



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 311 266**

(51) Int. Cl.:
C08F 297/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06111958 .2**

(96) Fecha de presentación : **23.03.2000**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1690879**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

(54) Título: **Poliestireno transparente, resistente al impacto, a base de copolímeros en bloques de estireno-buta-dieno.**

(30) Prioridad: **27.03.1999 DE 199 14 075**
23.12.1999 US 471288

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

(72) Inventor/es: **Knoll, Konrad;**
Fischer, Wolfgang;
Gausepohl, Hermann;
Koch, Jürgen;
Wünsch, Josef Richard y
Naegele, Paul

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 311 266 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

Poliestireno transparente, resistente al impacto, a base de copolímeros en bloques de estireno-butadieno.

5 La invención se refiere a copolímeros en bloque con forma de estrella que contienen al menos dos bloques duros S_1 y S_2 de monómeros aromáticos vinílicos, al menos un bloque blando aleatorio intermedio B/S de monómeros aromáticos vinílicos y dienos, y un bloque interno adicional S_3 de monómeros aromáticos vinílicos; la fracción de los bloques duros es de más de un 40% en peso, con respecto a la totalidad del copolímero en bloques y el peso molecular de S_3 se encuentra en el rango de 500 hasta 5000 g/mol. Por lo demás, la invención se refiere a un procedimiento para
10 la obtención de copolímeros en bloques, así como a su empleo. La US 4 939 208 describe copolímeros en bloques de estireno-butadieno lineales, transparentes, de estructura S_1 -B₁-B/S- S_2 . La polimerización de estireno y butadieno en presencia de una base de Lewis, en especial de tetrahidrofurano (randomizador), conduce a un copolímero en bloques aleatorio B/S. La longitud del segmento B/S depende de la cantidad de base de Lewis.

15 Los copolímeros en bloques de estireno-butadieno polimodales acoplados se describen en la EP-A 0654488. Los bloques B/S contienen un gradiente de estireno (bloque cónico). Mediante adición de compuestos polares, como tetrahidrofurano como randomizador, se puede aumentar la fracción estadística en los bloques.

20 La polimerización de estireno y butadieno en presencia de cantidades reducidas de tetrahidrofurano como randomizador conduce a una fracción elevada de bloques de homo-polibutadieno, y a una transición difusa al bloque de poliestireno. Si se aumenta la cantidad de tetrahidrofurano, se llega ciertamente a bloques de copolímero de butadieno-estireno más o menos estadísticos, aunque en este caso se aumenta en gran medida simultáneamente la fracción relativa de enlaces 1,2 de polidieno (contenido en 1,2-vinilo). No obstante, el elevado contenido en 1,2-vinilo reduce la termoestabilidad del copolímero en bloques correspondiente, y aumenta la temperatura de transición
25 vítrea.

La DE-A 196 15533 describe un copolímero en bloques de estireno-butadieno elastómero con una fracción relativa de enlaces 1,2 de polidieno por debajo de un 15%, y una fracción de fase dura de 1 a 40% en volumen. La polimerización de la fase blanda se efectúa en presencia de una sal potásica soluble.

30 El empleo de alcoholatos potásicos o hidróxido potásico e iniciadores de polimerización orgánicos de litio se describe en US 3.767.632, US 3.872.177, US 3.944.528 y por C.W. Wolfford *et al.* en J. Polym. Sci, Part. A-1, Vol. 7 (1969), páginas 461-469.

35 La copolimerización estadística de estireno y butadieno en ciclohexano en presencia de sales potásicas solubles se describe por S.D. Smith, A. Ashraf en Polymer Preprints 34 (2), 672 (1993) y 35 (2), 466 (1994). Como sales potásicas solubles se mencionan 2,3-dimetil-3-pentanolato potásico y 3-etil-3-pentanolato potásico.

40 Por lo tanto era tarea de la presente invención proporcionar un poliestireno transparente, resistente al impacto, con una proporción de tenacidad/rigidez equilibrada, que no presentara los inconvenientes citados anteriormente. En especial, el poliestireno resistente al impacto debía presentar una elevada estabilidad térmica intrínseca, y una tixotropía reducida. La compatibilidad con polímeros de estireno se debía dar igualmente para obtener mezclas transparentes. Se aumentará la eficiencia para la modificación de resistencia al impacto de polímeros de estireno, en especial poliestireno estándar.

