamente polimerizado no modificado se refiere a polímeros aniómicamente polimerizados que han experimentado reacciones de terminación de la polimerización aniónica en lugar de reacciones de remate en los grupos terminales o de acoplamiento con otras moléculas. La naturaleza y las relaciones de cada uno de estos componentes en una mezcla se pueden seleccionar para proporcionar las propiedades adecuadas para una aplicación dada.
40

Otros aspectos de la invención proporcionan artículos y composiciones preparados a partir de los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros, materiales reforzados preparados a partir de una mezcla de los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros con un material que va a ser reforzado y artículos preparador a partir de los materiales reforzados. Otros aspectos de la invención proporcionan polímeros aniómicamente
45 polimerizados modificados con oligómeros con una adhesión mejorada a sustratos específicos y artículos preparados a partir de los materiales de adhesión mejorada.

Los oligómeros usados para modificar funcionalmente los polímeros aniómicamente polimerizados se caracterizan por bajos pesos moleculares. En toda esta descripción, los pesos moleculares citados son medidos usando cromatografía de permeación sobre gel bajo la norma ASTM D 3536 con un patrón de poliestireno lineal. Los oligómeros tienen un peso molecular medio numérico (Mn) de 1.000-5.000 g/mol y un peso molecular medio ponderal (Mp) 1.500 a 20.000 g/mol.
50

Sin embargo, los oligómeros son significativamente mayores que las moléculas mayores que las moléculas pequeñas que han sido usadas para modificar polímeros aniómicamente polimerizados.
55

Los oligómeros se preparan a partir de al menos un monómero acrílico y son funcionalizados con al menos un grupo funcional que se selecciona entre ésteres, ácidos carboxílicos, anhídridos y compuestos epoxídicos. Además del monómero acrílico, los oligómeros pueden ser preparados a partir de al menos un monómero adicional polimerizable por radicales libres como, pero sin limitación, monómeros de estireno o estireno modificado.
60

Controlando la composición de monómeros, la distribución de pesos moleculares y el tipo de funcionalidad y distribución en los oligómeros, pueden ser adaptadas las características químicas y físicas de los oligómeros para proporcionar un aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros que tenga cualidades adecuadas para proporcionar características apropiadas de miscibilidad, dispersabilidad, compatibilidad y/o adhesión para una aplicación deseada. Las aplicaciones particulares para las que están bien adecuados los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros de la presente invención incluyen materiales de refuerzo de asfalto, modificadores y estabilizadores de la morfología de asfalto. Otras aplicaciones adecuadas incluyen el uso como compatibilizado-
65

res, modificadores de la viscosidad, modificadores de flujo, adyuvantes de tratamiento, agentes para el control de la reología y modificadores de impacto para plásticos polares y combinaciones de plásticos polares y aleaciones, y materiales compuestos. Los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden estar diseñados también para actividades superficiales adaptadas para proporcionar adhesivos con una adhesión óptima a sustratos polares, útiles en aplicaciones típicas de adhesivos pero también en cauchos de neumáticos con adhesión mejorada a metales.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un primer aparato reactor que puede ser usado para producir polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros.

La Fig. 2 es un diagrama esquemático de un segundo aparato reactor que puede ser usado para producir polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros.

La Fig. 3 es una micrografía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero preparado a partir de 3,5% en peso de APP-1 en AC-20, como se describe en el Ejemplo 2.

La Fig. 4 es una micrografía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero preparado a partir de 3,5% en peso de OMAPP-3 en AC-20, como se describe en el Ejemplo 2.

La Fig. 5 es una micrografía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero preparado a partir de 11% en peso de APP-1 en AC-20, como se describe en el Ejemplo 3.

La Fig. 6 es una micrografía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero preparado a partir de 11% en peso de OMAPP-3 en AC-20, como se describe en el Ejemplo 3.

Descripción detallada

La presente invención proporciona oligómeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros, métodos para producir los polímeros, composiciones y artículos preparados a partir de los polímeros, materiales reforzados que contienen los polímeros y artículos preparados a partir de los materiales reforzados.

Los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros de la presente invención se producen haciendo reaccionar oligómeros con polímeros aniónicamente polimerizados para producir polímeros modificados que tienen propiedades químicas y físicas adaptadas que los hacen adecuados para ser usados en una amplia gama de aplicaciones comerciales. En particular, algunos de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros proporcionados en la presente invención están bien adecuados para ser usados como adhesivos, que incluyen adhesivos sensibles a la presión y adhesivos fundidos en caliente. Los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros están diseñados también para ser usados como agentes compatibilizantes o de refuerzo en asfalto y en combinaciones de polímeros. Los asfaltos que pueden aprovechar los agentes compatibilizantes o de refuerzos proporcionados en la presente invención incluyen los comúnmente usados para pavimentar carreteras y aplicaciones de tejados. Las aplicaciones de tejados incluyen el refuerzo de tejas para tejados, así como la modificación de materiales para impermeabilización, reparación y mantenimiento de tejados. Algunos tipos de polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden ser usados también como agentes de refuerzo, modificadores de la viscosidad, modificadores de flujo, adyuvantes de tratamiento o modificadores del impacto en cauchos y plásticos. Los plásticos polares y plásticos de ingeniería polar son tipos de plásticos que se pueden aprovechar de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros. Los plásticos polares incluyen, pero sin limitación, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfanos, poliéter-cetonas, poliéter-éter-cetonas, poliimididas, polieterimididas, policarbonatos y poliésteres.

Controlando las características de los oligómeros, incluida la composición de comonomeros, distribución de pesos moleculares y tipo grado de funcionalización, las propiedades de los oligómeros como los parámetros de solubilidad, índices de refracción, temperaturas de transición vítrea y actividades superficiales pueden ser adaptadas para proporcionar oligómeros adecuados para una aplicación deseada. Como consecuencia, los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser modificados con los oligómeros para proporcionar polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros que tengan características cuidadosamente adaptadas. Por tanto, para una aplicación deseada, un polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros puede ser diseñado de forma que tenga las propiedades adhesivas apropiadas o sea apropiadamente compatible, miscible o dispersable con respecto a otros materiales.

Los polímeros aniónicamente polimerizados que van a ser modificados según la presente invención pueden ser cualquiera de los polímeros aniónicamente polimerizados capaces de experimentar reacciones de remate de los grupos terminales o de acoplamiento con los oligómeros. La polimerización aniónica es una técnica bien conocida que usa iniciadores, como los órgano-iniciadores de metales alcalinos, para polimerizar diolefinas conjugadas u otros monómeros aniónicamente polimerizables o para copolimerizar diolefinas conjugadas con otros monómeros aniónicamente polimerizables. La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en un procedimiento continuo, discontinuo o semi-discontinuo. Una descripción general del procedimiento de polimerización aniónica se puede encontrar en *Polymer*

ES 2 335 214 T3

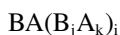
Chemistry, An Introduction; capítulo 7, páginas 250-261, 2nd Ed., M.P. Stevens editor (1990), que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva. Los polímeros producidos mediante polimerización aniónica se denominan comúnmente “polímeros vivos” porque cada etapa de reacción de los monómeros crea un nuevo carbanión reactivo, permitiendo que el polímero continúe creciendo hasta que se agotan los monómeros. Los polímeros permanecen “vivos” incluso después de que los monómeros se agotan y continuarán reaccionando y creciendo una vez que se suministre monómero reactivo adicional. Por tanto, la polimerización aniónica es un procedimiento particularmente atractivo para la producción de copolímeros de bloques bien definidos. Los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser polímeros radiales, lineales o ramificados, dependiendo de las funcionalidades de los iniciadores, monómeros o agentes acoplantes usados para prepararlos.

La polimerización aniónica se lleva a cabo normalmente en disolventes hidrocarbonatos inertes a temperaturas bajas bajo vacío o en una atmósfera inerte con reactivos altamente purificados con el fin de evitar una terminación prematura de la reacción de polimerización. Los polímeros aniónicamente polimerizados incluyen polímeros termoplásticos como elastómeros y termoplásticos-elastómeros. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros que incluyen copolímeros tan al azar como de bloques. Los polímeros aniónicamente polimerizados para ser usados en la presente invención tienen normalmente un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 300.000. Esto incluye los polímeros aniónicamente polimerizados que tienen un peso molecular medio numérico de aproximadamente 20.000 a 300.000, aunque la invención no está limitada a los polímeros aniónicamente polimerizados que caen dentro de estos intervalos de pesos moleculares.

Las diolefinas conjugadas adecuadas para ser usadas en la construcción de polímeros aniónicamente polimerizables para ser usados en 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, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y similares. Otros monómeros aniónicamente polimerizables que pueden ser usados en la producción de los polímeros aniónicamente polimerizables incluyen, pero sin limitación, monómeros vinil-aromáticos como estireno y derivados de estireno que incluyen 3-metil-estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, α ,4-dimetilestireno, p-butilestireno, o-cloroestireno, 2-butenil-naftaleno, 4-t-butoxiestireno, 3-isopropenil-bifenilo, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, isopropenil-naftaleno y 4-n-propilestireno. Otros monómeros aniónicamente polimerizables incluyen acrilamidas, acrilonitrilos, nitrobuteno, isocianatos de vinilo, anhídridos, metacrilatos, acrilatos, vinilpiridinas, carboidimidias, lactonas, lactamas, dienos, siloxanos cíclicos y etileno.

Ejemplos de polímeros aniónicamente polimerizados que pueden ser preparados a partir de monómeros aniónicamente polimerizables incluyen, pero sin limitación, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, poliéteres, poliacetales y poli(óxidos de fenileno). Los polímeros aniónicamente polimerizables pueden ser también elastómeros y elastómeros termoplásticos preparados a partir de copolímeros de bloques de estireno (S), butadieno (B), etileno (E) e isopreno (I) de tamaños y número de bloques variables. Ejemplos de estos elastómeros y elastómeros termoplásticos incluyen copolímeros de bloques SB, SI, SBR, $(SB)_mS$ (en que m es un número entero), SBS, SIS, BSB, ISI, así como sus correspondientes formas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas, que incluyen BEBS, SEB y otros.

A modo de ilustración, ejemplos de polímeros aniónicamente polimerizados que son bien adecuados para ser usados como modificadores, asfaltos y adhesivos incluyen elastómeros lineales producidos mediante la copolimerización de al menos un monómero vinil-aromático y al menos un monómero de dieno conjugado. Algunos de estos elastómeros lineales son copolímeros que pueden estar caracterizados por las siguientes estructuras dependiendo del orden de adición de monómeros y de la reactividad de los monómeros:



en los que A es un homopolímero de bloques o un copolímero al azar o progresivo compuesto predominantemente por compuestos vinil-aromáticos polimerizados y B es un homopolímero de bloques o un copolímero al azar o progresivo compuesto predominantemente por compuestos de dienos conjugados polimerizados. En las estructuras anteriores, i es cero o un número entero positivo de uno o más y j y k pueden ser independientemente cero o uno. Esto significa que los segmentos A y B presentes en el polímero de dieno vinil-aromático/conjugado pueden formar disloques, tribloques y multibloques. En el caso de polímeros tribloques y multibloques, la longitud de la composición de los homopolímeros y copolímeros A y B puede ser diferente dentro del mismo polímero. Por ejemplo, en un polímero ABA, los dos bloques A pueden tener un tamaño y composición diferentes.

En algunas realizaciones de los elastómeros lineales, la relación en moles de monómeros vinil-aromático a monómero de dieno conjugado varía deseablemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 deseablemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5 y más deseablemente de aproximadamente 0,3 a 0,4. El contenido de grupos vinilo del elastómero lineal basado en el dieno conjugado incorporado en el mismo puede variar deseablemente en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 70% en moles y, más deseablemente, de aproximadamente 8 a aproximadamente 55% en moles.

ES 2 335 214 T3

Muchos iniciadores de polimerización aniónicos son conocidos y están disponibles en el comercio. Los compuestos de órgano-litio como butil-litio son ejemplos de iniciadores comúnmente usados. Ejemplos específicos de estos indicadores incluyen compuestos de metil-litio, etil-litio, p-butil-litio, n-butil-litio, n-decil-litio, isopropilo-litio, eicosil-litio, cicloalquil-litio, como compuestos de ciclohexil-litio y aril-litio como fenil-litio, naftil-litio, p-tolouil-litio y similares.

Las reacciones de polimerización aniónica pueden tener lugar en una diversidad de disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, benceno, naftaleno, tolueno, xileno, metil-éter, metil-etil-éter, tetrahidrofurano, acetona y metil-etil-cetonona. El ciclohexano y el n-hexano, en particular, están bien adecuados para ser usados como los disolventes en polimerizaciones aniónicas.

Los oligómeros usados para modificarlos polímeros aniónicamente polimerizados se preparan a partir de monómeros polimerizables por radicales libres. Los oligómeros son funcionalizados con al menos un grupo funcional seleccionado entre ésteres, ácidos carboxílicos, anhídridos y compuestos epoxídicos, que pueden estar ubicados en uno de los monómeros polimerizables. Los monómeros útiles en esta invención incluyen monómeros acrílicos y no acrílicos. Los monómeros no acrílicos adecuados incluyen monómeros aromáticos, olefinas, anhídridos dicarboxílicos insaturados, acrilonitrilo y similares. Un monómero acrílico que tenga solamente un grupo metacrilato o acrilato (es decir, un acrilato o metacrilato no funcional) es considerado un monómero con funcionalidad éster para los fines de esta descripción. Por tanto, los oligómeros pueden ser oligómeros multifuncionales que comprenden al menos dos y en algunos casos al menos tres o más funcionalidades. Las relaciones preferidas de monómeros acrílicos a no acrílicos depende de las propiedades deseadas del oligómero como parámetros de solubilidad, índice de refracción, temperatura de transición vítrea y actividad superficial. A su vez las propiedades deseadas dependerán de la aplicación prevista del polímero aniónicamente polimerizado modificado.

El alcance de la funcionalización del oligómero puede ser medida como un índice medio numérico (F_n) y medio ponderal (F_p) de grupos funcionales por cadena. Los valores óptimos de F_n y F_p para un oligómero dado dependerán de la aplicación prevista. Generalmente, serán preferidos valores más pequeños de F_n y F_p cuando se deseen reacciones de remate de los grupos terminales y se preferirán valores mayores de F_n y F_p cuando se deseen reacciones de acoplamiento.

Aunque los grupos éster proporcionan grupos funcionales potencialmente reactivos, los valores de F_n y F_p para los oligómeros son determinados mediante el grupo funcional más reactivo presentado en la molécula del oligómero. Por esta razón los valores de F_n y F_p y los intervalos indicados en la presente memoria descriptiva no tienen en consideración los grupos éster, es decir, para un oligómero con funcionalidad epoxídica un valor de F_n citado de 1,4 se refiere solamente al resto epoxídico.

Sin embargo, debe entenderse que para algunos oligómeros, como los poliacrilatos, los grupos éster inherentes son también grupos funcionales presentes en los oligómeros, sin embargo, para los fines de esta descripción, los valores de F_n y F_p para estos poliacrilatos son cero.

Por lo tanto los valores de F_n y F_p anteriormente citados no serían aplicables para estos oligómeros. El alcance óptimo de la funcionalización del oligómero variara dependiendo de la aplicación prevista para el polímero aniónicamente polimerizado modificado. A modo de ilustración, se proporcionan intervalos preferidos en la sección de Aplicaciones con posterioridad para diversas aplicaciones.

Los monómeros acrílicos adecuados incluyen acrilatos y metacrilatos funcionales y no funcionales. Ejemplos de monómeros acrílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de p-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de metilciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de n-amino, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de i-anilo, metacrilato de s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de iso-octilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de propilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-epoxietilo y metacrilato de isobornilo.

Ejemplos de monómeros acrílicos con funcionalidad epoxídica adecuados incluyen, pero sin limitación, los que contienen grupos 1,2-epoxi como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y 4-vinil-1-ciclohexeno-1,2-epóxido.

Ejemplos de monómeros acrílicos con funcionalidad ácida adecuados incluyen, pero sin limitación lo que contienen grupos ácidos carboxílicos como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico.

Ejemplos de monómeros acrílicos con funcionalidad anhídrido adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico.

Además de los monómeros acrílicos, los oligómeros pueden incluir otros monómeros polimerizables por radicales libres como monómeros vinil-aromáticos. Los monómeros vinil-aromáticos adecuados incluyen monómeros estiréni-

ES 2 335 214 T3

cos. Los monómeros estirénicos adecuados incluyen pero sin limitación, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno o-cloro estireno y vinil-piridina.

5 Los prolongadores de cadenas citados en la solicitud de patente de estados unidos n° 10/34/2502 presentada el 15 de enero de 2003 pueden ser usados como oligómeros en la producción de polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros descritos en la presente memoria descriptiva. La descripción completa de la solicitud de patente de Estados Unidos n° 10/342.502, se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

10 Los oligómeros se caracterizan por pesos moleculares bajos. Por ejemplo, los oligómeros pueden tener un peso molecular medio numérico de no más de aproximadamente 5.000 y pueden tener un peso molecular medio ponderal de no más de 20.000. Esto incluye oligómeros que tienen un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 5.000. También están incluidos oligómeros que tienen un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 2.500 a aproximadamente 20.000. Sin embargo, los oligómeros son significativamente mayores que las moléculas pequeñas que han sido usadas para modificar polímeros aniónicamente polimerizados. Los oligómeros
15 tienen un peso molecular medio numérico de al menos aproximadamente 1.000 y un peso molecular medio ponderal de al menos 1.500.

El uso de oligómeros que tienen pesos moleculares bajos como agentes de remate de los grupos terminales y de acoplamiento para polímeros aniónicamente polimerizados es ventajoso por que permite que las propiedades de los
20 polímeros aniónicamente polimerizados modificados sean adaptadas hasta un grado que no es posible con agentes de remate de los grupos terminales y de acoplamiento de moléculas pequeñas y de polímeros de peso molecular elevado. Estas propiedades que son frecuentemente deseables de controlar los parámetros de solubilidad, temperaturas de transición vítrea y actividades superficiales de los oligómeros. Estas propiedades son importantes en muchas aplicaciones por que pueden afectar a las características de adhesión, compatibilidad, miscibilidad y dispensabilidad de los
25 oligómeros y de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros preparados a partir de los mismos.

Las propiedades de los oligómeros pueden variar dentro de una amplia gama dependiendo de la composición de comonomeros, la distribución de pesos moleculares y la funcionalización de los oligómeros. Por ejemplo, los oligómeros
30 que tienen temperaturas de transición vítrea que varían en el intervalo de aproximadamente -80°C a aproximadamente 150°C pueden ser usados para preparar polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros.

Los oligómeros proporcionados en la presente invención pueden tener una amplia gama de parámetros de solubilidad. Generalmente, los parámetros de solubilidad para los oligómeros pueden variar dentro de un intervalo de
35 aproximadamente 0 a aproximadamente 30. Esto incluye oligómeros que tienen un parámetro de solubilidad de aproximadamente 13 a aproximadamente 20. La compatibilidad de un oligómero (y el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros preparados a partir del mismo) para una aplicación vaga puede ser prevista mediante la diferencia entre el parámetro de solubilidad del oligómero y el parámetro de solubilidad del componente o componentes polímeros presentes en la composición, a la que se añade el polímero aniónicamente polimerizado modificado
40 con oligómero. Por tanto, los oligómeros pueden ser seleccionados para una aplicación vaga haciendo conseguir el parámetro de solubilidad del oligómero con el de un componente polímero en una composición con la que se va a combinar el polímero aniónicamente polimerizable modificado con oligómeros. Por ejemplo, los oligómeros destinados a modificar polímeros aniónicamente polimerizables para ser usados en asfalto pueden estar diseñados para tener parámetros de solubilidad similares a los de las fracciones aromáticas y naturales presentes en el asfalto. Por
45 ejemplo, los parámetros de solubilidad de los oligómeros pueden ser adaptados para que se sitúen dentro de cuatro, y deseablemente, dos unidades o menos del parámetro de solubilidad óptima para una aplicación vaga. A modo de ilustración, se describen en la sección de aplicaciones posterior oligómeros que tienen parámetros de solubilidad que son suficientemente "confidentes" con diversos sistemas de polímeros para diversas aplicaciones.

50 La energía superficial de los oligómeros puede ser adaptada para que se situé el 10, y deseablemente en 5 dinas o menos de la energía superficial óptima para una aplicación dada.

Los oligómeros pueden ser preparados usando técnicas de polimerización convencionales que incluyen polimerizaciones continuas, discontinuas y semi-discontinuas. Sin embargo, los oligómeros se preparan deseablemente usando
55 las técnicas de producción descritas en la solicitud de patente de Estados Unidos n° 09/354.350 y patente de Estados Unidos n° 6.552.144 cuyas descripciones completas se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva. Brevemente, estos procedimientos implican introducir continuamente en un reactor al menos un monómero acrílico y, opcionalmente, uno o más de otros monómeros que sean polimerizables con el monómero acrílico, en que al menos uno de los monómeros es un monómero con funcionalidad éster, funcionalidad carboxi, funcionalidad anhídrido o funcionalidad epoxídica. En una realización, la carga de introducción en el reactor incluye al menos un monómero (met)
60 acrílico con funcionalidad epoxídica, al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico y, opcionalmente, uno o mas de otros monómeros que sean polimerizables con el monómero con funcionalidad epoxídica, el monómero estirénico y/o el monómero (met)acrílico, en que "(met)" es usado para indicar tanto metacrílico como acrílico.