45 Por consiguiente se encontraron los copolímeros en bloques arriba descritos. En los copolímeros en bloques el contenido de 1,2-vinilo en el bloque blando B/S se encuentra por debajo de 20%.

50 Se entiende por contenido de vinilo la fracción relativa de enlaces 1,2 de unidades dieno, referido a la suma de enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido de 1,2-vinilo de los bloques blandos se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 20%, en especial 12 a 16%.

55 Como monómeros aromáticos vinílicos, tanto para los bloques duros S_1 y S_2 , como también para los bloques blandos B/S, pueden emplearse estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc.-butilestireno, viniltolueno, o mezclas de los mismos. Preferentemente se emplea estireno.

60 Como dienos para el bloque blando B/S se emplean preferentemente butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadienos o piperileno, o mezclas de los mismos. De modo especialmente preferente se emplea 1,3-butadieno.

65 De modo preferente, el copolímero en bloques está constituido exclusivamente por bloques duros S así como al menos por un bloque blando estadístico B/S, y no contiene bloques de homopolidieno B. Los copolímeros en bloques preferidos contienen bloques duros externos S_1 y S_2 con diferente longitud de bloque. El peso molecular de S_1 se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5000 a 30000 g/mol, y en especial en el intervalo de 10000 a 20000 g/mol. El peso molecular de S_2 asciende a más de 35000 g/mol. Los pesos moleculares preferentes de S_2 se sitúan en el intervalo de 50000 a 150000 g/mol.

Entre los bloques duros S_1 y S_2 pueden encontrarse también varios bloques blandos estadísticos B/S. Se prefieren, al menos, dos bloques blandos estadísticos $(B/S)_1$ y $(B/S)_2$ con diferentes fracciones de monómeros aromáticos vinílicos, y al mismo tiempo diferentes temperaturas de transición vítrea.

5 Los copolímeros en bloques presentan una estructura en forma de estrella.

Como copolímeros en bloques en forma de estrella son preferentes aquellos con una estructura constituida por al menos una punta de estrella de la secuencia de bloques $S_1-(B/S)-S_3$, y aquellos con al menos una punta de estrella de la secuencia de bloques $S_2-(B/S)-S_3$. S_3 representa en este caso un bloque duro adicional constituido por los mencionados
10 monómeros aromáticos vinílicos.

Especialmente se prefieren copolímeros en bloques en forma de estrella con estructuras que presentan al menos una punta de estrella con la secuencia de bloques $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$ y al menos una punta de estrella con la secuencia de bloques $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$. La proporción molar entre el monómero aromático vinílico y el dieno S/B se encuentra
15 preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 en el bloque externo $(B/S)_1$, y preferentemente por debajo de 0,5 en el bloque interno $(B/S)_2$. Debido al contenido más elevado de monómeros aromáticos vinílicos en el bloque estadístico externo $(B/S)_1$, el copolímero en bloques se vuelve más dúctil con contenido de butadieno total invariable, lo que se muestra ventajoso en especial en mezclas con poliestireno estándar.

20 Con una ductilidad comparable, los copolímeros en bloques en forma de estrella con el bloque interno adicional S_3 tienen una rigidez más elevada. Por consiguiente, el bloque S_3 actúa como una carga en la fase blanda sin modificar la proporción entre la fase dura y la fase blanda. El peso molecular de bloques S_3 , por regla general, es sustancialmente más reducido que el de los bloques S_1 y S_2 y se encuentra en el rango de 500 a 5000 g/mol.

25 Los copolímeros en bloques según la invención se pueden formar, a modo de ejemplo, mediante polimerización aniónica secuencial, y la polimerización de bloques blandos (B/S) se efectúa al menos en presencia de un randomizador. La presencia de randomizadores ocasiona la distribución estadística de dienos y unidades aromáticas vinílicas en el bloque blando (B/S). Como randomizador son apropiados disolventes donadores, como éteres, a modo de ejemplo tetrahidrofurano, o terc-aminas, o sales potásicas solubles. Para una distribución estadística ideal, en el caso de tetrahi-
30 drofurano se emplean cantidades generalmente por encima de un 0,25% en volumen, referido al disolvente. En el caso de concentraciones más reducidas se obtienen los denominados bloques "cónicos" con un gradiente en la composición de comonómeros.