65 En el reactor se puede introducir también al menos un iniciador de polimerización por radicales libres y/o uno o más disolventes. Ejemplos de iniciadores y disolventes adecuados se proporcionan en la solicitud de patente de Estados Unidos n° 09/354.350. Brevemente, los iniciadores adecuados para llevar a cabo el procedimiento son compuestos que se descomponen térmicamente en forma de radicales en una reacción de primer orden, aunque esto no es un factor

ES 2 335 214 T3

crítico. Los iniciadores adecuados incluyen los que tienen períodos de semi-vida en el procedimiento de descomposición por radicales de aproximadamente 1 hora a temperatura mayores o iguales a 90°C e incluyen adicionalmente los que tienen períodos de semi-vida en el procedimiento de descomposición por radicales de aproximadamente 10 horas a temperaturas mayores o iguales a 100°C. Pueden ser usados también otros con semi-vida de aproximadamente 5 10 horas a temperaturas significativamente inferiores a 100°C. Los iniciadores adecuados son, por ejemplo, compuestos azoicos alifáticos como 1-t-amilazo-1-cianociclohexano, azo-bis-isobutironitrilo y 1-t-butilazo-cianociclohexano, 2,2'-azo-bis-2-metil)butironitrilo y peróxidos e hidroperóxidos como peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de glucumilo, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-amilo y similares. Adicionalmente, pueden ser usados iniciadores de di-peróxidos solos o en combinación con otros 10 iniciadores. Estos iniciadores de di-peróxidos incluyen, pero sin limitación, 1-,4-bis-(t-butil-peroxycarbo)ciclohexano, 1,2-di(t-butil-peroxi)ciclohexano y 2,5-di(t-butil-peroxi)-hexilo-3 y otros iniciadores similares bien conocidos en la técnica. Son particularmente adecuados los iniciadores de peróxido de di-t-butilo y peróxido de di-t-amino. Otras técnicas de polimerización por radicales libres adecuadas para producir los oligómeros se pueden encontrar en la patente de EE.UU. n° 6.605.681, cuya descripción completa se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

15 El iniciador puede ser añadido con los monómeros. Los iniciadores pueden ser añadidos en cualquier cantidad apropiada pero, preferentemente, los iniciadores totales son añadidos en una cantidad de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0.06 moles de iniciador(es) por mol de monómero en la alimentación. Para estos fines el iniciador es mezclado con el monómero alimentado o añadido al procedimiento en forma de una alimentación separada.

20 El disolvente puede ser añadido al reactor junto con los monómeros o en una alimentación separada. El disolvente puede ser cualquier disolvente bien conocido en la técnica que incluye los que no reaccionan monómeros acrílicos a las temperaturas elevadas del procedimiento continuo descrito en la presente memoria descriptiva. La selección apropiada del disolvente puede ayudar a disminuir o eliminar la formación de partículas de gel durante la reacción continúa a temperatura elevada. Estos disolventes incluyen pero sin limitación, xileno, tolueno, etil-benceno, Aromatic-25 100®, Aromatic-150®, Aromatic-200® (todos los Aromatics están disponibles en la empresa Exxon), acetona, metil-etil-cetona, metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona, n-metil-pirrolidinona y sus combinaciones. Cuando se usan, los disolventes están presentes en cualquier cantidad deseada, teniendo en cuenta las condiciones del reactor y la alimentación de monómeros. En una realización, uno o más monómeros están presentes en una cantidad hasta 40% en peso, hasta 15% en peso en una cierta realización, basados en el peso total de los monómeros.

El reactor es mantenido a una temperatura eficaz durante un período de tiempo eficaz para provocar la polimerización de los monómeros y producir un oligómero a partir de los monómeros.

35 Un procedimiento de polimerización continuo permite un tiempo de residencia corto en el reactor. El tiempo de residencia es menor que una hora y puede ser menor que 30 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia es generalmente menor que 20 minutos y puede ser menor que 15 minutos.

40 El procedimiento para producir los oligómeros puede ser realizado usando cualquier tipo de reactor bien conocido en la técnica y puede ser establecido en una configuración continua. Estos reactores incluyen, pero sin limitación, reactores de depósito agitado continuo ("CSTR"), reactores tubulares, reactores en bucle, reactores extrusores o cualquier reactor adecuado para un funcionamiento continuo.

45 Una forma de CSTR que se ha encontrado que es adecuada para producir los oligómeros es un reactor de depósito provisto con serpentinas de enfriamiento y/o encamisados de enfriamiento suficientes para eliminar cualquier calor de polimerización no absorbido elevando la temperatura de la composición de monómeros continuamente introducida con el fin de mantener una temperatura previamente seleccionada para la polimerización en el mismo. Este CSTR puede estar previsto con al menos uno y habitualmente más agitadores para proporcionar una zona de reacción bien mezclada. Este CSTR se puede hacer funcionar con niveles de introducción variables de 2 a 100% completo (reactor 50 completo de líquido LCR). En una realización, el reactor está más de 50% completo pero menos de 100% completo. En otra realización el reactor está completo con líquido al 100%.

55 La polimerización continua se lleva a cabo a temperaturas elevadas. En una realización, las temperaturas de la polimerización varían en el intervalo de aproximadamente 180°C a aproximadamente 350°C, esto incluye realizaciones en las que las temperaturas varían en el intervalo de aproximadamente 190°C a aproximadamente 325°C, e incluye más realizaciones adicionales en las temperaturas varían en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C. En otra realización, la temperatura puede variar en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 275°C.

60 Los polímeros aniónicamente polimerizados pueden ser preparados mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 3.281.383 u 3.753.936, que se incorporan como referencia en su totalidad a la presente memoria descriptiva. En estos métodos, los polímeros aniónicamente polimerizados se preparan poniendo en contacto monómeros aniónicamente polimerizables con un compuesto de órgano-litio como iniciador. La clase preferida de estos compuestos pueden estar representada por la fórmula RLi en la que R es un radical hidrocarbonado seleccionado entre el grupo que consiste en radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que 65 contienen de 1 a 20 átomos de carbono, aunque pueden ser usados iniciadores de pesos moleculares superiores. Ejemplos de estos iniciadores incluyen compuestos de metil-litio, etil-litio, t-butil-litio, n-butil-litio, n-decil-litio, isopropil-litio, eicosil-litio, cicloalquil-litio, como compuestos de ciclohexil-litio y aril-litio, como fenil-litio, naftil-litio, p-to-

ES 2 335 214 T3

lul-litio y similares. La cantidad de iniciador varia dependiendo del peso molecular deseado del producto de polímero aniómicamente polimerizado. Pueden ser tenidos pesos moleculares medios numéricos entre aproximadamente 20.000 y 300.000 añadiendo aproximadamente 5,0 a 0,33 mili moles de iniciador de RLi por mol de monómeros corregidos en un factor de 100/(PM de monómeros).

5

En el caso de homopolímeros aniómicamente polimerizados como poliestireno, poliisopreno y polibutadieno, el monómero correspondiente es añadido para poner en contacto el iniciador en una zona de reacción adecuada bajo una temperatura y tiempo de residencia eficaces para completar las reacciones de adición de los monómeros. Una forma conveniente de preparar copolímeros de bloques aniómicamente polimerizados como SB, SBS, SI y SIS y similares es polimerizando el monómero estirénico en presencia del iniciador de órgano-litio para formar el bloque del polímero inicial y añadir posteriormente el dieno conjugado a la mezcla de polimerización para producir un copolímero de bloques de los monómeros de dienos estirénicos y conjugados. Pueden ser añadidos bloques adicionales alternando continuamente alimentaciones de monómeros estirénicos y dienos conjugados. Además de homopolímeros aniómicamente polimerizados y copolímeros de bloques, se pueden preparar copolímeros al azar, aniómicamente polimerizados como diversas calidades de SDF y SIR añadiendo diversos tipos de monómeros simultáneamente a la zona de reacción. Las distribuciones de longitudes de la secuencias de los monómeros en estas cadenas al azar puede ser adicionalmente alterada mediante el uso de la mezcla de reacción de compuesto químicos conocidos como distribuidores aleatorios. Alternativamente, pueden ser obtenidos copolímeros de bloques rematados aniómicamente polimerizados como SB y SI añadiendo el monómero de dieno conjugado a la zona de reacción antes del consumo completo del monómero estirénico, de está manera se forma un copolímero al azar de transición entre los bloques de monómeros estirénicos y de dienos conjugados. Los expertos en la técnica comprenden las diferencias de características, propiedades y aplicabilidad que tienen estos diferentes tipos de polímeros y copolímeros aniómicamente polimerizados.

La polimerización aniónica se lleva a cabo normalmente a temperaturas en el intervalo de -100°C a 150°C, preferentemente entre menos -75°C y 75°C. Normalmente se usa un 50 a 90% de disolvente de la reacción para controlar la viscosidad en el interior de la zona de reacción, preferentemente 70 a 85%. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, benceno, naftaleno, tolueno, xileno, metil-éter, metil-etil-éter, dietil-éter, tetrahidrofurano, acetona y metil-etilcetona. 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, preferentemente de 0,2 a 2 horas.

Los polímeros aniómicamente polimerizados resultantes contienen un porcentaje muy elevado de moléculas en las que un átomo de litio está colocado en el extremo de la molécula como un contraión para el anión en la unidad monómera de terminación de la cadena para las cadenas de polímeros. Las impurezas presentes en el sistema, como agua o alcohol, tenderán a reducir la cantidad de polímero aniómicamente polimerizado terminado con litio formado. El polímero aniómicamente polimerizado terminado con litio es denominado un "polímero vivo" y se puede hacer reaccionar adicionalmente con compuestos funcionales como los oligómeros de esta invención.

Los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómero se prepararon siguiendo métodos-conocidos en la técnica como los descritos en las patentes de EE.UU. 3.281.383 y 3.753.936 introduciendo los oligómeros en una zona de reacción de polimerización aniónica después de que se han formado los polímeros aniómicamente polimerizados "vivos", es decir, antes de la adición de materias como agua, ácido o alcohol comúnmente añadidos para inactivar y/o suprimir los átomos de litio presentes en el polímero. Los oligómeros pueden ser añadidos a la zona de reacción después de ser disueltos en un disolvente de reacción adecuado. El disolvente es deseablemente el mismo que el usado durante la polimerización aniónica y el contenido de oligómeros en este disolvente es deseablemente controlado de forma que la viscosidad de la solución de oligómeros es igual o menor a la viscosidad de la solución de polímero aniómicamente polimerizado en la zona de reacción. Normalmente los oligómeros de esta invención son adaptados para que sean solubles en los mismos disolventes usados en la polimerización aniónica y las viscosidades correctas son alcanzadas entre un 10 y 60% de sólidos. Como la polimerización aniónica se lleva a cabo normalmente en ciclohexano o n-hexano es ventajoso usar oligómeros que sean solubles en estos disolventes. Los grupos funcionales en los oligómeros reaccionan fácilmente con los carbaniones de los polímeros aniómicamente polimerizados para producir los polímeros modificados.

La relación de oligómero a polímero aniómicamente polimerizados en los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros varían dentro de un amplio intervalo dependiendo de la aplicación prevista para el producto de reacción. En algunas realizaciones ilustrativas, la relación en moles de oligómero a polímero aniómicamente polimerizado en el producto de reacción es de aproximadamente 0,05 a 2. Esto incluye realizaciones en las que la relación en moles de oligómero a polímero aniómicamente polimerizado en el producto de reacción es de aproximadamente 0,1 a 1. El peso de polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros variara también dependiendo de la aplicación prevista. Normalmente, el peso molecular medio numérico del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros variara en el intervalo de aproximadamente 5.000 a un 1.800.000 g/mol, deseablemente de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 1.500.000 y más deseablemente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 600.000 g/mol. Por ejemplo, los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 5.000 a 1.000.000 o de aproximadamente 20.000 a un 1.800.000.

Las reacciones de polimerizaciones aniónicas y las reacciones de modificaciones con oligómeros pueden tener lugar *in situ*, es decir, en una única zona de reacción, se describió anteriormente, o en zonas de reacción diferentes. El diseño anterior tiende a favorecer reacciones más rápidas, mientras que el diseño posterior puede ser preferido cuando se desean reacciones de remate de los grupos terminales sobre las reacciones de acoplamiento. En algunas realizaciones, puede ser empleado un aparato de reacción que tenga dos o más zonas de reacción (por ejemplo, cámaras de reacción). En estas realizaciones, la polimerización aniónica para formar los polímeros aniónicamente polimerizados se pueden llevar a cabo en una primera zona de reacción y la polimerización de los oligómeros y la reacción de los oligómeros con el polímero aniónicamente polimerizado se puede llevar a cabo en una segunda zona de reacción. En una variante de esta realización mostrada en la Fig. 1, el aparato de reacción 100 puede incluir una primera cámara de reacción 102, una segunda cámara de reacción 104 en comunicación fluida con la primera cámara de reacción 102 y una tercera cámara de reacción 106 en comunicación fluida con las cámaras de reacción primera 102 y segunda 104. Cada una de las cámaras está deseablemente equipada con medios de mezclado y calentamiento. Usando este aparato, pueden ser alimentados disolventes y monómeros desde sus respectivos depósitos de almacenamiento (no mostrados) a la primera cámara de reacción 102 en la que tiene lugar la polimerización aniónica. Una parte del polímero aniónicamente polimerizado vivo se hace pasar seguidamente desde la cámara de reacción 102 a la segunda cámara de reacción 104 en la que experimenta reacciones de remate de los grupos terminales y/o de acoplamiento con el oligómero. La segunda cámara de reacción 104 está equipada con depósitos de almacenamiento de disolventes y oligómeros (no mostrados) para permitir que los modificadores de oligómeros y disolventes apropiados sean alimentados a la segunda cámara de reacción. Otra parte del polímero aniónicamente polimerizado vivo se hace pasar desde la cámara de reacción 102 a la tercera cámara de reacción 106 en la que se hace reaccionar completamente o parcialmente con un terminador de polimerización aniónica y/o una molécula pequeña convencional de agente de acoplamiento polímero. Está tercera cámara de reacción 106 está equipada con depósitos de almacenamiento (no mostrado) de disolvente, terminador y/o agente de acoplamiento. El polímero aniónico de la tercera cámara de reacción 106 se hace pasar seguidamente a la segunda cámara de reacción 104 para proporcionar una mezcla de polímeros que contiene polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros y polímero aniónicamente polimerizado no modificado con oligómeros y/o polímero aniónicamente polimerizado modificado de forma convencional.

La Fig. 2 muestra otro aparato que puede ser usado para producir los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros proporcionados en la presente invención. Usando este aparato, el disolvente purificado de un primer depósito 102 de disolvente es bombeado a una primera zona de reacción 104 hasta el nivel apropiado. Seguidamente se bombea la cantidad deseada de monómero purificado a la primera zona de reacción 104 desde un depósito 106 de almacenamiento de monómero. El contenido de la primera zona de reacción 204 es seguidamente cubierto con un manto de nitrógeno y agitado a fondo mientras es enfriada o calentada hasta la temperatura de polimerización apropiada. Una vez que se consigue la temperatura de polimerización apropiada, se inyecta rápidamente una cantidad predeterminada de iniciador de polimerización aniónica en la primera zona de reacción 204 desde un depósito 207 de iniciador hasta obtener el peso molecular deseado del polímero. Los comonómeros aniónicamente polimerizables pueden ser añadidos a la primera zona de reacción 204 en cualquier momento durante la fase de polimerización para obtener copolímeros al azar, de bloques o de bloques progresivos. Las muestras pueden ser retiradas de la primera zona de reacción 204 en cualquier momento durante la fase de polimerización y recogidas en un primer recipiente 210 de muestras para su análisis y/o uso. Se bombea disolvente purificado desde un segundo depósito 212 de disolvente a una segunda zona de reacción 214 hasta el nivel apropiado. La cantidad deseada de modificador de oligómero es alimentada a la segunda zona de reacción 214 desde un depósito 216 de almacenamiento de oligómero usando el sistema de alimentación apropiado. El contenido de la segunda zona de reacción 214 es seguidamente cubierto con un manto de nitrógeno y agitado a fondo mientras se enfría o se calienta hasta la temperatura de modificación apropiada. Una vez que se consigue el grado de polimerización deseado en la primera zona de reacción 204, puede ser bombeada la solución de modificador en la segunda zona de reacción 214 a la primera zona de reacción 204 cuando se desee un acoplamiento de cadenas. Inversamente, el contenido de la primera zona de reacción 204 puede ser bombeado a la segunda zona de reacción 214 cuando se desea un remate de los grupos terminales. Pueden ser retiradas muestras de la segunda zona reacción en cualquier momento durante la fase de modificación y ser recogidas en un segundo recipiente 218 de muestras para el análisis y/o uso. Pueden ser añadidos agentes de terminación en cualquier momento durante los procedimientos de polimerización y modificación desde los depósitos 220 y 222 de almacenamiento de terminador inactivar completamente o parcialmente las especies aniónicas presentes. Tras completarse este procedimiento, el contenido de la primera o segunda zona de reacción 204, 214 puede ser añadido a través de una unidad 224 de aislamiento de polímero para un análisis y uso.

Controlando la velocidad de adición de la solución de oligómero a la solución de polímero aniónicamente polimerizado vivo y la relación estequiométrica de oligómero a litio, las reacciones entre el oligómero y el polímero aniónicamente polimerizado vivo pueden favorecer reacciones de remate de los grupos terminales de la cadena o de acoplamiento de cadenas. La reacción entre el oligómero y el polímero aniónicamente polimerizado pueden ser bastante rápidas. En algunos casos, el oligómero y los polímeros aniónicamente polimerizados se dejan reaccionar durante menos de aproximadamente 1 minuto y hasta aproximadamente 20 minutos. Esto incluye realizaciones en las que el oligómeros y los polímeros aniónicamente polimerizados se dejan reaccionar durante aproximadamente 5 segundos a 5 minutos. Las temperaturas de reacción típicas para la producción de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros incluyen una temperatura desde temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 20°C) hasta aproximadamente 150°C.

El remate de los grupos terminales en las cadenas significa que el producto de reacción más favorecido de la reacción entre el oligómero y el polímero aniónicamente polimerizado vivo es aquel en el que una cadena de oligómero

ES 2 335 214 T3

está covalentemente unida a una cadena de polímero aniónicamente polimerizado, dando lugar principalmente a un polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómero de SO, BO, SBO, SBRO, $(SB)_nSOIO$ (en el que m es un número entero), SIO, SBSO, SISO, en el que O representa el “bloque” oligómero formado en la cadena, con la correspondiente desactivación del carácter vivo de la molécula de polímero resultante. Las estructuras de remate de los grupos terminales de cadenas están favorecidas siempre que se usen relaciones estequiométricas de oligómero a litio mayores o iguales a 1:1 (es decir, un exceso en moles de oligómero sobre litio). En ciertas realizaciones se usan relaciones de 2:1 a 1:1 y se llevan a cabo adiciones rápidas del oligómero al polímero aniónicamente polimerizado vivo. Alternativamente, se pueden hacer adiciones lentas del polímero aniónicamente polimerizado vivo previamente colocado en la zona de reacción.

Acoplamiento de cadenas significa que el producto de reacción más favorecido de la reacción entre el oligómero y el polímero aniónicamente polimerizado vivo es aquel en que la cadena del oligómero está covalentemente unida a más de una cadena de polímero aniónicamente polimerizado, dando lugar principalmente a polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros de $(S)_nO$, $(B)_nO$, $(SB)_nO$, $(I)_nO$, $(SI)_nO$, $(SBS)_nO$ y $(SIS)_nO$ en los que O representa el “bloque” oligómero formado en el interior de la cadena, con la correspondiente desactivación del carácter vivo de la molécula de polímero resultando y (n) representa todos los números de la distribución caracterizados por F_n y S_p . Por tanto, dada la distribución de funcionalidades del oligómero, definida por su distribución de pesos moleculares, el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros obtenidos a través de reacciones de acoplamiento de cadenas favorecidas puede ser una colección de mono-, di-, tri-, tetra- o penta-bloques, etc., covalentemente unidos al oligómero en el que el número de bloques (n) tiene un promedio numérico igual al F_n del oligómero y un promedio ponderal igual al F_p del oligómero. Las estructuras de acoplamiento de cadenas están favorecidas siempre que se usen relaciones estequiométricas de oligómero a litio menores que 1:1 (es decir, un exceso en moles de litio sobre oligómero), preferentemente cuando se usan relaciones 1:(1/ F_n) (es decir, 1 equivalente de litio por equivalente de funcionalidad de oligómero), y cuando se llevan a cabo adiciones lentas del oligómero al polímero aniónicamente polimerizado vivo. En algunos casos las reacciones de acoplamiento de cadenas producen polígonos aniónicamente polimerizados acoplados con oligómeros en los que el número medio de cadenas de polímero aniónicamente polimerizado que se acoplan a cada oligómero es de aproximadamente 2 a 30, deseablemente de aproximadamente 5 a 15 y más deseablemente de aproximadamente 5 a 10.

Cuando los polímeros aniónicamente polimerizados se mezclan y se hacen reaccionar con los oligómeros, puede resultar la combinación de reacciones de remate de los grupos terminales y de acoplamiento de cadenas. En algunos casos al menos aproximadamente un 10% en moles de los polímeros aniónicamente polimerizados han experimentado reacciones de remate de los grupos terminales. En algunos casos aproximadamente 2 a 70% en moles de los polímeros aniónicamente polimerizados han experimentado reacciones de acoplamiento de cadenas. Esto incluye realizaciones en las que aproximadamente 5 a 50% en moles de los polímeros aniónicamente polimerizados han experimentado reacciones de acoplamiento de cadenas e incluye adicionalmente realizaciones en las que aproximadamente 20 a 50% de los polímeros aniónicamente polimerizados han experimentado reacciones de acoplamiento de cadenas.

En algunas realizaciones de los métodos proporcionados en la presente memoria descriptiva, los polímeros aniónicamente polimerizados vivos experimentan una terminación parcial antes de ser expuestos o reaccionar con el oligómero. La terminación parcial significa que una parte de los polímeros aniónicamente polimerizados vivos totales son desactivados para limitar las reacciones entre estos polímeros aniónicamente polimerizados y los oligómeros. La terminación parcial se puede llevar a cabo añadiendo un donante de protones a la reacción para terminar parcialmente la polimerización aniónica o aumentando la temperatura para desactivar térmicamente los polímeros vivos. Agentes de terminación adecuados que pueden ser usados para desactivar los polímeros vivos incluyen, pero sin limitación, alcoholes, agua, compuestos fenólicos impedidos y ácidos. Ejemplos específicos de estos agentes incluyen isopropanol, octadecanol, butil-hidroxi-tolueno (BHT) y sus mezclas. La parte de los polímeros aniónicamente polimerizados que ha experimentado una desactivación puede ser mezclada con una parte de polímeros aniónicamente polimerizados que ha sido modificada con oligómeros para proporcionar una combinación de polímeros con las propiedades deseadas.

En algunas realizaciones de los métodos proporcionados en la presente memoria descriptiva, los polímeros aniónicamente polimerizados vivos experimentan reacciones de acoplamiento parcial y/o de remate de los grupos terminales antes de ser expuestos o reaccionar con los oligómeros proporcionados en la presente invención. El acoplamiento parcial y/o el remate de los grupos terminales significa una parte de los polímeros aniónicamente polimerizados vivos totales experimenta reacciones de acoplamiento y/o de remate de los grupos terminales con agentes acoplantes o de remate de los grupos terminales, distintos de los oligómeros proporcionados en la presente invención. Los agentes acoplan deseable entre 2 y 4 cadenas de polímeros aniónicamente polimerizados, aunque pueden ser empleados también agentes acoplantes capaces de acoplar números mayores de cadenas. Los agentes acoplantes adecuados para ser usados en la etapa de acoplamiento parcial incluyen, pero sin limitación, haluros de estaño, haluros de silicio u otro compuesto de silicio funcionalizados, como un silano. El tetracloruro de silicio o tetracloruro de estaño son ejemplos específicos de agentes acoplantes adecuados, siendo particularmente bien adecuado el tetracloruro de silicio para esta aplicación. La parte de los polímeros aniónicamente polimerizados que ha sido acoplada o rematada en los grupos terminales de esta forma puede ser mezclada con una parte de polímeros aniónicamente polimerizados que ha sido modificada con oligómeros y, opcionalmente, una parte de los polímeros aniónicamente polimerizados desactivados, para proporcionar una combinación de polímeros con las propiedades deseadas.

Una combinación de polímeros que contiene una mezcla de polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros con polímero aniónicamente polimerizado desactivado y/o polímero aniónicamente polimerizado que ha

sido modificado con un agente de remate de los grupos terminales o acoplante distinto de un oligómero puede ser producida *in situ* usando reacciones por etapas en una zona de reacción única. Alternativamente, las reacciones de terminación parcial/acoplamiento parcial/remate de los grupos terminales y modificación con oligómeros se pueden llevar a cabo en partes separadas de los polímeros aniónicamente polimerizados vivos en zonas de reacción separadas y los productos resultantes pueden ser posteriormente combinados de forma conjunta. La relación de oligómero a polímero aniónicamente polimerizado vivo usada para preparar las combinaciones afectará al nivel de acoplamiento y, por lo tanto, a las propiedades de la combinación final. Por lo tanto, ajustando los grados relativos de modificación por oligómeros, terminación parcial y reacciones de acoplamiento parcial, las combinaciones pueden ser adaptadas para ser usadas en una diversidad de aplicaciones. Una aplicación ilustrativa es como un compatibilizador en asfalto. Esta aplicación es expuesta más en detalle en la sección de “Aplicaciones” posterior.

Un ejemplo de aproximación *in situ* se puede llevar a cabo según el siguiente procedimiento. Se lleva a cabo una reacción de polimerización aniónica para producir cadenas de polímeros “vivos” que tienen un carbanión en un extremo de cada cadena. Una parte (por ejemplo, aproximadamente 0 a aproximadamente 95%) de las cadenas de polímeros vivos es seguidamente desactivada en una reacción de terminación parcial para desactivar los extremos de la cadena y proporcionar un polímero aniónicamente polimerizado lineal y/o en una reacción de acoplamiento parcial para acoplar las cadenas vivas a un agente de acoplamiento para proporcionar polímeros radiales. Una parte (por ejemplo, 0,5 a 70%) de las cadenas de polímeros todavía vivas es seguidamente modificada con un oligómero como se describió previamente. Finalmente, se lleva a cabo una reacción de terminación para desactivar cualesquiera extremos restantes de cadenas de polímeros vivos. Por tanto este procedimiento puede ser usado para producir una combinación de polímeros que incluye los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros, polímeros aniónicamente polimerizados lineales y/o polímeros radiales acoplados.

Para reacciones de acoplamiento de cadenas o de remate de los grupos terminales de cadenas llevadas a cabo usando una diversidad de oligómeros, los modos y estequiometrías de adición de los oligómeros y las temperaturas de estas reacciones pueden variar dentro de una amplia gama, para obtener los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros. Como comprenderá un experto en la técnica, la temperatura de reacción puede ser seleccionada para proporcionar un grado deseado de reactividad basado en las funcionalidades presentes. Por ejemplo, pueden ser empleadas temperaturas que varíen en el intervalo de aproximadamente -78°C a 150°C. Más normalmente se pueden usar temperaturas entre 25°C y 120°C. Se pueden llevar a cabo reacciones más rápidas a temperaturas entre 40°C y 120°C. Bajo estas condiciones, la reacción se produce muy rápidamente tras mezclar la corriente de oligómeros y el polímero aniónicamente polimerizado vivo. La reacción puede continuar durante varias horas. Más comúnmente, un tiempo de residencia en la zona de reacción de menos de 30 minutos y, deseablemente, menos de 10 minutos, es suficiente para una reacción completa entre el oligómero y el polímero aniónicamente polimerizado vivo en las condiciones establecidas. En algunos casos, es suficiente un tiempo de residencia en la zona de reacción de no más de aproximadamente 3 minutos.

Como un experto en la técnica reconocería, la síntesis descrita del polímero aniónicamente polimerizado y el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros se puede producir en un ajuste de la reacción que comprende procedimientos discontinuos semi-continuos o continuos que se hacen funcionar a temperaturas, relaciones de disolvente y caudales de corrientes necesarios para alcanzar el tiempo de residencia y las condiciones estequiométricas descritos.

Aplicaciones

Como un experto en la técnica reconocería, las propiedades óptimas del oligómero dependerán de la aplicación prevista. Se proporcionan a continuación algunos ejemplos de aplicaciones para los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros, junto con una descripción de algunas propiedades adecuadas de los oligómeros usados en cada aplicación. Estas aplicaciones se proporcionan para fines ilustrativos solamente y no están destinadas a limitar el alcance de la invención.

En lo que sigue, los parámetros de solubilidad citados para los oligómeros y los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros se midieron según el método para determinar parámetros de solubilidad de Hansen Solubility Parameters - A Users Handbook, C. M. Hansen, CRC Press, 2000, pag. 1-13, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) para los oligómeros y/o para un polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros dado se midieron según los métodos estándar de DSC descritos por la entidad American Society for Testing and Materials (ASTM) procedimientos estándar ASTM D 3417 y ASTM D 3418. La funcionalidad media numérica (F_n) y ponderal (F_p) por cadena de oligómero se obtuvieron mediante un computo simple de equilibrio de masas a partir de la composición de oligómeros conocidos usando la distribución de pesos moleculares medida mediante GPC según el manual Handbook of Plastics Testing Technology, 2nd Edition, Wiley-Interscience, pag. 189-194, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva. Las energías superficiales de los oligómeros y polímero aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros se determinaron usando una aproximación clásica de ángulos de contacto. Se empleó un instrumento FibroDat 1100 y se midieron los ángulos de contacto usando gotitas de agua de 5 μ l y se capturó el perfil de las gotitas usando una técnica de formación de imágenes a 0,1, 1,0 y 10 segundos.

Refuerzo de asfalto

La modificación del asfalto presenta desafíos únicos por las siguientes razones. Los expertos consideran generalmente el asfalto como una emulsión de dos fracciones principales: i) maltenos que están divididos en compuestos saturados, naftenos aromáticos y compuestos aromáticos polares y ii) asfaltenos que incluyen compuestos de peso molecular más elevado insolubles en disolventes como n-pentano o n-heptano (por ejemplo véase la publicación Analytical Chemistry 1969, Vol. 41, n° 4, 576-579; Energy & Fuels 2000, 14, 6-10; Energy and Fuels 2000, 14, 160-163; Energy & Fuels 2000, 14, 677-684). El asfalto se obtiene normalmente a partir del residuo de una torre de destilación a vacío de grupo de petróleo y tiene generalmente un punto de ebullición de al menos 350°C a presión atmosférica.

Para el asfalto que va a ser usado como pavimento de carreteras y autopistas, debe poseer una serie de características físicas que aseguren una larga duración un rendimiento apropiado. Por esta razón, el asfalto es comúnmente modificado con elastómeros de estireno-butadieno para mejorar sus propiedades. Estos asfaltos modificados con elastómeros son conocidos en la industria como “aglutinantes de asfaltos”.

Aunque estos elastómeros permiten una mejora apreciable en algunas propiedades del asfalto, cuando el asfalto es almacenado, la mezcla de elastómero-asfalto se separa en dos fases. Una es un fase polímera que comprende mayoritariamente un polímero “hinchado” con diversos compuestos contenidos en el asfalto, y la otra está compuesta mayoritariamente por asfaltenos que son inmiscibles con el elastómero. Esto es debido al menos en parte a la escasa compatibilidad entre polímeros del asfalto de la técnica anterior debido a la complejidad del asfalto.

Los inventores han descubierto que la adición de composiciones de polímeros proporcionadas en la presente memoria descriptiva al asfalto mejora el rendimiento del asfalto y reduce o elimina la separación de fases. Aunque no se desea ni se pretende estar vinculado a ninguna teoría particular de la invención, los inventores creen que esta mejora es debida, al menos en parte, a los componentes vinil-aromáticos de los polímeros aniónicamente polimerizados y los oligómeros, ya que los compuestos vinil-aromáticos, como el poliestireno, son vítreos y pueden contribuir a un índice de elasticidad elevado, una propiedad relacionada con la rigidez de un material, cuando tienen un T_g elevado (por ejemplo, próxima a 100°C, como el poliestireno). También, a temperaturas bajas el componente de dieno conjugado de los polímeros aniónicamente polimerizados puede proporcionar una disipación adecuada de las fuerzas de fracturas térmicas o mecánicas en el asfalto modificado. Esto fue posible por la baja temperatura del componente de dieno conjugado (es decir, significativamente por debajo de la T_g). Por el contrario, los modificadores de asfalto que carecen de monómero de baja T_g no pueden ser satisfactoriamente usados en asfaltos que sean sometidos a temperaturas bajas. Además de ello, se cree que los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros descritos en la presente memoria descriptiva funcionan como refuerzos del asfalto por que contienen un equilibrio de estructuras lineales (es decir, polímeros aniónicamente polimerizados desactivados) y estructuras radiales que forman retículos físicos y/o químicos en la matriz del asfalto. Esto tiende a elevar el punto de ablandamiento y ha disminuir la segregación de fases.

En países como los Estados Unidos, los asfaltos modificados son evaluados según los patrones de la entidad American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), que valora los asfaltos según el grado de rendimiento (PG). Los patrones de la entidad American Society for Testing and Materials (ASTM) son usados también para la evaluación de asfaltos. Entre las propiedades evaluadas en los asfaltos modificados están las siguientes:

1) Punto de ablandamiento de anillos y bolas (RBSP). Este es medido según la norma ASTM D 36, que indica la temperatura a la que el asfalto se ablanda y resulta inadecuado para la aplicación prevista. El punto o temperatura de ablandamiento se toma usando el aparato Ring and Ball, también conocido R&B.

2) Penetración a 25°C, un parámetro que se refiere a la rigidez del asfalto modificado. La penetración puede ser medida según la norma ASTM D 5, como la distancia que se hunde una aguja o un cono pesado en el asfalto durante un período de tiempo determinado.

3) Viscosidad Brookfield, es una propiedad que se refiere al flujo estacionario estable de asfalto. La viscosidad Brookfield puede ser medida según la norma ASTM D 4404.

4) Resiliencia, es una propiedad que mide la elasticidad del material de asfalto. La resiliencia puede ser medida la norma ASTM D 113.

5) Factor de Ruting: $G^*/\sin \delta$ a diversas temperaturas es útil para determinar el rendimiento del asfalto modificado a temperaturas elevadas. Este factor indica como es de resistente un pavimento a la deformación permanente que se puede producir a lo largo del tiempo con cargas repetidas a temperatura elevada, o cuando el pavimento es sometido a una carga mucho mayor que la máxima permitida en el diseño original. Por lo tanto, los índices de factor de Ruting a temperaturas elevadas indican que el asfalto puede resistir una deformación mayor que los materiales que tienen factores de Ruting inferiores a la misma temperatura. El factor de Ruting puede ser medido según la norma AASHTO TP5.

6) Limite superior de la temperatura. Determinado el factor de Ruting, es posible determinar el límite superior de temperatura según los patrones de AASHTO. El límite de temperatura superior se refiere a la temperatura máxima a la que el asfalto puede retener una rigidez adecuada para resistir la formación de baches.

ES 2 335 214 T3

7) Límite inferior de la temperatura. Determinando el factor de Ruting es posible determinar el límite inferior de la temperatura según los patrones de AASHTO. El límite inferior de temperatura se refiere a la temperatura mínima a la que el asfalto puede retener una flexibilidad adecuada para resistir el agrietamiento térmico.

8) Segregación de fases, es un factor crítico en la modificación del asfalto con elastómeros de estireno-butadieno debido a los problemas anteriormente mencionados.

Se ha descubierto que cuando se usan aproximadamente 0,1 a 10 partes en peso y, deseablemente, aproximadamente 0,2 a 5 partes en peso de oligómeros que contienen aproximadamente 1 a 40% en moles y, deseablemente, aproximadamente 3 a 10% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica o ácida con un equilibrio de pesos moleculares de monómero y oligómeros diseñado para proporcionar un parámetro de solubilidad de 15 a 25, deseablemente 16 a 22, más deseablemente 17 a 20, una T_g de aproximadamente 60°C a -80°C, deseablemente de aproximadamente -20°C a -70°C, un Fn de aproximadamente 1 a 6, deseablemente de aproximadamente 1 a 2 y Fp de aproximadamente 1 a 15, deseablemente 2 a 8 para modificar polímeros aniómicamente polimerizados de SB, SI, SBS o SIS que tienen un M_n de aproximadamente 20.000 a 300.000, y deseablemente de aproximadamente 50.000 a 200.000 mediante reacciones de remate de los grupos terminales y/o reacciones de acoplamiento, los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes tienen un rendimiento mejorado como agentes de refuerzo y compatibilizadores de asfaltos.

Las composiciones de polímeros usadas para la modificación de asfaltos pueden incluir uno de: 1) polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros lineales preparados mediante reacciones de remate de los grupos terminales entre los polímeros aniómicamente polimerizados y oligómeros y 2) polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros radiales preparados mediante reacciones de acoplamiento entre los polímeros aniómicamente polimerizados y oligómeros. Las composiciones de polímeros pueden incluir opcionalmente polímeros opcionalmente polimerizados lineales preparados mediante la terminación de la polimerización aniónica con un agente de terminación (conocido como "polímero aniómicamente polimerizado no modificado" para los fines de esta descripción). Además, las composiciones de polímeros pueden incluir también polímeros aniómicamente polimerizados lineales que fueron rematados en los grupos terminales usando agentes de remate de los grupos terminales distintos de los agentes de remate de grupos terminales oligómeros descritos en la presente memoria descriptiva y/o polímeros aniómicamente polimerizados radiales acoplados con agentes de acoplamiento distintos de los agentes de acoplamiento descritos en la presente memoria descriptiva.

Los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros usados para el refuerzo de asfaltos están compuestos deseablemente por un polímero aniómicamente polimerizado que es polimerizado a partir de al menos un monómero vinil-aromático y al menos un monómero de dieno conjugado y al menos un oligómero funcional obtenido como se describe en esta misma solicitud de patente. En algunas realizaciones, la fracción de polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómero radial haciende a aproximadamente 2 a 90% en moles y, deseablemente, aproximadamente 2 a 50% de la composición de polímero total (es decir, polímero modificado con oligómero más cualquier polímero aniómicamente polimerizado no modificado y la fracción de polímero aniómicamente polimerizado lineal no modificado y/o polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómero lineal) asciende a aproximadamente 10 a 98% en moles y, deseablemente, a aproximadamente 50 a 98% en moles de la composición de polímeros total. En ciertas realizaciones, los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros radiales tienen aproximadamente 2 a 25 cadenas de polímeros aniómicamente polimerizados y, deseablemente, aproximadamente 2 a 18 cadenas de polímeros aniómicamente polimerizados acopladas por oligómero, como promedio.

Dos aplicaciones específicas para las que pueden ser usadas los asfaltos reforzados son aplicaciones de pavimentación de carreteras y aplicaciones de revestimientos de tejados/impermeabilizaciones. En algunos casos, cuando el asfalto reforzado es usado en una aplicación de pavimentación de carreteras, uno a 10 partes del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros y, deseablemente, 2 a 5 partes, pueden ser mezcladas con 99 a 90 partes y, deseablemente, 98 a 95 partes de un asfalto para mejorar sus características de rendimiento. En algunos casos, cuando el asfalto reforzado es usado en una aplicación de tejados o revestimiento impermeabilizante, 5 a 20 partes del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros y, deseablemente, 8 a 16 partes, pueden ser mezcladas con 95 a 80 partes y, deseablemente, 92 a 84 partes de un asfalto para mejorar sus características de rendimiento.

En ciertas realizaciones, los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden conferir a las composiciones de asfaltos una o más de las siguientes propiedades: a) temperatura de aplicación máxima de aproximadamente 50°C a 90°C, medida como la temperatura a la que el factor de Ruting o rigidez de cizallamiento dinámico ($G^*/\sin \delta$) (en el que G^* es módulo complejo y δ es el ángulo de fase medido como mediante AASHTO TP5) adopta un valor de 1,0 KPa); b) RBSP (medido como mediante ASTM D36) de aproximadamente 40 a 70°C; c) penetración en asfalto a 25°C (como mediante ASTM D5) de aproximadamente 30 a 75 dmm para aplicaciones de pavimentación de carreteras o de aproximadamente 65 a 100 para aplicaciones de tejados y de revestimientos impermeabilizantes; y d) estabilidad morfológica o índice de separación de fases de no más de aproximadamente 5% y, deseablemente, no más de aproximadamente 2% para aplicaciones de pavimentación de carreteras y no más de aproximadamente 25% y, deseablemente, no más de aproximadamente 10% para aplicaciones de tejados y revestimientos impermeabilizantes. El índice de separación de fases se mide como la diferencia porcentual entre el RBSP medido en las superficies superior e inferior de una sonda cilíndrica, preparada en el interior de un tubo sellado que contiene el

ES 2 335 214 T3

asfalto formulado y envejecido a 163°C durante 48 horas en una posición vertical sin agitación y congelado a 30C. La diferencia porcentual en RBSP proporciona una medida de la compatibilidad entre la fase con elevado contenido de asfalto y la fase con elevado contenido de polímero en una combinación de asfalto/polímero. Comparadas con las mismas composiciones de asfaltos preparadas con el mismo polímero aniónicamente polimerizado, sin la modificación del oligómero, las propiedades anteriormente referidas pueden representar una mejora de aproximadamente 20 a 80% en la rigidez de reómetro de cizallamiento dinámico; un aumento de aproximadamente 2°C a 5°C en RBSP; una mejora de aproximadamente 5 a 20% en la penetración en asfalto y una mejora de aproximadamente 50 a 100% en la separación de fases.

Los asfaltos adecuados para ser usados con los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros incluyen pero sin limitación, asfaltos AC-20 u otro asfalto ampliamente usado en la pavimentación de carreteras como asfaltos con rocas nativas, asfaltos con pintura, asfaltos con petróleo, asfaltos con corrientes de aire, asfaltos agrietados y asfaltos residuales.