Con las cantidades indicadas de tetrahidrofurano, más elevadas, se aumenta simultáneamente la fracción relativa
35 de enlaces 1,2 de unidades de dieno a aproximadamente un 30 hasta un 35%. En el caso de empleo de sales potásicas, el contenido en 1,2-vinilo en los bloques blandos aumenta sólo de manera despreciable. Por lo tanto, los copolímeros en bloques son menos propensos al reticulado, y presentan una temperatura de transición vítrea más reducida con el mismo contenido en butadieno.

40 En general, la sal potásica se emplea en defecto molar con relación al iniciador de polimerización aniónico. Preferentemente se selecciona una proporción molar de iniciador de polimerización aniónico respecto a la sal potásica en el intervalo de 10;1 a 100;1, de modo especialmente preferente en el intervalo de 30;1 a 70;1. La sal potásica empleada debe ser soluble generalmente en el medio de reacción. Las sales potásicas apropiadas son, a modo de ejemplo, alcoholatos potásicos, en especial un alcoholato potásico de un alcohol terciario con al menos 5 átomos de carbono.
45 De modo especialmente preferente se emplean 2,2-dimetil-1-propanolato potásico, 2-metilbutanolato potásico (terc.-amilato potásico), 2,3-dimetil-3-pentanolato potásico, 2-metilhexanolato potásico, 3,7-dimetil-3-octanolato potásico (tetrahidrolinalato potásico) o 3-etil-3-pentanolato potásico. Los alcoholatos potásicos son accesibles, a modo de ejemplo, mediante reacción de potasio elemental, aleaciones de potasio/sodio, o alquilatos potásicos, y los correspondientes alcoholes en disolventes inertes.

50 Convenientemente se añade la sal potásica a la mezcla de reacción sólo tras la adición de iniciador de polimerización aniónico. De este modo se puede evitar una hidrólisis de sal potásica por trazas de impurezas próticas. De modo especialmente preferente se añade la sal potásica poco antes de la polimerización del bloque blando estadístico B/S.

55 Como iniciador de polimerización aniónico pueden emplearse los habituales alquilos, arilos o aralquilos metálicos alcalinos mono-, di- o multifuncionales. Convenientemente se emplean compuestos orgánicos de litio, como etil-, propil-, isopropil-, n-butil-, sec-butil-, terc-butil-, fenil-, difenilhexil-, hexametildi-, butadienil-, isoprenil-, poliestirillitio, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-butenio o 1,4-dilitiobenceno. La cantidad requerida de iniciador de polimerización se ajusta al peso molecular deseado. Por regla general, esta se sitúa en el intervalo de un 0,001 a un 5% en moles, referido a la cantidad de monómero total.
60

En la obtención de copolímeros en bloques asimétricos en forma de estrella se añade un iniciador de polimerización al menos dos veces. De modo preferente se añade simultáneamente el monómero aromático vinílico S_a y el iniciador I_1
65 al reactor, y se polimeriza completamente, y a continuación se añade de nuevo simultáneamente monómero aromático vinílico S_b e iniciador I_2 . De este modo se obtienen simultáneamente dos cadenas de polímero "vivas" $S_a-S_b-I_1$ y S_b-I_2 , a las que se polimeriza a continuación el bloque $(B/S)_1$ y opcionalmente el bloque $(B/S)_2$ mediante nueva adición conjunta de monómero aromático vinílico y dienos, así como mediante adición subsiguiente de monómero

ES 2 311 266 T3

aromático vinílico S_c el bloque S_3 . La proporción de iniciador I_1 respecto al iniciador I_2 determina la fracción relativa de puntas de estrella respectivas, que se encuentran distribuidas estadísticamente en los copolímeros en bloque en forma de estrella individuales tras el acoplamiento. En este caso, el bloque S_1 se forma a partir de las dosificaciones de monómeros aromáticos vinílicos S_a y S_b , el bloque S_2 y S_3 se forma únicamente mediante la dosificación S_b o bien S_c . La proporción molar de iniciador I_2/I_1 se sitúa preferentemente en el intervalo de 4/1 hasta 1/1, especialmente preferible en el intervalo de 3,5/1 a 1,5/1.