Modificación del impacto de plásticos y productos termoplásticos de ingeniería

Se ha descubierto que cuando se usan aproximadamente 0,1 a 20 partes en peso y, deseablemente, aproximadamente 0,3 a 10 partes en peso de oligómeros para modificar polímeros aniónicamente polimerizados de polibutadieno, poliisopreno, SB, SI, SBS, (SB)_mS o SIS o (SI)_mS que tienen un M_n de aproximadamente 20.000 a 300.000 g/mol y, deseablemente, aproximadamente 50.000 a 100.000 g/mol, mediante una reacción de acoplamiento y/o una reacción de remate de los grupos terminales, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes tienen un rendimiento mejorado como modificadores del impacto para combinaciones de plásticos polares, aleaciones y materiales compuestos de plásticos polares. En algunas de estas aplicaciones, los oligómeros contienen 0,5 a 50% en moles, deseablemente 1 a 15% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica, de anhídrida o ácida. En otras de estas aplicaciones, los oligómeros pueden ser poliácridatos compuestos enteramente por monómeros de (met)acrilatos. Los pesos moleculares de los oligómeros están diseñados deseablemente para proporcionar un parámetro de solubilidad que difiera del parámetro de solubilidad del plástico que va a ser modificado en aproximadamente 0 a 6 unidades, deseablemente 0 a 2 unidades, una T_g de aproximadamente 120°C a -20°C, deseablemente de aproximadamente 100°C a -60°C, un F_n de aproximadamente 1 a 10, deseablemente de aproximadamente 1,2 a 5 y un F_t de aproximadamente 1,5 a 40, deseablemente de aproximadamente 2 a 10.

En algunas de estas aplicaciones, aproximadamente 1 a 15 partes en peso del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros, deseablemente de aproximadamente 2 a 10 partes en peso, combinadas con aproximadamente 99 a 85 partes en peso de un plástico polar y, deseablemente, 98 a 90 partes en peso, confieren a estas composiciones de plásticos las siguientes propiedades en comparación con las obtenidas con la misma composición, empleando el mismo polímero aniónicamente polimerizado, sin la modificación del oligómero: resistencia al impacto Izod (como mediante la norma ASTM D256) mejorada en 5% a 150%.

Los plásticos polares adecuados para ser usados con los modificadores de impacto incluyen, pero sin limitación, una poliamida (PA), un poliéster (PE), un policarbonato (PC), una polisulfona, un poliéter, un poliuretano (PU) y otros plásticos y combinaciones polares y sus aleaciones. Plásticos específicos que pueden ser modificados incluyen, pero sin limitación, PA 6, PA 6,6, PA 12, PBT, PET, PETG, PS, copolímeros de PS, SAN, ABS, PC/ABS, HIPS, PPE, PPE/PS, PPE/PA, PA/ABS, PC/ABS, PEI, PEK, PEEK, PSu, POM y TPU.

Adhesión mejorada de adhesivos sensibles a la presión (PSA) y adhesivos fundidos en caliente (HMA)

Se ha descubierto que cuando aproximadamente, 0,1 a 20 partes en peso, y deseablemente, aproximadamente 0,1 a 10 partes en peso de oligómeros que contienen 0,5 a 10% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica, ácida o éster con un equilibrio de pesos moleculares de monómero y oligómeros diseñado para proporcionar un parámetro de solubilidad que difiera del parámetro de solubilidad del sustrato al que va a ser aplicado el adhesivo en aproximadamente 0 a 4 unidades, preferentemente 0 a 2 unidades, una T_g de aproximadamente 20°C a -80°C, deseablemente de aproximadamente -10°C a -80°C un F_n de aproximadamente 0,25 a 5, deseablemente de aproximadamente 0,5 a 2 y un F_p de aproximadamente 0,5 a 15 deseablemente aproximadamente 1 a 10, se usan para modificar polímeros aniónicamente polimerizados de polibutadieno, poliisopreno, SB, SI, SBS, (SB)_mS, SIS o (SI)_mS que tienen un M_n de aproximadamente 20.000 a 300.000 g/mol y, deseablemente, aproximadamente 40.000 a 200.000 g/mol, mediante una reacción preferencial de remate de los grupos terminales para producir un polímero lineal en una proporción de aproximadamente 40 a 60% en moles, preferentemente de aproximadamente 45 a 60% en moles, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes proporcionan un rendimiento mejorado PSA o HMA, dependiendo de la T_g de la composición. Pueden estar presentes también polímeros radiales debido a la reacción de acoplamiento con el oligómero. Los polímeros radiales tienen normalmente un Mn de aproximadamente 80.000 a 1.600.000 g/mol de los que al menos un 5% en moles del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros tienen un Mn de aproximadamente 800.000 a 1.600.000 g/mol.

En algunas de estas aplicaciones, aproximadamente 10 a 40, deseablemente 15 a 30 y más deseablemente 18 a 25 partes en peso del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros se mezclan con otros componentes de formulaciones de adhesivos convencionales como pegamentos, estabilizadores, plastificantes y antioxidantes

ES 2 335 214 T3

para conferir a estas composiciones plásticas propiedades mejoradas en comparación con adhesivos preparados con la mismas composición, empleando el mismo polímero aniónicamente polimerizado, sin la modificación del oligómero. Ejemplos de pegamentos adecuados incluyen resinas con puntos de ablandamiento elevados y bajos que sean compatibles con el polímero. Estas incluyen resinas hidrogenadas, ésteres de colofonia, resinas de politerpenos, resinas fenólicas de terpenos y resinas de indeno-cumarona. En algunas realizaciones ilustrativas, la cantidad de resinas de pegamentos en la composición varía en el intervalo de aproximadamente 45 a 65% en peso. Los plastificantes generalmente conocidos como aceites diluyentes, incluyen aceites minerales, aceites parafínicos y aceites nafténicos. En algunas realizaciones ilustrativas, la cantidad de plastificante en la composición varía en el intervalo de aproximadamente 15 a 30% en peso. Los antioxidantes pueden ser usados para inhibir procedimientos de oxidación térmica y por UV y son añadidos normalmente a la composición adhesiva en cantidades de aproximadamente 0,05 a 3% en peso. Ejemplos de antioxidantes incluyen compuestos fenólicos, fosfitos aminos y compuestos tio. Algunos ejemplos, de componentes adhesivos disponibles en el comercio se recogen en la tabla A siguiente.

TABLA A

Componentes adhesivos disponibles en el comercio

RESINAS			
Esteres de colofonia	Terpenos estirena-	Resinas de poli-	Componentes fenó-
	dos	terpenos	licos de terpenos
Sylvalite RE100L ^a	Sylvalite ZT5100 ^a	Sylvalite TR1100 ^a	Sylvalite TP2040 ^a
Sylvalite RE115 ^a	Sylvalite ZT105LT ^a	Sylvalite TR7115 ^a	Sylvalite TP115 ^a
Sylvalite RE85 ^a	Sylvalite ZT115LT ^a		
Floral 85 ^b			
Floral 105 ^b			
Pentalyn H ^b			
Pentalyn 3100 ^b			
Resinas de Hidro-	Resinas de hidro-		
carburos alifáticos	carburos hidroge-		
cos	nados		
Piccotac 1100 ^b	Eastotac H100 ^b		
Piccotac 115 ^b	Eastotac H130 ^b		
PLASTIFICANTES			
Nafténicos	Parafínicos		
Shellflex 371 ^c	Shellflex 210 ^c		
Shellflex 3271 ^c	Shellflex 270 ^c		
RPO-104C ^c	Shellflex 330 ^c		
	Primol 352 ^d		
	RPO-138 ^c		
	P.OIL50 ^c		
ANTIOXIDANTES			
Fenólicos	Fosfitos	Tio	Combinaciones
Irganox 1010 ^f	Alkanox TNPP ^g	Lowinox DSTDP ^g	Ultranox 877A ^h
Irganox 1076 ^f	Alkanox 240 ^g		
Irganox 565 ^f	Ultranox 626 ^h		
Irganox 1520 ^f	Weston 618F ^h		
Irganox 1098 ^f			
Anox 20 ^g			
Ultranox 276 ^h			

ES 2 335 214 T3

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

5 Ejemplos de propiedades y mejoras que pueden ser proporcionados mediante los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros incluyen una o más de siguientes: a) resistencias a la tracción (como mediante ASTM-D3759) por encima de 4,0 kg/cm²; b) resistencias al desprendimiento (como mediante ASTM D903) por encima de 1,18 kg/cm con 100% de fallo cohesivo; c) resistencias de adherencia de rizos por encima de 3,2 kg/cm²; resistencias al cizallamiento (como mediante ASTM D3654, usando placas de acero inoxidable y pesos de 500 g a 10 23°C) por encima de 10 días y e) viscosidades Brookfield (como mediante ASTM D1084) de 10 a 60, deseablemente 20 a 50 poises a 150°C.

15 En comparación con las mismas composiciones adhesivas preparadas con el mismo polímero aniónicamente polimerizado sin la modificación del oligómero, las propiedades referidas pueden representar una mejora de aproximadamente 50 a 300% en la resistencia a la tracción, una mejora de aproximadamente 20 a 100% en la resistencia al desprendimiento; una mejora de aproximadamente 50 a 300% en la adherencia y una mejora de aproximada 100% a 800% en la resistencia al cizallamiento.

20 *Elastómeros y elastómeros termoplásticos con adhesión mejorada a sustratos metálicos, de madera, de vidrio y de plásticos polares*

Se ha descubierto que cuando aproximadamente 1 a 45 partes en peso y, deseablemente, de aproximadamente 3 a 35 partes en peso de oligómeros que contienen 1 a 50% en moles, deseablemente 1 a 10% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica, ácida o anhídrido con un equilibrio de pesos moleculares de monómero y oligómeros diseñados para proporcionar un nivel de energía superficial (DINA) que difiere de la energía superficial del sustrato al que va a ser aplicado el elastómero en aproximadamente 0 a 10 unidades, preferentemente 0 a 5 unidades una T_g de aproximadamente -80°C a 80°C, deseablemente de aproximadamente -70°C a 70°C, un F_n de aproximadamente 1 a 10 y un F_p de aproximadamente 2 a 40, deseablemente aproximadamente 3 a 25, son usadas para modificar un plástico aniónicamente polimerizado lineal como poliestireno o un elastómero termoplástico, como polibutadieno, poliisopreno, SBR al azar, SBR progresivo, SB, SI, SBS, (SB)_mS, SIS o (SI)_mS que tienen un M_n de aproximadamente 2.000 a 40.000 g/mol y, deseablemente, aproximadamente 4.000 a 25.000 g/mol, mediante una reacción de remate de los grupos terminales y/o una reacción de acoplamiento, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes tienen una adhesión mejorada a sustratos polares, de formar que los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros y composiciones de plásticos relacionadas muestran una adhesión mejorada a los sustratos en comparación con sus correspondientes no modificados con oligómeros. Por ejemplo, las valoraciones de la adhesión (como mediante el método B de la norma ASTM D3359) de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden ser mejorados en 1 a 3 unidades en comparación con sus correspondientes no modificados con oligómeros. Esta propiedad puede mejorar el rendimiento en neumáticos y otras aplicaciones de cauchos como revestimientos protectores y capas de conexión.

Los sustratos adecuados para ser usados con los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros incluyen metales, plásticos, madera y vidrio. Los sustratos metálicos son particularmente adecuados para ser usados con los adhesivos proporcionados en la presente invención. Ejemplos específicos de materiales de sustratos incluyen, pero sin limitación, acero inoxidable, acero de carbono, hierro, cobre y otros metales, plásticos polares como poliamidas, policarbonatos, ABS, aleaciones de PC/ABS, SAN, poliésteres y otros plásticos, sustratos polares como madera, vidrio y otros sustratos polares.

50 *Productos termoplásticos y elastómeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos con propiedades reológicas y mecánicas mejoradas para aplicaciones de tacto suave y moldeo por inyección*

Se ha descubierto que cuando aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso y, deseablemente, a aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso de oligómeros son usados para modificar 99,9 a 95 partes de un plástico aniónicamente polimerizado lineal como poliestireno o un elastómero termoplástico, como un polímero de SB, SI, SBS, (SB)_mS, SIS o (SI)_mS que tienen un M_n de aproximadamente 20.000 a 300.000 g/mol, deseablemente, de aproximadamente 20.000 a 100.000 g/mol, mediante una reacción de acoplamiento de cadenas preferencial, el polímero aniónicamente polimerizado modificado con elastómeros resultante tratado mediante moldeo por extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión tiene propiedades reológicas y mecánicas mejoradas en comparación con composiciones similares que emplean el mismo polímero aniónicamente polimerizado, sin la modificación con oligómeros. En algunas de estas aplicaciones el oligómero contiene aproximadamente 0,5 a 60% en moles deseablemente de aproximadamente 3 a 15% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica o ácida. En otras de estas aplicaciones el oligómero puede ser de poliácrilatos compuestos concretamente por monómeros de (met)acrilatos. Los pesos moléculas de los oligómeros están deseablemente diseñados para proporcionar una T_g de aproximadamente -70°C a 120°C, deseablemente de aproximadamente -60°C a 100°C, un F_n de aproximadamente 1 a 15, deseablemente de aproximadamente 1,2 a 10 y un F_p de aproximadamente 1 a 60, deseablemente aproximadamente 2 a 25.

ES 2 335 214 T3

Productos termoplásticos y productos termoplásticos de ingeniería con modificación de flujo mejorada y/o control de la reología

Se ha descubierto que cuando aproximadamente 0,05 a 40 partes en peso y, deseablemente, aproximadamente 0,05 a 30 partes en peso de oligómeros son usados para modificar 99,95 a 60 partes en peso y, deseablemente 99 a 70 partes en peso de material termoplástico aniónicamente polimerizado lineal, como poliestireno, que tienen un M_n de aproximadamente 3.000 a 40.000 g/mol, deseablemente, de aproximadamente 5.000 a 30.000 g/mol, mediante una reacción de acoplamiento de cadenas y/o de remate de los grupos terminales, el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros resultante tiene propiedades de flujo y reológicas mejoradas en comparación con composiciones similares que emplean el mismo polímero aniónicamente polimerizado sin la modificación con oligómeros. En algunas de estas aplicaciones los oligómeros contienen aproximadamente 1 a 60% en moles deseablemente de aproximadamente 5 a 15% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica o ácida. En otras de estas aplicaciones los oligómeros son poliacrilatos compuestos concretamente por monómeros de (met)acrilatos. Los pesos moléculas de los oligómeros están deseablemente diseñados para proporcionar una T_g de aproximadamente -80°C a 80°C, deseablemente de aproximadamente -70°C a 70°C, un F_n de aproximadamente 1 a 10 y un F_p de aproximadamente 1 a 20, deseablemente de aproximadamente 2 a 10.

En algunas de estas aplicaciones, aproximadamente 1 a 10 partes en peso del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros y, deseablemente, aproximadamente 2 a 7 partes en peso pueden ser mezcladas con 99 a 90 partes en peso de un producto termoplástico y, deseablemente, aproximadamente 98 a 93 partes en peso del producto termoplástico para mejorar sus características.

Las combinaciones resultantes de producto termoplástico/polímero aniónicamente polimerizado con oligómeros pueden tener índices de flujo en estado fundido (como mediante la norma ASTM D1238) que varían dentro de un amplio intervalo. En algunos casos, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden ser usados para disminuir el índice de flujo en estado fundido mientras que en otros casos, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros pueden ser usados para aumentar el índice de flujo en estado fundido. En cualquier caso, en algunas realizaciones de las combinaciones, el índice de flujo en estado fundido es alterado en al menos un 5% debido a la inclusión de los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros. Esto incluye realizaciones en las que el índice de flujo en estado fundido es alterado en al menos aproximadamente un 10%, al menos aproximadamente 30%, al menos aproximadamente 50% e incluso al menos aproximadamente 100%.

Plásticos con reología mejorada

Se ha descubierto que cuando aproximadamente 0,1 a 40 partes en peso y, deseablemente, aproximadamente 1 a 30 partes en peso de oligómeros son usados para modificar 99,9 a 60 partes en peso y, deseablemente 99 a 70 partes en peso de un producto termoplástico aniónicamente polimerizado como poliestireno, que tiene un M_n de aproximadamente 3.000 a 50.000 g/mol, deseablemente, de aproximadamente 5.000 a 28.000 g/mol, mediante una reacción de acoplamiento de cadenas y/o de remate de los grupos terminales, los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes tienen propiedades de flujo y reológicas mejoradas en comparación con composiciones similares que emplean el mismo polímero aniónicamente polimerizado sin la modificación con oligómeros. Los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros resultantes exhiben propiedades reológicas mejoradas, caracterizadas por la viscosidad en placas paralelas usando un dispositivo Rheoletric Scientific SR 5000 con placas paralelas de 25 mm de diámetro a 0,01 y 4,0 s⁻¹, en comparación con polímeros aniónicamente polimerizados sin la modificación con oligómeros. El grado de dilución por cizallamiento puede ser determinado mediante la relación de la viscosidad a 0,01 s⁻¹ respecto a la viscosidad a 4 s⁻¹. En algunas de estas aplicaciones los oligómeros contienen aproximadamente 1 a 60% en moles deseablemente de aproximadamente 5 a 45% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica o ácida. En otras de estas aplicaciones, los oligómeros son poliacrilatos compuestos concretamente por monómeros de (met)acrilatos. Los pesos moléculas de los oligómeros están diseñados deseablemente para proporcionar una T_g de aproximadamente -80°C a 80°C, deseablemente de aproximadamente -70°C a 70°C, un F_n de aproximadamente 1 a 10 y un F_p de aproximadamente 1 a 40, deseablemente de aproximadamente 2 a 25.

Los polímeros aniónicamente polimerizado modificados con oligómeros resultantes pueden exhibir propiedades reológicas mejoradas, caracterizadas mediante un viscosímetro de placas paralelas, en comparación con materiales lineales similares sin modificación con oligómeros. Por ejemplo, estos polímeros aniónicamente polimerizado verificados con oligómeros pueden mostrar una dilución por cizallamiento mejorada en comparación con materiales lineales similares sin la modificación con oligómeros. Esto incluye un aumento de al menos aproximadamente 50% de la dilución por cizallamiento, al menos aproximadamente 100%, al menos aproximadamente 250% e incluso al menos aproximadamente 500% de aumento de la dilución por cizallamiento.

La invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan para fines de ilustración solamente y no están destinados a limitar el alcance de la invención.

65

ES 2 335 214 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 *Preparación de oligómeros, polímeros aniónicamente polimerizados y polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros*

Preparación de oligómeros funcionales I

- 10 Catorce oligómeros funcionales diferentes, los oligómeros marcados O1 a O14 con posterioridad, fueron diseñados y preparados en sistemas de reactores de polimerización continua por radicales libres de 8 a 1200 litros según las explicaciones de la solicitud de patente de EE.UU. 09/354,350. Las condiciones específicas de la síntesis y los parámetros de caracterización de los oligómeros se proporcionan en las tablas 1a-1b posteriores. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, STY = estireno, 2-EHA = acrilato de 2-etilhexilo, MMA = metacrilato de metilo, i-BMA = metacrilato de isobutilo, MA = acrilato de metilo, GMA = metacrilato de glicidilo, AA = ácido acrílico, MAH = anhídrido maleico y BA = acrilato de butilo.

TABLA 1a

Oligómeros funcionales

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
25 STY (%) ^a	25	25	18,30	18,57	72,75	10,35	63,56
MMA (%) ^a	-	-	1,73	1,66	1,13	1,80	31,29
2-EHA (%) ^a	67	67	71,44	71,13	-	79,00	-
GMA (%) ^a	-	8	8,53	8,64	26,12	8,85	5,15
30 AA (%) ^a	8	-	-	-	-	-	-
Disolvente (%) ^b	9,7	16,7	4,7	0,65	0,48	4,7	0,8
Iniciador de peróxido de di- 35 terc-butilo (%) ^b	0,3	0,3	0,3	0,3	1,12	0,3	1,43
Volumen del reactor (litros)	8	8	8	600	8	8	8
Temperatura de la reacción 40 (°C)	186	185	202	199	196	202	204
Tiempo de residencia (minu- to)	12	12	12	12	12	12	12
45 Funcionalidad de los oligó- meros	Ácida	Epoxi	Epoxi	Epoxi	Epoxi	Epoxi	Epoxi
Parámetro de solubilidad	17,20	17,27	17,19	17,21	18,71	17,17	17,64
Fn	1,51	1,50	1,32	1,31	5,16	1,28	1,22
Fp	10,01	6,16	4,23	3,59	12,61	3,30	3,13
50 T _g (punto medio °C)	-39,4	-44,7	-53,9	-54,9	56,0	-58,0	58
M _n (g/mol)	3.151	3.089	2.535	2.638	2.250	2.450	2.450
M _p (g/mol)	20.912	12.695	8.132	7.239	5.500	6.300	6.300
55 Peso equivalente de la fun- cionalidad (g/mol)	2.089	1.777	1.916	2.017	440	1.910	2.010

- 60 En la tabla 1b, a = % en moles de mezclas de monómeros y b = % en peso de mezcla de reacción total.

65

ES 2 335 214 T3

TABLA 1b
Oligómeros funcionales

	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	
5								
	STY (%) ^a	-	56,15	32,23	10,55	73,47	55,60	-
	MMA (%) ^a	-	1,24	16,76	1,80	25,45	1,33	-
10	2-EHA (%) ^a	-	-	-	79,0	-	-	-
	BA (%) ^a	100	-	-	-	-	-	100
	i-BMA (%) ^a	-	-	23,61	-	-	-	-
	MA (%) ^a	-	-	19,50	-	-	-	-
15	GMA (%) ^a	-	42,61	7,90	8,85	-	43,07	-
	MAH (%) ^a	-	-	-	-	1,08	-	-
	Disolvente (%) ^b	4,2	1,77	8	4,7	10,00	7,8	8,0
20	Iniciador de peróxido de di-terc-butilo (%) ^b	1,5	1,38	1,3	0,3	0,1	1,5	0,1
	Volumen del reactor (litros)	600	1200	38	8	8	1200	38
25	Temperatura de la reacción (°C)	243	192	189	184	197	192	190
	Tiempo de residencia (minuto)	12	15	12	12	12	15	12
30	Funcionalidad de los oligómeros	Éster	Epoxi	Epoxi	Epoxi	Anhídrido		
	Parámetro de solubilidad	17,22	19,25	17,63	17,24	17,59	19,26	17,22
35	Fn	8,59	8,86	1,64	1,84	1,44	7,60	24,73
	Fp	13,28	24,11	5,52	8,17	5,21	22,69	367,10
40	T _g (punto medio °C)	-66,0	54	30,8	-57,8	97,1	50,4	-52
	M _n (g/mol)	1.100	2.500	2.300	3.440	9.980	2150	3.165
	M _p (g/mol)	1.700	6.800	7.750	15.250	35.910	6420	34.189
45	Peso equivalente de la funcionalidad (g/mol)	128	285	1404	1868	6933	283	128

En la tabla 1b, a = % en moles de mezclas de monómeros y b = % en peso de mezcla de reacción total.

50

Preparación de polímeros aniónicamente polimerizados vivos I

Ocho polímeros aniónicamente polimerizados (APP) vivos diferentes fueron diseñados y preparados en sistemas de reactores de 1 a 200 litros que se hicieron funcionar en un modo discontinuo, semi-continuo o continuo según las explicaciones de esta invención. Brevemente, antes de ser alimentados al reactor, el disolvente y los monómeros fueron purificados para disminuir su contenido de humedad hasta un máximo de 8 ppm haciéndolos fluir a través de un conjunto de columnas rellenas con alúmina y tamices moleculares. Seguidamente se introdujo disolvente purificado en la zona del reactor seguido de la alimentación del primer monómero. Esta mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reacción inicial (Ti). A medida que se alcanzó la Ti, se añadió n-butil-litio u otro iniciador adecuado en estado puro o en una solución en disolvente adecuado a la zona de reacción. La cantidad de iniciador se calcula estequiométricamente para formar bloques individuales y/o polímeros aniónicamente polimerizados vivos finales con un peso molecular medio numérico y medio ponderal alrededor de un valor diana. Seguidamente se permitió que procediera la etapa de polimerización en un modo isotérmico o casi adiabático hasta una temperatura final (Tf) y/o durante un tiempo de residencia prescrito (RTp). Durante la etapa de polimerización se llevó a cabo adición(es) de diferentes monómeros en un modo discontinuo o semi-discontinuo programado dependiendo de si se deseaba un homopolímero, copolímero al azar, copolímero de bloques o copolímero de bloques progresivos. Al final de este procedimiento se obtuvieron polímeros aniónicamente polimerizados vivos.

ES 2 335 214 T3

Las condiciones específicas de la síntesis y los parámetros de caracterización de APP se proporcionan en la Tabla 2 siguiente. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, STY = estireno, B = 1,3-butadieno, n-BuLi = n-butil-litio, CH = ciclohexano y TMEDA = N,N,N',N'-tetrametil-etilen-diamina. En la Tabla 2, "la primera temperatura pico" se refiere a la temperatura registrada después de la adición y polimerización del primer monómero y la "temperatura pico final" se refiere a la temperatura después de la adición y polimerización del último monómero.

TABLA 2

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos	APP 1	APP 2	APP 3	APP 4	APP 5	APP 6	APP 7	APP 8
1ª adicción de STY(%) ^a	25,93	25,93	25,09	24,80	24,00	30,0	30,0	29,57
1ª adicción de B(%) ^a	74,07	74,07	74,91	75,20	76,00	-	-	-
TDMA(%) ^a	-	-	-	-	-	0,19	0,19	0,19
2ª adicción de B(%) ^a	-	-	-	-	-	70,0	70,0	70,24
CH (%) ^b	86,11	86,11	83,46	83,60	78,21	85,30	85,30	85,06
Volumen del reactor (litros)	100	100	100	170	2	100	100	100
Temperatura de reacción inicial (°C)	52	50	50	50	50	55	52	52
Primera temperatura pico (°C)						67	64	62
Temperatura pico final (°C)	103	106	112	118	105	98	102	115
M _n del 1º bloque diana (g/mol)	-	-	-	-	-	12.000	12.000	12.000
M _n de APP diana (g/mol)	110.000	110.000	110.000	110.000	110.000	60.000	60.000	60.000
Tipo de APP	Bloque progresivo SB	Bloque progresivo SB	Bloque progresivo SB	Bloque progresivo SB	Bloque progresivo SB	Di-bloque SB	Di-bloque SB	Di-bloque SB
Estructuras 1,2 en el bloque B (%)	10	10	10	10	140	50	49	30

En la tabla 2, a = % en peso de mezclas de monómeros total y b = % en peso de mezcla de reacción total.

Preparación de polímeros aniónicamente polimerizados vivos II

Se diseñaron y prepararon diez APP vivos diferentes usando un sistema de reactores comprendido por dos reactores agitados en serie separados con válvula RotaFlo® como se muestra en la Fig. 2. El primer reactor estaba equipado con un brazo lateral con una ampolla unida para la recogida de muestras. Estaban unidos también un brazo de inyección de iniciador y ampollas de alimentación de monómeros y disolvente. Este reactor se usó para llevar a cabo la reacción de polimerización aniónica para obtener APP vivo. El segundo reactor se usó posteriormente para realizar la modificación con oligómeros cuando se buscaba un remate de los grupos terminales. Se inyectó iniciador en el reactor de polime-

ES 2 335 214 T3

5 rización a través del brazo de inyección y seguidamente se alimento disolvente al reactor directamente después de la destilación. El reactor seguidamente se sello y se cubrió con un manto de nitrógeno y se calentó a la temperatura de la reacción. A está temperatura se añadió (añadieron) el (los) monómero(s) purificado(s) y la reacción se dejo continuar durante un tiempo de residencia establecido. Al final de la reacción una muestra del APP vivo se inactivo con un agente de terminación (TA) adecuado para establecer sus características físicas antes de la modificación con los oligómeros funcionales.

10 Las condiciones de la síntesis específica y los parámetros de caracterización del APP se proporcionan en las Tablas 3a y 3b posteriores. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, STY = estireno, sec-BuLi = sec-butil-litio y BZ = benceno.

TABLA 3a

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos	APP 9	APP 10	APP 11	APP 12	APP 13
STY(%) ^a	100	100	100	100	100
Sec-BuLi 1,54M (%) ^b	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
BZ (%) ^b	89,61	89,61	89,61	89,61	89,61
Volumen del reactor (litros)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatura de reacción inicial (°C)	25	25	25	25	25
Temperatura de reacción pico final (°C)	25	25	25	25	25
Tiempo de residencia (horas)	17	17	17	17	17
M _n diana (g/mol)	5.000	5.000	20.000	20.000	20.000
M _n de APP vivo real (g/mol)	5.240	4.849	25.810	23.750	5.380
Tipo de APP	PS lineal	PS lineal	PS lineal	PS lineal	PS lineal

En la tabla 3a, a = porcentaje en moles de mezclas de monómeros y b = fracción en volumen de mezcla de reacción total.

60

65

ES 2 335 214 T3

TABLA 3b

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos

5

10

15

20

25

30

35

40

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos	APP 14	APP 15	APP 16	APP 17	APP 18
STY (%) ^a	100	100	100	100	100
Sec-BuLi 1,54M (%) ^b	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
BZ (%) ^b	89,61	89,61	89,61	89,61	89,61
Volumen del reactor (litros)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatura de reacción inicial (°C)	25	25	25	25	25
Temperatura de reacción pico final (°C)	25	25	25	25	25
Tiempo de residencia (horas)	17	17	17	17	17
M _n diana (g/mol)	20.000	20.000	5.000	5.000	5.000
M _n de APP vivo real (g/mol)	21.600	13.060	4.994	5.920	5.350
Tipo de APP	PS lineal	PS lineal	PS lineal	PS lineal	PS lineal

45

En la tabla 3b, a = porcentaje en moles de mezclas de monómeros y b = fracción en volumen de mezcla de reacción total.

50

Preparación de polímeros aniónicamente polimerizados vivos III

55

60

65

Se diseñaron y prepararon cinco APP vivos diferentes en un sistema de reactores de 1 a 200 litros que se hizo funcionar en un modo discontinuo, semi-continuo o continuo según las explicaciones de esta invención. Brevemente, antes de ser alimentados al reactor se purificaron disolvente y monómeros para disminuir su contenido de humedad hasta un máximo de 8 ppm haciéndolos fluir a través de un conjunto de columnas rellenas con alúmina y tamices moleculares. Seguidamente se introdujo disolvente purificado en la zona del reactor seguido de la alimentación del primer monómero. Esta mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reacción inicial (Ti). Cuando se alcanzó la Ti, se añadió n-butil-litio u otro iniciador adecuado en estado puro o en una solución en disolvente adecuada a la zona de reacción. La cantidad de iniciador se calculó estequiométricamente para formar bloques individuales y/o polímeros aniónicamente polimerizados vivos finales con un peso molecular medio numérico y medio ponderal aproximado a un valor diana. Seguidamente se dejó continuar la etapa de polimerización en un modo isotérmico o casi adiabático hasta una temperatura final (Tf) y/o durante un tiempo de residencia establecido (RTp). Durante la etapa de polimerización se llevó a cabo adición(es) secuencias(es) de diferentes monómeros en un modo discontinuo o semi-discontinuo programado dependiendo de si se deseaba un homopolímero, copolímero al azar, copolímero de bloques o copolímero de bloques progresivos. Al final de este procedimiento se obtuvo un polímero aniónicamente polimerizado vivo.

ES 2 335 214 T3

Las condiciones de la síntesis específica y los parámetros de caracterización de los APP se proporcionan en la Tabla 4 siguiente. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, STY = estireno, B = 1,3-butadieno, n-BuLi = n-butil-litio, CH = ciclohexano.

TABLA 4

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos

Polímeros aniónicamente polimerizados vivos	APP 19	APP 20	APP 21	APP 22	APP 23
1 ^a adicción de STY (%) ^a	24	33	33	24	32
TDMA (%) ^a	0,014	0,008	0,026	0,014	0,008
2 ^a adicción de B (%) ^a	76	67	67	76	68
CH (%) ^b	87	87	87	87	88
Volumen del reactor (li- tros)	170	170	170	170	170
Temperatura de reacción inicial de 1 ^a adicción (°C)	53	52	53	50	50
Temperatura de reacción final de 1 ^a adicción (°C)	59	59	63	55	57
Temperatura de reacción final de 2 ^a adicción (°C)	108	99	102	102	95
M _n del 1 ^o blo- que diana (g/mol)	9.000	12.000	18.000	9.000	12.000
M _n de APP dia- na (g/mol)	90.000	64.000	110.000	90.000	64.000
Tipo de APP	SB Diblo- ques	SB Diblo- ques	SB Diblo- ques	SB Diblo- ques	SB Diblo- ques
Estructuras 1,2 en unida- des B o blo- que B (%)	17	15	13	19	15

En la tabla 4, a = % en peso de mezclas de monómeros total y b = % en peso de mezcla de reacción total.

ES 2 335 214 T3

Preparación de polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros I

Los APP vivos descritos en la Tabla 2 se modificaron con oligómeros funcionales O1 a O5 descritos en la Tabla 1 según las explicaciones de esta invención, para formar polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros (OMAPP). Brevemente, esta etapa de modificación de polímeros aniómicamente polimerizados puede ser descrita como sigue: al final de la etapa de polimerización se ajusta una temperatura de modificación (T_m) en la zona de reacción. Una vez que la mezcla de reacción que contiene el polímero aniómicamente polimerizado vivo alcanza la T_m es añadido el oligómero a esta zona de reacción de estado puro o en solución en disolvente adecuado. La cantidad deseada del oligómero funcional puede ser contabilizada a partir del M_n del polímero aniómicamente polimerizado vivo y del F_n del oligómero funcional. La cantidad de oligómero funcional y el mono y temperatura al que es aplicado a la zona de reacción pueden ser adaptados para favorecer un remate de los grupos terminales o acoplamiento de cadenas del polímero aniómicamente polimerizado vivo en el oligómero funcional. En algunas realizaciones, es necesario un tiempo de residencia de menos de 30 minutos para llevar a cabo la reacción de remate de los grupos terminales o de acoplamiento de cadenas entre el polímero aniómicamente polimerizado vivo y el oligómero funcional.

Como se describió previamente, los excesos estequiométricos de funcionalidad del oligómero sobre la concentración del anión (o litio) y las rápidas adiciones del oligómero funcional a la zona de reacción que contiene el polímero aniómicamente polimerizado vivo, o las adiciones lentas de este último a la segunda zona de reacción a T_m que contiene la solución de oligómero funcional, todo ello favorece el remate de los grupos terminales del APP con el oligómero funcional. Inversamente. La escasez estequiométrica del oligómero funcional frente a la concentración de anión y las adiciones lentas de este oligómero a la zona de reacción que contiene el polímero aniómicamente polimerizado vivo favorecen el acoplamiento de cadenas de APP vivo en el oligómero funcional. Como muestran las explicaciones de esta invención, en algunos casos es ventajoso modificar solamente una parte de las cadenas de APP vivo con oligómero. Con este fin puede ser añadido un agente de terminación parcial (PTA) adecuado al APP vivo al final de la fase de polimerización y antes de la introducción del oligómero funcional en la zona de reacción. El PTA puede ser añadido a la zona de reacción en estado puro o en una solución de un disolvente adecuado.

La estequiometría del PTA puede ser calculada para desactivar un porcentaje vago, siempre menor que 100%, de cadenas de APP vivo, permitiendo así que se produzca posteriormente la modificación con oligómero funcional del resto de cadenas de APP vivo. Con o sin una terminación parcial, una vez que se completa esta etapa de modificación, puede ser añadida una cantidad adicional de agente de terminación (TA) para asegurar que todas las cadenas vivas han sido desactivadas, permitiendo así la separación posterior del litio del producto de APP modificado con oligómero. El TA puede ser igual que el PTA o diferente y puede ser también un compuesto químico que actúe como un antioxidante o estabilizador térmico en la aplicación final de OMAPP. Opcionalmente, pueden ser añadidos otros compuestos de formulación y aditivos en este momento. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros puede ser aislado de esta mezcla de reacción por medio de fases conocidas de separación y secado en dirección descendente de la zona de reacción, como se describió previamente.

Las condiciones de síntesis específicas usadas y los parámetros de caracterización de OMAPP se proporcionan en la Tabla 5 siguiente. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, PTA = agente de terminación parcial, TA = agente de terminación, CH = ciclohexano, OD = octadecanol, BHT = butil-hidroxil-tolueno y UX = Ultrinox-877A.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 335 214 T3

TABLA 5

Polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros

APP modificado con oligómeros	OMAPP 1	OMAPP 2	OMAPP 3	OMAPP 4	OMAPP 5	OMAPP 6	OMAPP 7	OMAPP 8
APP vivo	APP1	APP2	APP3	APP4	APP5	APP6	APP7	APP8
PTA	-	OD	BHT	BHT	BHT	-	-	-
Oligómero funcional	O1	O3	O3	O4	O5	O2	O3	O4
TA	OD	BHT	BHT	BHT	BHT	OD	OD	OD
Otros aditivos	-	-	-	-	-	UX	UX	UX
APP vivo (%) ^a	95,52	95,98	99,33	99,39	98,26	99,36	99,31	99,30
PTA (%) ^a	-	0,20	0,26	0,20	0,52	-	-	-
Oligómero funcional (%) ^a	4,48	3,82	0,41	0,41	1,22	0,64	0,69	0,70
TA (%) ^c	0,42	0,14	0,11	0,30	0,03	0,27	0,35	0,07
UX (%) ^c	-	-	-	-	-	1,75	1,75	1,77
CH en solución de APP (%) ^b	86,11	86,11	83,46	83,61	78,21	85,43	85,43	86,06
CH en solución de PTA (%) ^b	-	95,00	70,00	70,00	80,00	-	-	-
CH en sol. de oligómero (%) ^b	80,00	90,00	90,00	90,00	85,00 ^d	60,00	90,00	90,00
CH en solución de TA (%) ^b	95,00	70,00	70,00	70,00	70,00	95,00	95,00	95,00
CH en solución de UX (%) ^b	-	-	-	-	-	70,00	70,00	70,00
Modo de modificación	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal	Acoplamiento /remate terminal
Temp. de reacción de modificación (°C)	73	100	103	100	79	98	102	115
Terminación parcial (%)	0	50	75	50	80	0	0	0
Tiempo de residencia (min)	3	3	3	3	6	15	15	3
M _n (fracción)	96.817	109.122	114.961	111.112	81.161	64.000	61.000	64.700

ES 2 335 214 T3

	lineal) g/mol								
5	M _g (fracción acoplada) g/mol	831.878	715.092	606.766	766.153	644.135	570.000	514.000	533.000
	PDI (Mp/Mn)	2,94	2,31	1,23	1,65	1,40	3,21	3,20	3,0
10	Cadenas aco- pladas (%)	41	32	7	22	11	44	45	46
15	Número medio de abrazos en fracción acoplada	8,6	6,6	5,3	6,9	7,9	8,9	8,4	8,2

20 En la tabla 5, a = % en peso de mezclas de reacción, b = % en peso de solución, c = % en peso de producto y d = solución de CH/THF 50:50.

25 En la Tabla 5 y en otras tablas presentadas en la presente memoria descriptiva, Mg es el peso molecular del pico más elevado en un cromatograma de permeación sobre gel del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros.

Preparación de polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros II

30 Los APP vivos descritos en las Tablas 3a y 3b fueron modificados con los oligómeros funcionales O6 a O9 descritos en la Tabla 1 según las explicaciones de esta invención, usando el aparato de dos reactores mostrado en Fig. 2 como sigue: durante la polimerización viva que tenía lugar en la primera zona de reacción, se preparó una solución del oligómero funcional y disolvente de reacción destilado en la segunda zona de reacción. La solución resultante se enfrió a 0°C por medio de un medio de enfriamiento y se cubrió con un manto de nitrógeno. Cuando se busco el remate de los grupos terminales del polímero aniómicamente polimerizado vivo con el oligómero funcional, el contenido de la primera zona de reacción se añadió durante 2 a 4 minutos a través de un conducto de transferencia que conectaba la primera y segunda zona de reacción en la solución de oligómero contenida en la segunda zona de reacción. Cuando se busco el acoplamiento de cadena del polímero aniómicamente polimerizado vivo con el oligómero funcional, la solución de oligómero en la segunda zona de reacción se añadió durante dos a 4 minutos a través del conducto de transferencia que conectaba la primera y segunda zonas de reacción en la primera zona de reacción. En cualquier caso, la reacción de modificación se dejó seguidamente que continuará durante el tiempo de resistencia establecido a la temperatura seleccionada. En estas reacciones no se empleo una terminación parcial y todas las reacciones fueron inactivadas con metanol desgasificado al final de la reacción de modificación. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros resultante fue seguidamente aislado en el reactor dado o en dirección descendente a través de la evaporación a vacío del disolvente.

45 Las condiciones de síntesis específicas usadas y los parámetros de caracterización de OMAPP se proporcionan en las Tablas 6a y 6b siguiente. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue: TA = agente de terminación, BZ = benceno y MeOH = metanol.

55

60

65

ES 2 335 214 T3

TABLA 6a

Polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros

APP modificado con oligómeros	OMAPP 9	OMAPP 10	OMAPP 11	OMAPP 12	OMAPP 13
APP vivo	APP9	APP10	APP11	APP12	APP13
Oligómero funcional	06	07	07	08	09
TA	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
APP vivo (%) ^a	72,4	71,3	90,9	94,8	94,6
Oligómero funcional (%) ^a	27,6	28,7	9,1	5,2	5,4
TA (%) ^c	5	5	5	5	5
Solución de BZ en APP (%) ^b	89,61	89,61	89,61	89,61	89,61
BZ en sol. oligómero (%) ^d	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Modo de modificación	Acoplamiento	Acoplamiento	Acoplamiento	Acoplamiento	Acoplamiento
Temp. de reacción de modificación (°C)	25	25	25	25	25
Tiempo de residencia (min)	24	24	24	24	24
M _g (fracción lineal) g/mol	5.280	4.905	25.600	23.540	5.630
M _g (fracción acoplada) g/mol	36.900	49.180	80.370	84.050	78.800
M _p (OMAPP acoplado) (g/mol)	34.600	36.130	110.400	67.840	51.300
PDI (M _p /M _n)	3,48	4,29	2,75	3,19	4,84
Cadenas acopladas (%)	78	69	56	73	70
Número medio de abrazos en fracción acoplada	7,0	10,0	3,1	3,6	14,0

En la tabla 6a, a = % en peso de mezclas de reacción, b = fracción en volumen de polímero, c = % en peso de producto y d = tanto por ciento en solución de oligómero.

ES 2 335 214 T3

TABLA 6b

Polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros

5	APP modificado con oligómeros	OMAPP 14	OMAPP 15	OMAPP 16	OMAPP 17	OMAPP 18
	APP vivo	APP14	APP15	APP16	APP17	APP18
	Oligómero funcional	O7	O8	O7	O6	O9
10	TA	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
	APP vivo (%) ^a	89,1	94,8	67,0	67,0	66,7
	Oligómero funcional (%) ^a	10,9	5,2	33,0	33,0	33,3
15	TA (%) ^c	5	5	5	5	5
	Solución de BZ en APP (%) ^b	89,61	89,61	89,61	89,61	89,61
	BZ en sol. oligómero (%) ^d	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
20	Modo de modificación	Remate terminal	Acoplamiento	Remate terminal	Remate terminal	Remate terminal
	Temp. de reacción de modificación (°C)	25	25	25	25	25
25	Tiempo de residencia (min)	24	24	24	24	24
	M _g (fracción lineal) g/mol	21.400	13.150	5.053	6.160	5.400
30	M _g (fracción acoplada) g/mol	32.030	107.400	14.350	34.700	6.490
	M _p (OMAPP acoplado) (g/mol)	60.610	90.460	27.200	30.100	24.100
35	PDI (M _p /M _n)	3,00	8,35	3,09	3,13	3,95
	Cadenas acopladas (%)	5	79	65	66	51
40	Número medio de abrazos en fracción acoplada	1,5	8,2	2,8	5,6	1,2

En la tabla 6a, a = % en peso de mezclas de reacción, b = fracción en volumen de polímero, c = % en peso de producto y d = tanto por ciento en solución de oligómero.