La polimerización se puede efectuar en presencia de un disolvente. Como disolventes son apropiados los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 4 a 12 átomos de carbono, habituales para polimerización aniónica, como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, isooctano, benceno, alquilbencenos, como tolueno, xileno, etilbenceno, o decalina, o mezclas apropiadas. Preferentemente se emplean ciclohexano y metilciclohexano.

En presencia de organilos metálicos que actúan retardando la velocidad de polimerización, como alquilos de magnesio, aluminio o cinc, la polimerización se puede llevar a cabo también sin disolvente.

Una vez concluida la polimerización, las cadenas vivas de polímero pueden enlazarse también en forma de estrella mediante agentes de acoplamiento multifuncionales, como aldehídos polifuncionales, cetonas, ésteres, anhídridos o epóxidos. En este caso, mediante acoplamiento de bloques iguales o diferentes pueden obtenerse copolímeros en bloques de estrella simétricos y asimétricos, cuyas ramas pueden presentar las estructuras en bloques citadas anteriormente. Los copolímeros en bloques de estrella asimétricos son accesibles, a modo de ejemplo, mediante obtención separada de puntas de estrella individuales, o bien mediante iniciación múltiple, a modo de ejemplo iniciación doble con división del iniciador en proporción de 2/1 a 10/1.

Los copolímeros en bloques según la invención muestran el comportamiento de poliestireno transparente, resistente al impacto, con una proporción equilibrada de resistencia/rigidez. Debido al bloque blando estadístico B/S, los copolímeros en bloques según la invención, con el mismo contenido en dieno, son más termoestables y dúctiles que los correspondientes copolímeros en bloques con un bloque B/S "cónico". Los copolímeros en bloques con contenido en 1,2-vinilo reducido, obtenidos en presencia de una sal potásica, presentan una estabilidad térmica intrínseca especialmente elevada. Con un bajo contenido de 1,2-vinilo los copolímeros en bloques de acuerdo con la invención tienen una alta estabilidad térmica intrínseca.

Los copolímeros en bloques según la invención presentan también una buena compatibilidad con otros polímeros de estireno, y por lo tanto pueden elaborarse para dar mezclas de polímeros transparentes. Los copolímeros en bloques o mezclas de polímeros según la invención pueden emplearse para la obtención de fibras, láminas y cuerpos moldeados.

Ejemplos

40 Métodos de medida

La velocidad volumétrica de fusión MVR (200°C/5 kg) se determinó según ISO 1133.

Los cuerpos de ensayo para los controles mecánicos se inyectaron a 220°C de temperatura de masa y 45°C de temperatura de moldeo. Módulo E, tensión de estirado, tensión de ruptura, alargamiento de estirado y alargamiento de ruptura se determinaron en el ensayo de tracción según ISO 527 con varas de tracción según ISO 3167.

Las temperaturas de reblandecimiento Vicat VST/A y VST/B se determinaron según el procedimiento de ensayo DIN ISO 306.

Los pesos moleculares se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en columnas de gel de poliestireno de tipo Mixed B de la empresa Polymer Labs. con patrón de poliestireno monodisperso a temperatura ambiente, y tetrahidrofurano como eluyente.

El contenido en 1,2-vinilo se determinó por medio de espectroscopía FT-IR.

Ejemplo 1 y ensayo comparativo V_1 y V_2

Se obtuvieron copolímeros en bloques de estireno-butadieno en forma de estrella de las estructuras I y II mediante polimerización aniónica secuencial de estireno y butadieno en ciclohexano como disolvente a 60 hasta 90°C, y

subsiguiente acoplamiento con aceite de linaza epoxidado (Edenol B 316 de la empresa Henkel).

Estructura I: $1x \quad S_a - S_b - B/S -$
(no de acuerdo con la invención)

$3,5x \quad S_b - B/S -$

Estructura II: $1x \quad S_a - S_b - B/S - S_c$

$3,5x \quad S_b - B/S - S_c$

El bloque designado S_1 en la descripción corresponde a S_b , S_2 se forma a partir de $S_a - S_b$, y S_3 corresponde a S_c . X representa el residuo de un agente de acoplamiento.