Preparación de polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros III

Las condiciones de síntesis específicas usadas y los parámetros de caracterización de OMAPP se proporcionan en la Tabla 7 siguiente. Las abreviaturas usadas a continuación se definen como sigue, CH = ciclohexano, OD = octadecanol, BHT = butil-hidroxi-tolueno y UX = Ultranox-877A.

TABLA 7

Polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros

55	APP modificado con oligómeros	OMAPP 19	OMAPP 20	OMAPP 21	OMAPP 22	OMAPP 23
	APP vivo	APP19	APP20	APP21	APP22	APP23
	PTA	-	-	-	-	-
60	Oligómero funcional	O10	O11	O12	O13	O14
	TA	BHT	BHT	BHT	BHT	BHT
65	Otros aditivos	-	-	-	-	-

ES 2 335 214 T3

5	APP vivo (%) ^a	96,50	99,48	98,18	96,00	97,92
	PTA (%) ^a	-	-	-	-	-
10	Oligómero funcional (%) ^a	3,50	0,52	1,82	4,00	2,08
	TA (%) ^c	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	UX (%) ^c	-	-	-	-	-
15	CH en solución de APP (%) ^b	87	87	87	87	88
20	CH en solución de PTA (%) ^b	-	-	-	-	-
25	CH en sol. de oligómero (%) ^b	10 ^e	30	30 ^c	10 ^c	30
	CH en solución de TA (%) ^b	70	70	70	70	70
30	CH en solución de UX (%) ^b	-	-	-	-	-
35	Modo de modificación	Remate terminal	Acoplamiento	Acoplamiento	Remate terminal	Acoplamiento
40	Temp. de reacción de modificación (°C)	105	95	98	100	91
45	Terminación parcial (%)	0	0	0	0	0
	Tiempo de residencia (min)	5	5	5	5	5
50	M _g (fracción lineal) g/mol	98.807	67.319	101.872	85.343	65.118
55	M _g (fracción acoplada) g/mol	596.505	551.678	937.598	596.800	648.165
60	PDI (Mp/Mn)	2,27	3,07	3,87	2,88	3,18
	Cadenas acopladas (%)	43	57	489	43	59
65	Número medio de abrazos en fracción	6,0	8,2	9,2	6,3	10

ES 2 335 214 T3

acoplada					
----------	--	--	--	--	--

5 En la Tabla 7, a = % en peso de mezcla de reacción, b= % en peso de solución, c = % en peso de producto, d = solución de CH/THF 50:50 y e = solución de THF.

Ejemplo 2

10

Aplicaciones en asfalto reforzado con polímero para pavimentación de carreteras

15 Se usaron polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros, exento de geles y secos, OMAPP-1 a 5 y 7 (Tabla 5), preparados como se describió en el Ejemplo 1, como modificadores de asfalto o agentes de refuerzo de asfalto en formulaciones de pavimentación de carreteras. Con esta finalidad, se formuló asfalto AC-20 (PG-64-22) mediante un procedimiento de mezcla en caliente. En este procedimiento, se empleo un mezclador de cizallamiento elevado configurado como rotor-estator (Euromix 33/300P). En primer lugar se calentaron 96,5 partes de AC-20 sin agitación a 120°C para ablandar el asfalto bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante esta fase se empleo una agitación muy lenta para evitar el sobrecalentamiento del asfalto y la oxidación. Una vez que el asfalto estaba blando, se continuó el calentamiento a 185°C +/- 5°C y la agitación del mezclador se aumentó hasta 2000 RPM. Cuando se alcanzaron los 20 185°C, se añadieron 3,5 partes del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros al asfalto a una velocidad de 2 gramos/minutos. La agitación se mantuvo durante 55 a 100 minutos para la dispersión eficaz y total del OMAPP que actuaba como agente de refuerzo. Para asegurar que se conseguía el mismo nivel de dispersión en todas las formulaciones, la dispersión de OMAPP en asfalto se verificó a través de microscopía de fluorescencia usando un microscopio Olympus con filtros de aproximadamente 350 a 480 nm.

25 Las formulaciones de asfaltos así obtenidas fueron caracterizadas frente al asfalto sin modificar AC-20 testigo mediante RBSP según la norma ASTM D36. La penetración (PI) se midió mediante la norma ASTM D5 a 25°C, 10 segundos y 100 gramos usando un penetrómetro H1200 modelo Humboldt. La temperatura de aplicación máxima ("T uso Max") se midió como la temperatura a la que el factor de Ruting o rigidez de cizallamiento dinámico $G^*/\text{sen } \delta$ adopta un valor de 1,0 KPa en que G^* es el módulo complejo y δ es el ángulo de fase medido mediante AASHTO TP5. La estabilidad de la morfología o segregación de fases se midió como mediante la norma ASTM D5976 como la diferencia de porcentaje entre RBSP (medido como mediante la norma ASTM D36) en las secciones superior e inferior de una sonda cilíndrica, preparada en el interior de un tubo sellado que contenía el asfalto formulado y envejecido a 35 163°C durante 48 horas en posición vertical sin agitación. Los valores obtenidos para las propiedades en las secciones superior e inferior se usan como sigue para calcular el porcentaje de separación de fases:

1) % separación Δ (RBSP)

40

$$\Delta \text{ (RBSP)} = \text{valor más elevado de RBSP} - \text{valor más bajo de RBSP}$$

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

45

Los resultados se proporcionan en la Tabla 8 siguiente y muestran el rendimiento aumentado de los asfaltos reforzados con OMAPP.

50

TABLA 8

Rendimiento de OMAPP en refuerzo de asfaltos para pavimentar carreteras

55

Asfalto	Modifi- cador	Modifi- cador (%)	RBSP (°C)	PI a 25°C (min/10)	T uso max $G^*/$ $\text{sen } \delta =$ 1KPa (°C)	Separación de fases (%)
AC-20	-	0,0	44	69	70	-

65

ES 2 335 214 T3

AC-20	APP-1	3,5	52	55	80	18,7
AC-20	OMAPP-1	3,5	52	55	84	0,0
AC-20	OMAPP-2	3,5	54	54	82	0,0
AC-20	OMAPP-3	3,5	62	35	87	1,5
AC-20	OMAPP-4	3,5	60	55	84	1,6
AC-20	OMAPP-5	3,5	58	45	86	0,0
AC-20	OMAPP-7	3,5	62	35	88	0,1

Revisando la Tabla 8, se puede observar una diferencia apreciable entre los valores de las propiedades medidas para el asfalto AC-20 puro (PG 64-22) y para el asfalto modificado con testigo APP-1. Específicamente, los asfaltos modificados con OMAPP-3 y 7 muestran una temperatura de ablandamiento considerablemente superior, una penetración inferior y un porcentaje inferior de separación en comparación con el asfalto modificado con el testigo.

Se obtuvieron imágenes de microscopía de fluorescencia a partir de asfaltos reforzados con APP-1 (testigo) y con OMAPP-1 a 5 y 7 usando un microscopio óptico Olympus con una fuente de fluorescencia y filtros de 380-480 para observar la morfología tanto de la fase con elevado contenido de polímero como de la fase con elevado contenido de asfalto. La Fig. 3 muestra la micrografía de fluorescencia del sistema testigo y la Fig. 4 muestra la micrografía de fluorescencia del asfalto modificado con OMAPP-3. La fase con elevado contenido de polímero es observada como las zonas más brillantes y la fase con elevado contenido de asfalto como las zonas más oscuras. Se tomaron micrografías con un aumento de 1000x. Como un ejemplo ilustrativo, una comparación cualitativa de las imágenes de microscopía fluorescente para APP-1 y OMAPP-3 puso de manifiesto que las partículas de polímero en OMAPP-3 eran más pequeñas que las de APP-1. Esta reducción del tamaño de partículas es una evidencia de la compatibilidad mejorada con el asfalto, en concordancia con los descubrimientos de L. H. Lewandoski (1994), Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews, Vol. 67 n° 3, pag. 447-480.

Ejemplo 3

Aplicaciones en asfaltos reforzados con polímero para revestimientos de techos e impermeabilizaciones

Se usaron polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros, exentos de geles y secos, OMAPP-2, 3 y 5 (Tabla 5), preparados en el Ejemplo 1, como modificadores de asfalto o agentes de refuerzo de asfaltos para aplicaciones de revestimientos de techos e impermeabilizaciones. Con esta finalidad, se formularon 89 partes de asfalto AC-20 (PG-64-22) con 11 partes de polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros, mediante el procedimiento de mezcla en caliente siguiendo el procedimiento y los métodos de ensayo descritos en el Ejemplo 2. Los resultados se proporcionan en la Tabla 9 siguiente y muestran el rendimiento mejorado de los asfaltos reforzados con OMAPP frente a los testigos sin modificar.

TABLA 9

Rendimiento de OMAPP en refuerzo de asfaltos para revestimientos de techos e impermeabilizaciones

Asfalto	Modificador	Modificador (%)	RBSP (°C)	Pen a 25°C (min/10)	T uso max G*/sen δ = 1 KPa (°C)	Separación de fases (%)
AC-20	-	0,0	44	69	70	-
AC-20	APP-1	11,0	64	91	102	22,0
AC-20	OMAPP-2	11,0	64	70	104	8,5
AC-20	OMAPP-3	11,0	63	73	104	21,6

ES 2 335 214 T3

Revisando la Tabla 9, se pueden observar algunas diferencias apreciables entre los valores de las propiedades medidas para el asfalto modificado con APP-1 (testigo) y el asfalto modificado con OMAPP-2. Específicamente, los asfaltos modificados con OMAPP-2 y 3 muestran una penetración apreciablemente inferior a 25°C y un porcentaje de separación inferior.

Se obtuvieron imágenes de microscopía de fluorescencia como en el Ejemplo 2. Una comparación cualitativa de las imágenes de microscopía fluorescente para APP-1 (véase la Fig. 5) y OMAPP-3 (véase la Fig. 6) puede de manifiesto que las partículas de asfalto en OMAPP-3 eran más decididas y más pequeñas que las de APP-1. Esta reducción del tamaño de partículas es también una evidencia de la compatibilidad mejorada con el asfalto.

Ejemplo 4

Aplicaciones en adhesivos sensibles a la presión, adhesivos fundidos en caliente y adhesivos sensibles a la presión fundidos en caliente

Se usaron polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros, exentos de geles y secos, OMAPP-6, 7 y 8 (Tabla 5), preparados en el Ejemplo 1, en formulaciones de adhesivos sensibles a la presión (PSA) y adhesivos fundidos en caliente (HMA). Las formulaciones de adhesivos se prepararon mezclando a 180°C en un mezclador propulsor que funcionaba a 300 RPM, 18 a 25% en peso de un plastificante nafténico como SHELLFLEX 371, con 45 a 60% en peso de una combinación de espesantes como Permalyn 3100 (éster de colofonia de pentaeritritol, RBSP = 100°C), Sylvatac RE100 (éster de colofonia, RBSP = 100°C), Eastotac H130 (resina de hidrocarburo hidrogenado C5, RBSP = 130°C), Sylvares TR1115 (resina de politerpeno, RBSP = 115°C), Sylvares ZT105LT (resina de terpeno/estirénica, RBSP = 105°C) y Sylvares TP2040 (resina de terpeno/fenólica, RBSP = 118°C). La combinación se mantuvo hasta que se consiguió una buena dispersión de los componentes. Seguidamente se añadieron a la mezcla 0,5 a 2,0% en peso de un antioxidante como Irganox 1076 o Ultrinox 877, seguido de 20 a 25% en peso del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros. La mezcla se dejó que consiguiera la homogeneidad y seguidamente el adhesivo resultante se enfrió a temperatura ambiente.

El rendimiento de las formulaciones de adhesivos se evaluó a través de ensayos de cizallamiento, tracción y viscosidad Brookfield. Los ensayos de cizallamiento se realizaron según la norma ASTM D3654 a 23°C usando sondas de acero inoxidable como sustratos y un peso de 500 g. El resultado se midió como la resistencia al cizallamiento que es proporcional al desprendimiento del sustrato y es expresada como el tiempo de fallo en días. Los ensayos de tracción se midieron como mediante una norma ASTM D3759 modificada. En este método, se emplearon sondas de 10 cm de largo y 1 cm² de sección transversal de las formulaciones de adhesivos. Las sondas se sometieron a un ensayo de tracción en un dispositivo de ensayo mecánico universal Zwick modelo 1445 a una velocidad de tensión constante de 508 mm/minuto hasta que la sonda se rompió y los resultados expresan la resistencia a la tracción (resistencia a la rotura) de la formulación adhesiva. Las viscosidades Brookfield de las formulaciones de adhesivos se midieron a 150°C según la norma ASTM D1084. Las formulaciones de adhesivos y los resultados de evaluación se muestran a continuación en la Tabla 10 frente a un testigo sin modificar.

TABLA 10

Rendimiento de OMAPP en adhesivos sensibles a la presión

Formulación de PSA (% p/p)	A	B	C	D	E	F
Testigo APP-6	22,0	-	-	-	-	-
OMAPP-6		22,0	-	-	22,0	-
OMAPP-7		-	22,0	-	-	22,7
OMAPP-8		-		22,0	-	-
Permalyn 3100	12	12,0	12,0	12,0	12,0	-
Sylvatac RE100	10	10,0	10,0	10,0	-	18,9

ES 2 335 214 T3

	Eastotac H130	35	35,0	35,0	35,0	-	-
	Sylvares TR1115		-	-	-	35,0	29,2
5	Sylvares ZT105LT		-	-	-	10,0	-
	Sylvares TP2040		-	-	-	-	4,7
	Shellflex 371	371	20,0	20,0	20,0	20,0	22,7
10	Irganox 1076	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,8
	Ultranox 877	-	1,0	-	-	-	1,8
15	Rendimiento de PSA						
	Viscosidad Brookfield (P a 150°C)	55	23,0	29,0	34,0	27,0	46,0
20	Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	4,2	7,2	5,9	6,8	6,8	7,6
25	Resistencia al cizallamiento (días)	13	31	15	21	28	100

30 Ejemplo 5

Preparación de composiciones plásticas de reología mejorada

35 Se prepararon estructuras de brazos múltiples que llevan poliestireno aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros en el Ejemplo 1 (Tabla 6). A partir de estas, se escogieron OMAPP-12 a 15 para una evaluación de la reología (Mp que varía en el intervalo de 50.000 a 95.000). La reología en estado fundido de OMAPP-12 a 15 se midió y se comparó con dos testigos de PS lineal que tenían pesos moleculares similares (Mp). La reología en estado fundido de estos materiales se midió usando un viscosímetro de placas paralelas (Rheoletric Scientific SR5000) bajo un barrido de velocidades de cizallamiento entre 125 y 200°C. Resultados comparativos, que consistían en una viscosidad a velocidades de cizallamiento de 1/s y 100/s y la relación reológica definida como la relación de la viscosidad a 1/100s respecto a 1/s, se muestran a continuación en la Tabla 11.

TABLA 11

Reología mejorada de OMAP-PS

Compuesto PS	Mg (g/mol)	Mp (g/mol)	PDI (Mp/Mn)	Estructura	Viscosidad a 0,01 s ⁻¹ a 150°C (poises)	Viscosidad a 4,0 s ⁻¹ a 150°C (poises)	Relación reológica = Visc. a 0,01 s ⁻¹ : Visc. a 4,0 s ⁻¹
Testigo A de PS	903	32.840	21,40	Combinación lineal	1.035	923	1,12
Testigo B de PS	123.720	196.940	2,67	Lineal	12.884	10.127	1,27
OMAPP-12	84.050	67.840	3,19	Multi-Brazos	11.822	5.438	2,17
OMAPP-13	78.800	51.300	4,84	Radial multi-brazos	2.108	435	4,85
OMAPP-14	32.030	60.610	3,00	Radial multi-brazos	6.166	1.100	5,61
OMAPP-15	107.740	90.460	8,35	Radial multi-brazos	10.124	3.624	2,79

ES 2 335 214 T3

Ejemplo 6

Aplicaciones en modificación de flujo o control de la reología de productos plásticos y termoplásticos de ingeniería

5 Dadas sus extraordinarias características reológicas, se evaluaron polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros que tenían estructuras de brazos múltiples OMAPP-9, 10 y 11 preparados en el Ejemplo 1 (Tabla 6) como modificadores de flujo, adyuvantes de tratamiento o agentes de control de la reología para productos plásticos y termoplásticos de ingeniería. Con esta finalidad, se combinaron en estado fundido 4 partes de los polímeros aniómicamente polimerizados modificados con oligómeros con 96 partes de poliamida-6 (Ultramid B3, BASF), poli (tereftalato de butileno) (Valox 325, GEP) y policarbonato (Lexan 131, GEP) a una temperatura y tiempo de residencia 10 establecidos, en un recipiente mezclador Brabender de 64 cm³ que funcionaba a 50 rpm. Los compuestos así obtenidos se trituraron en forma de granulados pequeños y sus índices de flujo en estado fundido (MFI) fueron caracterizados en un plastómetro (Tinius Olsen PPDT-600) según la norma ASTM D 1238 y su T_g se estableció a través de DSC (TA Instruments 2910 y 2020) como mediante la norma ASTM D3417 y D3418 para valorar los efectos sobre las 15 propiedades térmicas de los compuestos. Los compuestos de policarbonatos fueron adicionalmente caracterizados con un dispositivo Waters 510 GPC, usando un detector refractómetro diferencial, fase móvil de THF y un caudal de 1,0 ml/minuto, mantenido a 40°C para verificar las estabilidad de los productos termoplásticos modificados durante la formación de composiciones con el OMAPP. Los resultados que muestran los cambios extraordinarios en el MFI de los compuestos termoplásticos de ingeniería, en comparación con los testigos sin modificar con un historial térmico 20 similar se muestran a continuación en la Tabla 12.

TABLA 12

Modificación de flujo y control de la reología de productos termoplásticos de ingeniería

Compuesto (% p/p)	6a	6b	6c	6d	6e	6f
PA-6	100	96	-	-	-	-
PC	-	-	100	96	-	-
PBT	-	-	-	-	100	96
OMAPP-9	-	-	-	-	-	4
OMAPP-10	-	4	-	-	-	-
OMAPP-11	-	-	-	4	-	-
T de la combinación (°C)	270	270	270	270	270	270
RPM de mez- cla	50	50	50	50	50	50
Tiempo de residencia (min)	3	3	3	3	3	3

ES 2 335 214 T3

MFI (g/10")	26,0	44	6,2	9,5	17,0	22
Cambio de MFI frente a testigo (%)	-	69	-	53	-	29
Tg (°C)	49	51	154	152	43	38
Mn (g/mol)	-	-	16.920	18.147	-	-
Mp (g/mol)	-	-	60.554	54.804	-	-

20 Ejemplo 7

Aplicaciones en modificación del energía superficial y mejora de adhesión superficial de productos termoplásticos

25 Polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros, que tienen cantidades sustanciales de oligómeros con funcionalidad que contiene (met)acrilato, han mostrado una energía superficial mejora y una adhesión mejorada a sustratos polares. Se caracterizaron OMAPP-16, 17 y 18 secos en su energía superficial usando un instrumento de ángulo de contacto FibroDat. Sus características de adhesión fueron evaluadas sobre aluminio frente a testigo de PS comerciales. Los resultados comparativos se muestran a continuación en la Tabla 13.

30 TABLA 13

Energías superficial mejorada y adhesión a sustratos polares de OMAPP

Compuesto PS	Parámetro de solubilidad	Ángulo de contacto	Energía superficial (mJ/M ²)	Adhesión a aluminio	Dureza König (s)
Testigo PS	19,26	87,60	32,22	2	120
OMAPP-16	18,69	86,84	32,68	2	240
OMAPP-17	18,54	88,87	31,46	1	41
OMAPP-18	19,24	85,75	33,34	5	205

35 Ejemplo 8

55 *Aplicaciones en modificación del impacto de productos plásticos y termoplásticos de ingeniería*

60 Se prepararon polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros OMAPP-12, 20 y 21 como se describió en el Ejemplo 1 (Tabla 7). Estos polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros se seleccionaron en cuanto a la modificación del impacto de diversos productos plásticos y plásticos de ingeniería debido a la pequeña diferencia del parámetro de solubilidad entre el oligómero funcional empleado en su preparación (Tabla 1) y estos plásticos.