A tal efecto, en un reactor de agitación de 10 litros se dispuso ciclohexano titulado con sec-butil-litio y sec-butil-litio, y se añadió dosificando la cantidad de estireno (estireno I) requerida para la obtención del bloque S_a . A continuación se inició de nuevo con sec-butil-litio (sec.-BuLi II), y se añadió dosificando la cantidad correspondiente de estireno (estireno II), para los bloques S_b . Una vez consumido todo el estireno se añadió tetrahidrolinaloato potásico (Li:K = 20:1) como randomizador, y se añadieron los bloques (B/S) mediante adición de una mezcla de estireno (estireno III) y butadieno. En el caso de la estructura II se polimerizó un bloque de estireno adicional S_c (estireno IV). A continuación se acoplaron los copolímeros en bloque obtenidos con Edenol B 316. La dosificación de sustancias de partida se representa en la tabla 1, y la composición de bloques y las propiedades físicas y mecánicas de copolímeros en bloques se representan en la tabla 2.

TABLA 1

Dosificación de sustancias de empleo para los ejemplos, I, VI y V2

	Bloque	V1	V2	Ejemplo 1
Ciclohexano		3733 g	3733 g	3733 g
sec BuLi I (1,55m)		5,1 ml	5,1 ml	4,66ml
Estireno I	S_a	635,2 g	635,2	616,3
sec. BuLi II (1,55 m)	S_b	17,93 ml	17,93 ml	16,37 ml
Estireno 11	S_b	420,8 g	420,8 g	371,4 g
K-THL (0,358m en ciclohexano)		5,42 ml	5,42 ml	4,97 ml
Butadieno	B/S	362,7 g	272 g	273,9 g
Estireno III	B/S	181,3 g	272 g	137 g
Estireno IV	S_c			205,3 g
Edenol		5,50 ml	5,58 ml	5,10 ml

ES 2 311 266 T3

TABLA 2

Propiedades físicas y mecánicas de copolímeros en bloques de estireno-butadieno en forma de estrella

Ejemplo	V1	V2	I
Estructura	I	I	II
M(S _a)	80 000	80 000	87 600
M(S _b)	11 852	11 777	11 740
M(B/S)	12 698	15 225	13 000
M(S _c)	-	-	6 490
proporción másica estireno:butadieno en el bloque (B/S)	1 : 2	1 : 1	1 : 2
Fracción de butadieno en % en peso, referida al polímero total	20	17	17,1
Fracción de bloque blando (B/S) en % en peso, referida al polímero total	30	34	25,65
Contenido de 1,2-vinilo (%) FT-IR	15,9	19,5	7,2
T _g (°C, DSC)	- 54	- 22	- 66
MVI (200°C/5 kg)	9,7	11,2	5,3
Temperatura Vicat A (°C)	83,0	79,6	83,5
Dureza Shore A/D (°C)			96,9 / 71,6
Modulo E (MPa)	399	729	1294
Tensión de estirado (MPa)	15,8	22,3	25,6
Tensión de ruptura (MPa)	27,2	33,1	23,2
Alargamiento de ruptura (%)	304	300	297

Ejemplos 2 hasta 7 y ensayos comparativos V3 y V4

Estructura Ib: 1x S_a - S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂

(No de acuerdo con la invención)

3,5x S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂



Estructura IIb: 1x S_a - S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂ -S_c

3,5x S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂ -S_c



Estructura III : 1x S_a - S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂ -(B/S)₃ -S_c

1,6x S_b - (B/S)₁ -(B/S)₂ -(B/S)₃ -S_c



El bloque designado en la descripción como S₁ corresponde a S_b, S₂ se forma de S_a y S_b y S₃ corresponde a S_c.

ES 2 311 266 T3

Análogamente al ejemplo 1 se obtuvieron copolímeros en bloques de estireno-butadieno en forma de estrella de estructuras I, Ib, IIb y III mediante polimerización aniónica secuencial de estireno y butadieno con las cantidades y la secuencia de dosificación indicadas en la tabla 3. Los copolímeros en bloques obtenidos se acoplaron a continuación con Edenol B 316 (tetrafuncional), o bien carbonato de dietilo (trifuncional). Las propiedades físicas y mecánicas se reúnen en la tabla 4.