65 Los formulaciones de plásticos de impacto modificados que consistían en 90 a 95 partes de un plástico escogido entre los grupos de poliamidas (PA), particularmente PA-6, PA-6, 6, PA-12, poliésteres (PE), particularmente (PET y PBT, policarbonatos (PC), PS, PS, copolímeros de PS, SAN, ABS, PC/ABS, HIP, PPE, PEE/PS, PPE/PA, PA/ABS, PC/ABS, PEI, PEK, PEEK, PS, POM, TPU, y similares fueron combinados en seco, conjuntamente alimentados o alimentados por separado con 5 a 10 partes de OMAPP. Estas formulaciones fueron combinadas en un extrusor de

ES 2 335 214 T3

dos husillos de rotación conjunta Werner & Pfeleiderer de 25 mm (L/D = 24) o un extrusor de dos husillos cóncicos de rotación conjunta de 15 mm CW Brabender, que funcionaban bajo unas RPM, perfil de temperaturas y tiempo de residencia establecidos. Los compuestos plásticos de impacto modificado resultantes fueron moldeados por inyección en sondas ASTM estándar en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld 39 ultraplus con 40 toneladas de presión de sujeción nominal, las condiciones de inyección fueron ajustadas en concordancia con las recomendaciones para los plásticos empleados. Los granulados combinados fueron caracterizados mediante MFI y las sondas moldeadas por inyección fueron caracterizadas mediante un ensayo mecánico de la tracción, HDT y técnicas de impacto Notched Izod según las normas ASTM D1238, D638 y D256, respectivamente. Los resultados se proporcionan en la Tabla 14 siguiente y muestran el rendimiento de impacto mejorado de OMAPP sobre el producto plástico sin modificar y termoplástico de ingeniería y frente a otros testigos de modificadores de impacto adecuados.

TABLA 14

Aplicaciones e OMAPP en modificación del impacto de productos plásticos y ingeniería

Compuesto plástico	MFI (g/10")	Modulo de tracción (Kbares)	Alargamiento a rotura (%)	Impacto Notched Izod en 3,2 mm (kg-m/cm)	HDT (°C)
NAS 21 ^a	10,7	18,68	3,0	0,21	75,8
NAS 21 + 7% OMAPP-19	8,1	18,42	8,1	0,40	76,5
NAS 21 + 7% OMAPP-20	7,3	17,05	7,8	0,43	74,2
NAS 21 + 7% Testigo 1	4,2	17,77	8,4	0,48	73,6
NAS 21 + 7% Testigo 2	6,6	17,26	3,9	0,45	75,4
Magnum 545-7 ^b	7,0	13,33	13,7	3,98	72,6
Magnum 545-7 + 7% OMAPP-19	6,7	12,27	32,2	3,77	71,5
Magnum 545-7 +	6,2	12,26	36,6	3,75	71,6

ES 2 335 214 T3

	7% OMAPP-20					
5	Magnum	7,1	12,26	36,2	3,79	70,5
10	545-7 + 7% Testi- go 1					
15	Crystal 3100 ^c	46,3	18,55	2,1	0,19	72,2
20	Crystal 3100 + 7% OMAPP-19	19,8	17,47	14,3	0,40	72,5
25	Crystal 3100 + 7% OMAPP-20	20,9	17,51	16,5	0,52	72,3
30	CPS + 7% Testigo 1	12,9	17,04	19,8	0,48	72,7
35	Lexan 141 ^d	16,1	12,22	99,7	8,81	115,1
40	Lexan 141 + 7% OMAPP 21	14,2	13,63	107,4	13,61	117,9
45	Lexan 141 + 7% Tes- tigo 3	49,8	13,08	67,74	8,45	112,3
50	Zytel 7301 ^e	30,1	18,68	3,0	0,54	47,7
55	Zytel 7301 + 7% OMAPP 21	23,2	17,26	3,9	0,46	50,5
60	Zytel 7301 + 7% Testigo 3	23,9	17,76	8,4	0,50	49,1
65	Valox 325 ^f	21,4	14,48	16,8	0,52	45,7
	Valox 325 + 7% OMAPP 21	17,7	13,05	20,8	0,54	45,5
	Valox 325 + 7% tes-	15,2	13,00	18,8	0,68	45,8

ES 2 335 214 T3

tigo 3					
--------	--	--	--	--	--

5 En la Tabla 14 a) NAS21: copolímero de estireno obtenido de la empresa Nova Chemical company, b) Magnum 545-7; ABS obtenido de la empresa Dow Chemical Company, c) Crystal 3100: poliestireno de Cystal obtenido de la empresa Nova Chemical Company, d) Lexan 141: policarbonato obtenido de la empresa General Electric Plastics, e) Zytel 7301: poliamida 6 obtenido de la empresa DuPont Chemical Company, f) Valoz 325: PBT obtenido de la empresa General Electric Plastics.

Ejemplo 9

15 *Mejora de propiedades de elastómeros termoplásticos para aplicaciones de tacto suave y moldeo por inyección*

Se prepararon polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros OMAPP-18 y 21 como se describió en el Ejemplo 1 (Tabla 7). Estos polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros fueron seleccionados para demostrar las propiedades mejoradas de elastómeros termoplásticos (TPE) de OMAPP sobre sus equivalentes de APP sin modificar. Se prepararon formulaciones de TPE de tacto suave y moldeo por inyección que consistían en 70 a 100 partes de OMAPP y solo a 30 partes de aditivos de aceites nafténicos, parafínicos o alifáticos y 0 a 2 partes de estabilizadores del calor. Estas formulaciones fueron moldeadas por compresión en forma de sondas de ASTM como describió en el Ejemplo 8. Las composiciones de TPE resultantes fueron caracterizados mediante ensayos de la dureza Shore A y tracción mecánica según las normas ASTM D2240 y D412, respectivamente. Los resultados se proporcionan en la Tabla 15.

TABLA 15

Rendimiento mejorado de OMAPP como TPE para aplicaciones de tacto suave y modelo por inyección

Compuesto Plástico	% Aditivo de aceite	% Iga- nox 1010	Dureza Shore A	Resistencia a la tracción a 100% de tensión (bares)	Resistencia a la tracción a 200% de tensión (bares)
TPE testigo	0,0	0,0	84	17,12	18,15
TPE testigo	15,0	0,7	65	14,57	16,47
OMAPP-19	15,0	0,7	62	8,02	9,74
OMAPP-21	15,0	0,7	62	10,26	11,55
TPE testigo	20,0	0,7	65	11,31	12,83
OMAPP-19	20,0	0,7	58	6,92	8,05
OMAPP-21	20,0	0,7	55	8,67	10,20

60 Ejemplo 10

Combinaciones de polímeros para ser usados como compatibilizadores de asfaltos

Producción de una primera combinación de polímeros (PBI)

65 En un reactor de acero inoxidable de 80 litros se introdujeron 50,4 Kg de ciclohexano y un total de 8 kg de i) monómero de estireno y ii) monómero de butadieno a una relación en peso de 0,33 (estireno a butadieno). Tanto el disolvente (ciclohexano) como los monómeros fueron purificados por adelantado para reducir el contenido de humedad.

ES 2 335 214 T3

Se inició una reacción de polimerización aniónica a 50°C añadiendo 0,12 moles de n-butil-litio 0,3 M más un ligero exceso para eliminar los venenos en el sistema del reactor. Después de que la temperatura de reacción alcanzó un valor pico, el tiempo de residencia de la polimerización aniónica era de 20 minutos, produciendo un polímero aniónicamente polimerizado de estireno-butadieno con cadenas vivas. Inmediatamente a continuación de esto se realizó una reacción de terminación parcial, añadiendo 0,0705 kg de una solución de butil-hidroxi-tolueno (BHT) a una concentración de 30% en peso en ciclohexano. La terminación parcial continuó hasta que la temperatura se redujo adiabáticamente hasta 100°C. Posteriormente, se realizó una reacción de acoplamiento de oligómeros, añadiendo 0,324 kg de un oligómero que contenía estireno, acrilato de 2-etil-hexilo y metacrilato de glicidilo disueltos en ciclohexano a una concentración de 10% en peso. El tiempo de residencia para esta reacción era de 3 minutos. Un número especificado de cadenas vivas aniónicamente polimerizadas de estireno-butadieno que permanecían después de la fase de terminación parcial fueron así acopladas a cada molécula del oligómero añadido. Finalmente, la mezcla de reacción completa se terminó añadiendo 0,03 kg de solución de butil-hidroxi-tolueno a una concentración de 30% en peso. Esto terminó cualesquiera cadenas vivas de polímero aniónicamente polimerizado de estireno-butadieno lineal y cualesquiera polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros vivos, produciendo una composición de polímeros aniónicamente polimerizados lineales y polímero aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros radiales.

La combinación de polímeros resultante fue coagulada y secada y fue caracterizada mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC). El pico más elevado en el cromatograma, correspondiente al polímero aniónicamente polimerizado lineal, tenía un peso molecular medio (indicado como "Mg") de 109,122 g/mol y una polidispersidad de 1,1. Un análisis cuantitativo de este cromatograma puso de manifiesto la composición contiene también una amplia distribución de polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros radiales.

Basándose en la amplia distribución observada en el cromatograma, se determinó que las estructuras radiales contienen un grupo de moléculas que tienen un número variable de cadenas de polímeros acopladas al oligómero, formando normalmente estructuras radiales que contienen de 3 a 18 ramificaciones, con un núcleo de oligómero.

Se produjeron tres combinaciones de polímeros adicionales (PB2-PB4) usando el mismo procedimiento anteriormente descrito. Para cada composición se varió el nivel de terminación parcial y/o la cantidad de oligómero al azar polar añadido.

Preparación de testigo

Se sintetizó un polímero aniónicamente polimerizado de estireno-butadieno en paralelo según el procedimiento anteriormente descrito, pero sin terminación parcial, acoplamiento parcial o modificación con oligómeros (testigo). El polímero aniónicamente polimerizado resultante contenía una relación en peso de estireno a butadieno de 0,33. Este polímero aniónicamente polimerizado es comúnmente usado en la técnica anterior como un modificador del impacto.

La Tabla 16 muestra el peso molecular medio del polímero aniónicamente polimerizado lineal en cada combinación, el alcance de terminación parcial y modificación con oligómeros en cada combinación, el grado de ramificación para los polímeros aniónicamente polimerizados modificados con oligómeros en cada combinación y el porcentaje en peso de polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros en cada combinación.

TABLA 16

	PB1	PB2	PB3	PB4	Testigo
Mg de APP lineal	109.122	108.227	101.280	114.961	110.000
Reacción de terminación parcial	50	80	80	80	0
% terminado					
Modificación de oligómeros	1	0,1	1	0,1	0
Relación en moles: oligómero/APP lineal					
Ramificación de OMAPP:	3-18	-	3-14	3 - 7	0

ES 2 335 214 T3

n° de ramificaciones/molécula de oligómero					
OMAPP en combinación, % p.	29	-	21	3	0

Modificación de asfalto con combinaciones de polímeros

Cada combinación de polímeros (PB1 - PB4) y estigo se mezcló con un asfalto producido en la refinería AC-20 de Salamanca, México. Las propiedades de este asfalto se muestran en la Tabla 17:

TABLA 17

Características del asfalto

Punto de ablandamiento Ring & Ball (RBSP)	44 °C
Penetración	69 mm
Asfaltenos	21%
PG (Grado de rendimiento de AASHTO)	64-22

Más específicamente, para cada combinación de polímeros (es decir, compatibilizador) y el testigo se obtuvieron tres asfaltos modificados que contenían concentraciones de 3,5%, 7% y 11% de compatibilizador en peso. El procedimiento para producir mezclas de compatibilizador/asfalto comenzó con la adición de combinaciones de polímeros al asfalto a 185°C, ± 5°C, usando un mezclador de cizallamiento de acción energiza a una elevada temperatura de agitación. El tiempo de mezcla depende del tipo de polímero; sin embargo, para fines de comparación se ajustó a 100 minutos.

La compatibilidad de los asfaltos modificados (MA1-MA15) se evaluó usando un ensayo de separación de fases en tubo, como se especifica en la norma ASTM Standard D5976. En este ensayo, la mezcla de compatibilizador/asfalto se colocó en un tubo metálico de 2 cm de diámetro y 12 cm de altura, seguidamente se almacenó en una estufa a 160°C durante 48 horas, seguido de enfriamiento súbito. Este tubo se cortó en tres secciones iguales y se examinaron las propiedades físicas (punto de ablandamiento y penetración) y las propiedades de flujo (módulos o ángulo de pérdida) de las secciones superior e inferior.

Los valores obtenidos para las propiedades en las secciones superior e inferior se usaron como sigue para calcular la separación:

1) % separación Δ (RBSP)

$$\Delta \text{ (RBSP)} = \text{valor más elevado de RBSP} - \text{valor más bajo de RBSP}$$

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

La diferencia en ángulo de pérdida ($\Delta\delta$) entre las partes superior e inferior del tubo mide la heterogeneidad o uniformidad del sistema de asfalto modificado. Esta medición se expresa como la diferencia en ángulo de pérdida δ en grados, medida a 25°C y 10 rad/s. Cuanto más pequeña es la diferencia en el ángulo de fases, más homogénea es la mezcla de compatibilizador/asfalto.

Las propiedades medidas para cada uno de los 15 asfaltos modificados (MA1 - MA15) producidos se muestran en la Tabla 18a y 18b.

ES 2 335 214 T3

TABLA 18a

Asfaltos modificados

Combinación de polímeros	PB1			PB2			PB3		
	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5	MA6	MA7	MA8	MA9
Asfalto modificado									
Composición (% p)	3,5	7	11	3,5	7	11	3,5	7	11
RBSP (°C)	55	61	64	60	58	63	62	64	61
Penetración (mm/10)	51	61	70	42	80	80	44	57	80
Límite superior de temperatura (°C)	82	92	104	86	88	101	86	89	100
ISR (índice de separación de reología)	1,00	1,92	1,52	0,15	1,96	2,26	0,32	-	1,96
Separación usando Δ RBSP (%)	0	12,9	8,5	-	18,9	20,0	3,4	12,5	20,0

TABLA 18b

Asfaltos modificados (continuación)

Combinación de polímeros	PB1			Testigo		
	MA10	MA11	MA12	MA13	MA14	MA15
Asfalto modificado						
Composición (% p)	3,5	7	11	3,5	7	11
RBSP (°C)	62	57	63	52	64	64
Penetración (mm/10)	35	75	75	55	52	70
Límite superior de temperatura (°C)	87	92	104	81	92	106
ISR (índice de separación de reología)	0,05	2,06	2,01	1,30	1,81	2,24
Separación usando Δ RBSP (%)	1,5	23,1	21,6	4,9		

Se obtuvieron imágenes de microscopía de fluorescencia de los asfaltos modificados MA1, MA4, MA7, MA10, MA13, 6, 9, 12, 15 y 18 usando un microscopio óptico Olympus con una fuente fluorescente y un filtro de 380-480 nm para observar la morfología de las composiciones de asfalto/compatibilizador. Se tomaron micrografías a un aumento de 100 X.

Examinando las tablas 18a y 18b, se puede observar una diferencia apreciable entre los valores de las propiedades medidas para el asfalto MA10 y para el asfalto modificado con testigo, MA13. Específicamente, el asfalto modificado con MA10 muestra una temperatura de ablandamiento considerablemente superior, una penetración inferior y un porcentaje inferior de separación en comparación con el asfalto modificado con el testigo.

ES 2 335 214 T3

Una comparación de las imágenes de microscopía fluorescente para MA10 y MA13 pone de manifiesto que las partículas de polímero en MA10 eran más pequeñas que las MA13, en el que la morfología de fases muestra partículas con un diámetro medio hasta 45 μm . En MA10, las partículas no son mayores que 20 μm . Esta reducción de tamaños de partículas es una evidencia de la mayor compatibilidad con el asfalto, en congruencia con los descubrimientos de L. H. Lewandoski (1994), Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews, Vol. 67 n° 3, pag. 447-480.

Esta evidencia de la mayor compatibilidad en los asfaltos modificados que contienen las combinaciones de polímeros de la presente invención se confirmó mediante el examen de la microscopia fluorescente de MA1, MA4 y MA7, que mostró partículas con elevado contenido de polímeros más pequeñas dispersadas en el asfalto, así como una reducción del porcentaje de separación en lo asfaltos modificados con estas combinaciones de polímero. Este comportamiento se observó también a concentraciones más elevadas de polímero en el asfalto. Por ejemplo, cuando se uso 11% en la producción de MA2, se observó una mejora de la temperatura de ablandamiento y la penetración, así como una compatibilidad mejorada (Tabla 18a).

Como se comprenderá por un experto en la técnica, para cualquiera y para la totalidad de las finalidades, en particular en términos de proporcionar una descripción escrita, todos los porcentajes descritos en la presente memoria descriptiva abarcan también cualesquiera posibles sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos de los mismos. Cualquier intervalo citado puede ser fácilmente reconocido como suficientemente descriptivo y hace posible que el mismo porcentaje se descomponga en al menos mitades, tercios, cuarto, quintos, décimos, etc. iguales. Como un ejemplo no limitativo, cada intervalo expuesto en la presente memoria descriptiva puede ser fácilmente descompuesto en un tercio inferior, tercio medio, tercio superior, etc. Como se comprenderá también por un experto en la técnica, todas las expresiones y términos como “hasta”, “al menos”, “mayor que”, “menor que”, y similares incluyen el número citado y se refieren a intervalos que pueden ser posteriormente descompuestos en sub-intervalos como se expuso con anterioridad.

Debe entenderse que la invención no está restringida a las formulaciones particulares ilustradas y descritas, sino que abarca todas sus formas modificadas que entran dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 de:
1. Un polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros, que comprende el producto de reacción
- (a) un oligómero polimerizado por radicales libres que consiste en el producto de reacción de
- uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros vinil-aromáticos y monómeros con funcionalidad éster y
- uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros con funcionalidad epoxídica, monómeros con funcionalidad anhídrido, monómeros con funcionalidad éster y monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico,
- teniendo el oligómero un peso molecular medio numérico de 1.000 a 5.000 g/mol un peso molecular medio ponderal de 1.500 a a 20.000 g/mol y un número medio numérico de grupos funcionales de 1 a 10; y
- (b) un polímero aniónicamente polimerizado;
- en el que el número medio numérico de grupos funcionales es calculado basado en grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en grupos funcionales epoxídicos, grupos funcionales anhídrido y grupos funcionales de ácido carboxílico.
2. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el oligómero tiene un parámetro de solubilidad de 13 a 30.
3. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado comprende en un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros al azar, de bloques o progresivos preparados a partir de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno.
4. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado tiene un peso molecular medio numérico de 3.000 a 300.000 g/mol.
5. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado tiene un peso molecular medio numérico de 20.000 a 300.000 g/mol.
6. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado es polimerizado a partir de al menos un monómero vinil-aromático y al menos una molécula de dieno conjugado.
7. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado es polimerizado a partir de monómeros vinil-aromáticos y monómeros de dienos conjugados en una relación en moles de monómero vinil-aromático a monómero de dieno conjugado de 0,1 a 1,0.
8. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado es polimerizado a partir de monómeros de dienos conjugados y tiene un contenido de estructuras 1,2 de 8 a 70% en moles.
9. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros tiene un porcentaje de cadenas acopladas de 2 a 90% en moles.
10. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros tiene un peso molecular medio numérico de 5.000 a 1.000.000 g/mol.
11. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el oligómero es polimerizado a partir de monómeros vinil-aromáticos y con funcionalidad epoxídica.
12. El polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende 0,1 a 40% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniónicamente polimerizado.

ES 2 335 214 T3

13. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 12, en el que el polímero aniómicamente polimerizado es un producto termoplástico que tiene un peso molecular medio numérico de 3.000 a 50.000 g/mol.

5 14. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 13, en el que el oligómero es polimerizado a partir de 1 a 60% en moles de monómeros con funcionalidad epoxídica o con funcionalidad de ácido carboxílico.

10 15. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende 0,1 a 5% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniómicamente polimerizado.

15 16. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 15, en el que el polímero aniómicamente polimerizado es un polímero termoplástico que tiene un peso molecular medio numérico de 20.000 a 100.000 g/mol.

20 17. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 16, en el que el polímero aniómicamente polimerizado comprende en un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros al azar, de bloques o progresivos preparados a partir de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno.

25 18. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 15, en el que el oligómero es polimerizado a partir de 0,5 a 60% en moles de monómeros con funcionalidad epoxídica o con funcionalidad de ácido carboxílico.

30 19. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 12, en el que el polímero aniómicamente polimerizado es un producto termoplástico que tiene un peso molecular medio numérico de 5.000 a 40.000 g/mol.

35 20. Un método para preparar un polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros, comprendiendo el método:

hacer reaccionar un polímero aniómicamente polimerizado con un oligómero polimerizado por radicales libres que consiste en el producto de reacción de

35 uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros vinil-aromáticos y monómeros con funcionalidad éster,

40 uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros con funcionalidad epoxídica, monómeros con funcionalidad anhídrido, monómeros con funcionalidad éster y monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico,

45 teniendo el oligómero un peso molecular medio numérico de 1.500 a 5.000 g/mol; un peso molecular medio ponderal de 1.500 a 20.000 g/mol y un número medio numérico de grupos funcionales de 1 a 10, y

en el que el número medio numérico de grupos funcionales es calculado basado en grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en grupos con funcionalidad epoxídica, grupos con funcionalidad anhídrido y grupos con funcionalidad de ácido carboxílico.

50 21. El método de la reivindicación 20, en el que el oligómero es polimerizado en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C, con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos.

55 22. El método de la reivindicación 20, en el que el oligómero se hace reaccionar con el polímero aniómicamente polimerizado en la misma zona de reacción en la que es polimerizado el polímero aniómicamente polimerizable.

60 23. El método de la reivindicación 20, en el que el polímero aniómicamente polimerizado es polimerizado en una primera zona de reacción y se hace reaccionar con el oligómero en una segunda zona de reacción.

24. El método de la reivindicación 20, que comprende polimerizar el polímero aniómicamente polimerizado añadiendo una cantidad suficiente de agente de terminación para desactivar una parte de las cadenas vivas en el polímero aniómicamente polimerizado y hacer reaccionar al menos parte de las cadenas vivas restantes con el oligómero.

65 25. El método de la reivindicación 20, en el que la relación en moles de oligómero a polímero aniómicamente polimerizado en la reacción es entre 0,02 y 1.

ES 2 335 214 T3

26. El método de la reivindicación 20, en el que la reacción del polímero aniónicamente polimerizado con el oligómero comprende acoplar polímero aniónicamente polimerizado con el oligómero y en el que adicionalmente el número medio cadenas de polímero aniónicamente polimerizado reaccionadas con un oligómero es 2 a 30.
- 5 27. El método de la reivindicación 26, en el que 2 a 90% en moles del polímero aniónicamente polimerizado experimenta reacciones de acoplamiento.
28. El método de la reivindicación 20, en el que la reacción del polímero aniónicamente polimerizado con el oligómero comprende rematar en los grupos terminales el polímero aniónicamente polimerizado con oligómero y en el que adicionalmente al menos un 10% en moles del polímero aniónicamente polimerizado experimenta reacciones de remate de los grupos terminales.
- 10 29. Una composición de polímeros que comprende: (a) el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1; y (b) un polímero aniónicamente polimerizado lineal.
- 15 30. La composición de polímeros de la reivindicación 29, en la que el polímero aniónicamente polimerizado lineal comprende una parte del polímero aniónicamente polimerizado que ha sido desactivado por medio de un agente de terminación.
- 20 31. La composición de polímeros de la reivindicación 30, en la que el polímero aniónicamente polimerizado constituye 10 a 90% en moles de la composición de polímeros.
32. Un material reforzado, que comprende el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1 mezclado con un material que va a ser reforzado.
- 25 33. El material reforzado de la reivindicación 32, en el que el material que va a ser reforzado se selecciona en entre el grupo que consiste en asfalto, plásticos y cauchos.
34. Un artículo, constituido a partir del material reforzado de la reivindicación 32.
- 30 35. El artículo de la reivindicación 34, en el que el artículo es un artículo extruido, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por compresión o un neumático.
36. Un asfalto modificado, que comprende asfalto mezclado con el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1.
- 35 37. El asfalto modificado de la reivindicación 36, que comprende 1 a 15% en peso del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del asfalto y el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros.
- 40 38. El asfalto modificado de la reivindicación 36, que comprende 5 a 20% en peso del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del asfalto y el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros.
- 45 39. Un asfalto modificado, que comprende asfalto mezclado con la composición de polímeros de la reivindicación 29.
40. El asfalto modificado de la reivindicación 39, que comprende 1 a 20% en peso de la composición de polímeros basado en el peso total del asfalto y la composición de polímeros.
- 50 41. Una composición adhesiva, que comprende el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en la que el producto de reacción comprende 0,05 a 5% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniónicamente polimerizado.
- 55 42. La composición adhesiva de la reivindicación 41, en la que el oligómero es polimerizado a partir de 0,5 a 30% moles de monómero con funcionalidad epoxídica.
43. La composición adhesiva de la reivindicación 41, en la que el oligómero es polimerizado a partir de 10 a 75% moles de monómero vinil-aromático.
- 60 44. La composición adhesiva de la reivindicación 41, que comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en pegamentos, estabilizadores, plastificantes y antioxidantes.
45. La composición adhesiva de la reivindicación 41, que comprende de 15 a 30% en peso de polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros, 45 a 60% en peso de pegamento, 15 a 30% en peso de plastificante y 0,05 a 2% en peso de antioxidante.
- 65

ES 2 335 214 T3

46. Un plástico modificado, que comprende un plástico mezclado con el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, comprendiendo la mezcla de 1 a 15% en peso de polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros y el plástico.

5

47. El plástico modificado de la reivindicación 46, en el que el plástico comprende un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros al azar, de bloques o progresivos preparados a partir de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en estireno, butadieno e isopreno y que tiene un peso molecular medio numérico de 3.000 a 300.000 g/mol.

10

48. El plástico modificado de la reivindicación 46, en el que el producto de reacción comprende 0,1 a 33% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniómicamente polimerizado.

15

49. El plástico modificado de la reivindicación 48, en el que el oligómero comprende 0,5 a 50% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica, funcionalidad anhídrido o funcionalidad de ácido carboxílico.

50. El plástico modificado de la reivindicación 46, en el que el polímero aniómicamente polimerizado comprende un poliestireno.

20

51. El plástico modificado de la reivindicación 46, en el que la mezcla comprende 1 a 10% en peso de polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros y el plástico.

25

52. El plástico modificado de la reivindicación 48, en el que el producto de reacción comprende 10 a 30% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniómicamente polimerizado.

53. El plástico modificado de la reivindicación 52, en el que el polímero aniómicamente polimerizado comprende un poliestireno.

30

54. El plástico modificado de la reivindicación 46, en el que el plástico se selecciona entre el grupo que consiste en poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poliéter-éter-cetonas, poliimidaz, polieterimidaz, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y sus copolímeros.

35

55. El plástico modificado, que comprende un plástico mezclado con el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 19, en que el plástico modificado comprende 1 a 10% en peso de plástico aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del plástico y el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros.

40

56. El polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, teniendo dicho oligómero polimerizado por radicales libres un parámetro de solubilidad de 13 a 30; y es polimerizado a partir de 0,5 a 60% en moles de monómeros con funcionalidad epoxídica o funcionalidad de ácido carboxílico en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos; y siendo polimerizado dicho polímero aniómicamente polimerizado a partir de monómeros vinil-aromáticos y monómeros de dienos conjugados en una relación en moles de monómeros vinil-aromático a monómero de dieno conjugado de 0,1 a 1,0; en que el polímero aniómicamente polimerizado es un producto termoplástico que tiene un peso molecular medio numérico de 3.000 a 300.000 g/mol.

45

57. Un material reforzado, que comprende un compuesto que es un asfalto, plásticos y cauchos y el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que dicho oligómero polimerizado por radicales libres es preparado en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos.

50

58. Un artículo, que comprende el material reforzado de la reivindicación 57.

55

59. El artículo de la reivindicación 58, en el que el artículo es un artículo extruido, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por compresión o un neumático.

60

60. Un asfalto modificado, que comprende asfalto y un polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que dicho oligómero polimerizado por radicales libres es preparado en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos.

65

61. El asfalto modificado de la reivindicación 60, que comprende 1 a 20% en peso del polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del asfalto y el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros.

62. Una composición que comprende una composición adhesiva que incluye el polímero aniómicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en la que dicho oligómero polimerizado por radicales libres

ES 2 335 214 T3

es preparado en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos; y en el que dicho producto de reacción comprende 0,05 a 5% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniónicamente polimerizado y en que dicha composición comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en pegamentos, estabilizadores, plastificantes y antioxidantes.

63. La composición adhesiva de la reivindicación 61, en la que el oligómero es polimerizado a partir de 0,5 a 30% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica.

64. La composición adhesiva de la reivindicación 61, en la que el oligómero es polimerizado a partir de 10 a 75% en moles de monómero vinil-aromático.

65. Un plástico modificado que comprende un plástico mezclado con el polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros de la reivindicación 1, en el que dicho oligómero polimerizado por radicales libres es preparado en un reactor usando un procedimiento de polimerización continuo a una temperatura de polimerización de 180°C a 350°C con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 60 minutos; en el que la mezcla comprende 1 a 15% en peso de polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros basado en el peso total del polímero aniónicamente polimerizado modificado con oligómeros y el plástico.

66. El plástico modificado de la reivindicación 65, en el que el producto de reacción comprende 0,1 a 33% en peso de oligómero basado en la cantidad total de oligómero reaccionado y polímero aniónicamente polimerizado.

67. El plástico modificado de la reivindicación 65, en el que el oligómero comprende de 0,5 a 50% en moles de monómero con funcionalidad epoxídica, funcionalidad anhídrido o funcionalidad de ácido carboxílico.

68. El plástico modificado de la reivindicación 65, en el que el polímero aniónicamente polimerizado comprende un poliestireno.

69. El plástico modificado de la reivindicación 65, en el que el plástico se selecciona entre el grupo que consiste en poliamidas, poliuretanos, poliéteres, polisulfonas, poliéter-cetonas, poliéter-éter-cetonas, poliimidaz, polieterimidaz, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y sus copolímeros.

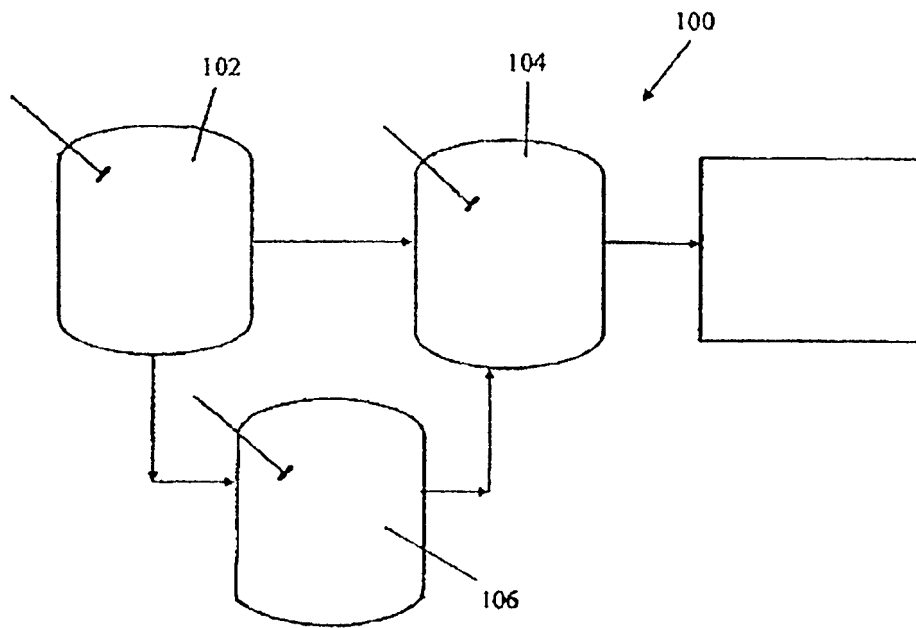


FIG. 1

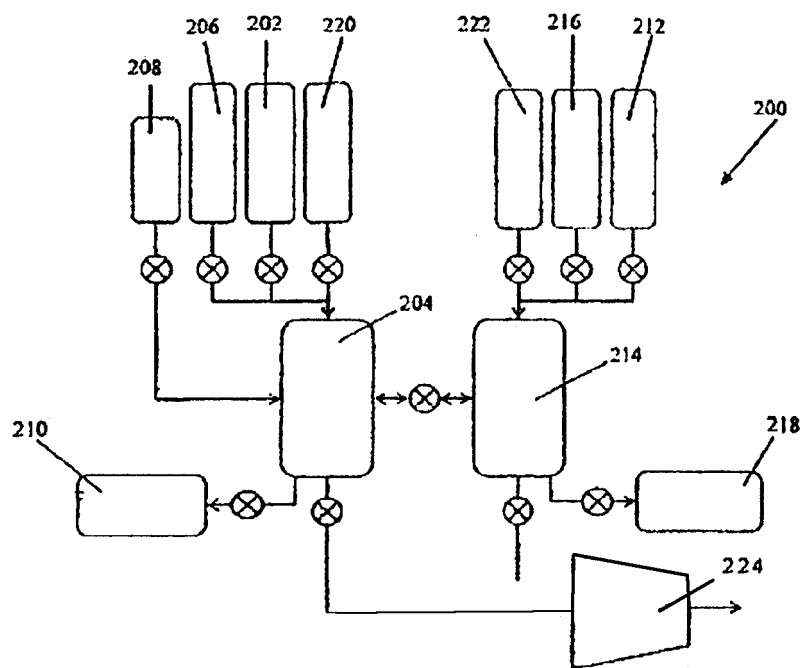


FIG. 2

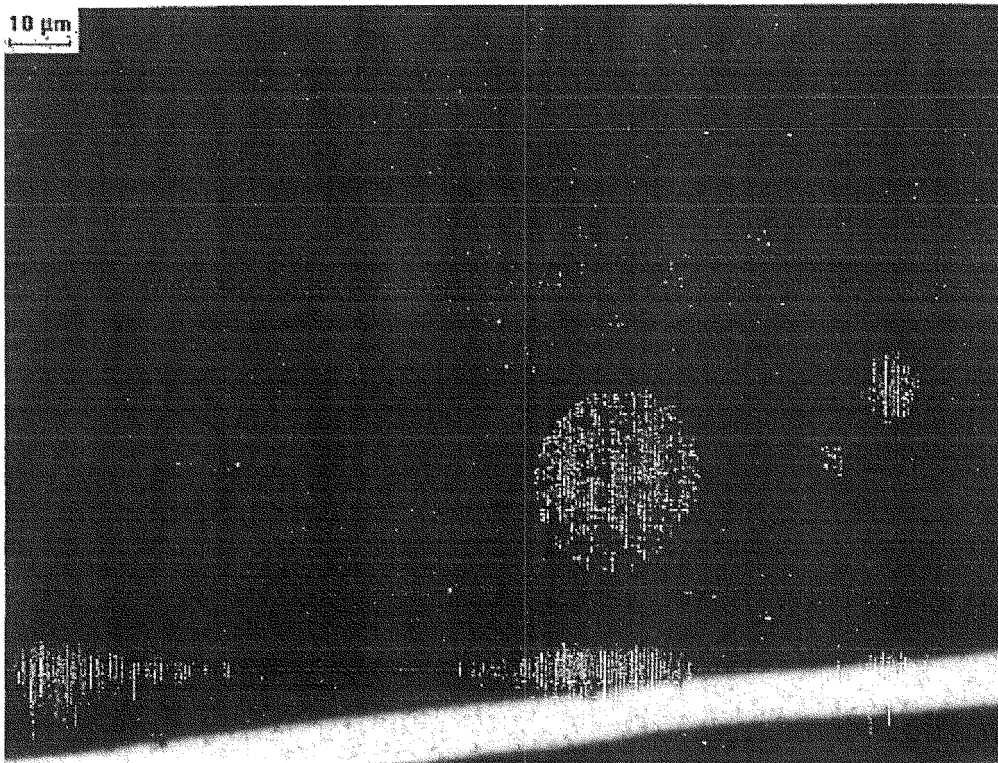


FIG. 3

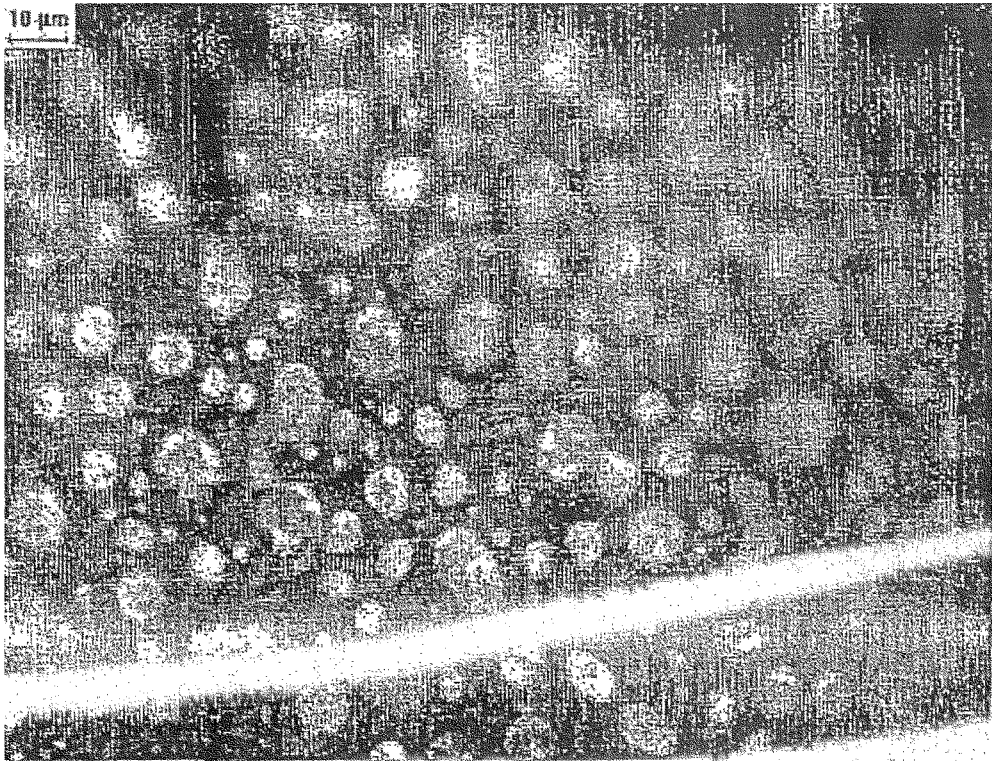


FIG.4

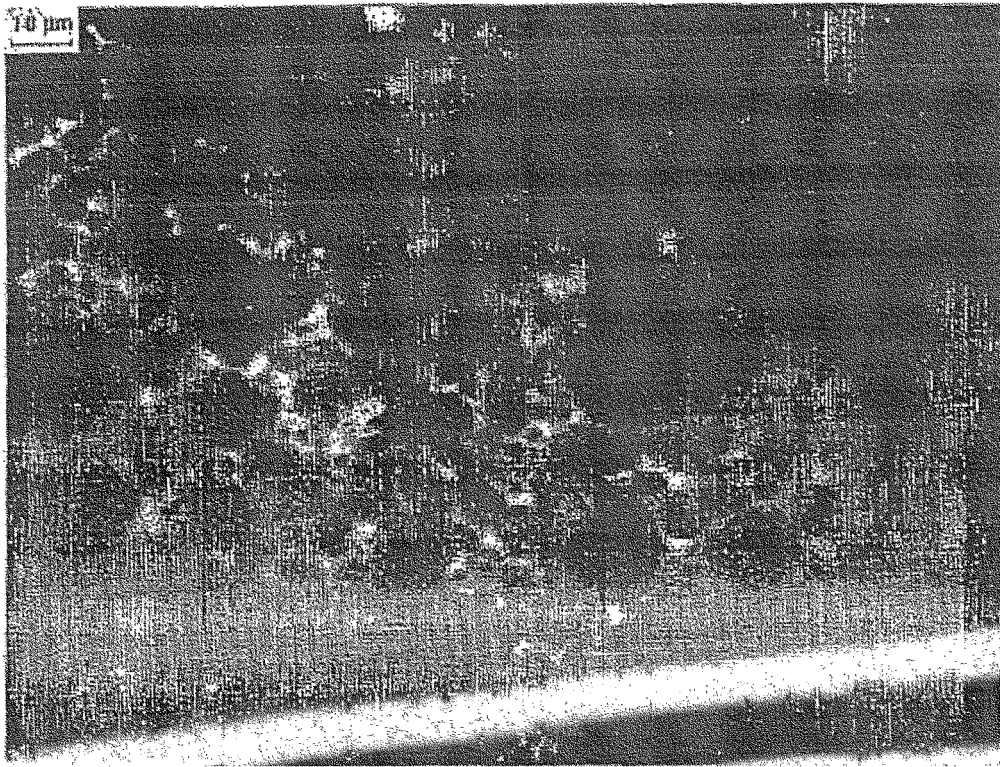


FIG. 5

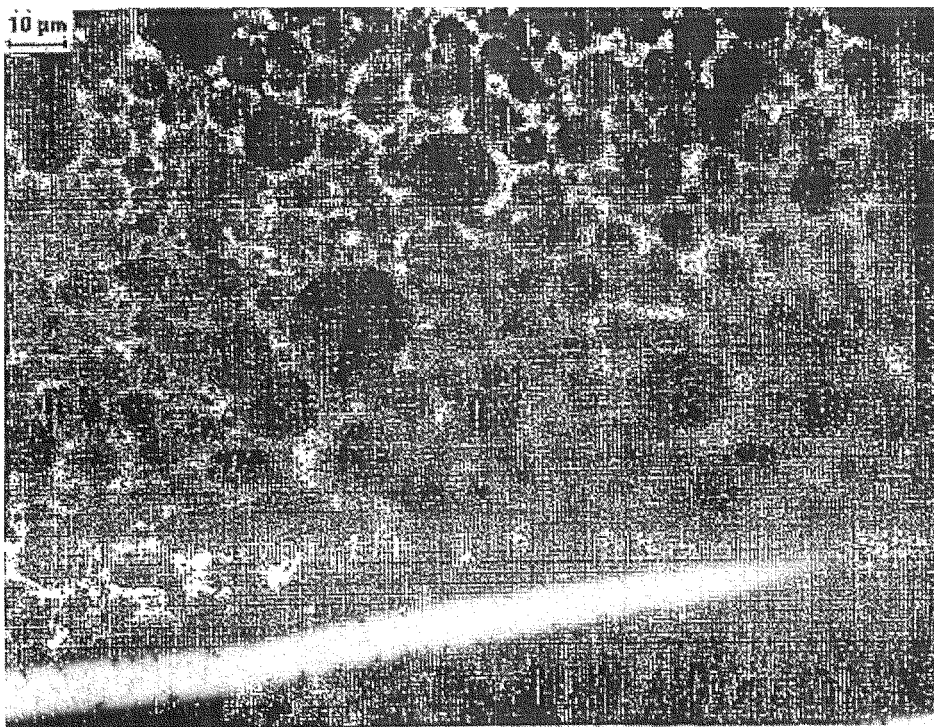


FIG. 6