Ejemplos 8 a 13 y ensayos comparativos V5 y V6

Los copolímeros en bloques de los ejemplos 8 a 13 y V5, V6 se mezclaron respectivamente con poliestireno estándar (PS 158K de BASF) en proporción de peso 30/70 (copolímero en bloques/PS).

TABLA 3

Cantidades y secuencia de dosificación de los ejemplos 2 a 7 y V3, V4

	Bloque	Unidad	Ejemplo							
			V3	V4	2	3	4	5	6	7
Ciclohexano		I	643	643	643	643	643	643	643	643
Estireno I	S _a	kg	76,2	76,2	76,2	57,2	45,8	76,2	54,2	54,2
sec-Buli I 1,35 m		I	0,788	0,788	0,788	0,788	0,788	1,050	0,900	0,900
K-THL (3%)		I	1,057	1,057	1,057	1,057	1,057	1,096	0,698	0,442
sec-Buli II 1,35 m		I	2,757	2,757	2,757	2,757	2,757	2,625	1,440	1,440
Estireno II	S _b	kg	46,3	32,4	32,4	51,4	62,9	32,4	40,4	40,4
Butadieno I	(B/S) ₁	kg	52,0	10,0	10	10	10	10	18,0	18,0
Estireno III	(B/S) ₁	kg	25,4	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	17,1	17,1
Butadieno II	(B/S) ₂	kg		42,0	42,0	42,0	42,0	42,0	18,0	18,0
Estireno IV	(B/S) ₂	kg		25,4	20,3	20,3	20,3	20,3	17,1	17,1
Butadieno III	(B/S) ₃	kg							18,0	18,0
Estireno V	(B/S) ₃ o S _c	kg			5,1	5,1	5,1	5,1	10,8	10,8
Estireno VI	S _c	kg							6,4	6,4
Edenol B316		ml		531	531	531	531	531		
Dietilcarbonato		ml							128	128
Estructura			II	Ib	IIb	IIb	IIb	IIb	III	III

TABLA 4

Propiedades físicas y mecánicas de copolímeros en bloques de estireno-butadieno en forma de estrella de los ejemplos 2 a 7 y ensayos comparativos V3 y V4

Ejemplo	Vicat B [°C]	Dureza Shore D [°C]	Módulo – E [MPa]	Tensión de alargamiento [MPa]	Estiramiento de ruptura [%]
V3	36,2	57	255	12,5	368
V4	31,6	53	208	9,2	360
2	31,8	55	343	10,7	360

3	35,6	57	231	9,4	437
4	37,8	60	395	12,3	445
5	32,9	55	180	9,8	399
6	32,1	53	114	7,0	494
7	33,2	53	117	7,0	496

TABLA 5

Propiedades físicas y mecánicas de mezclas de copolímeros en bloques de los ejemplos 2 a 7 con GPPS

Ejemplo	Copolímero en bloques del ejemplo	Vicat B [C°]	Dureza Shore D [°C]	Módulo E [MPa]	Tensión de alargamiento [MPa]	Estiramiento de ruptura [%]
V5	V3	76,3	75	1183	33,7	9,9
V6	V4	71,4	80	1236	34,2	11
8	2	63,7	79	1421	31,9	2,6
9	3	80,4	77	1169	28,5	49
10	4	86,9	77	1830	37,3	17
11	5	79,9	77	855	31,7	35
12	6	76,1	75	1467	27,6	49
13	7	78,7	74	1044	27,9	63

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero; La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontrasen.

Documentos de patentes indicados en la descripción

- US 4939208 A [0001]
- EP 0654488 A [0002]
- DE 19615533 A [0004]
- US 3767632 A [0005]
- US 3872177 A [0005]
- US 3944528 A [0005]

Literatura, que no son patentes, indicada en la descripción

- C.W. WOLFFORD *et al. J. Polym. Sci*, 1969, vol. 7, 461-469 [0005]
- S.D. SMITH; A. ASHRAF. *Polymer Preprints*, 1993, vol. 34 (2), 672 [0006]
- POLYMER PREPRINTS, 1994, vol. 35 (2), 466.

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros en bloques que contienen al menos dos bloques duros S_1 y S_2 ubicados externamente, constituidos por monómeros aromáticos vinílicos, y al menos un bloque blando aleatorio intermedio B/S constituido por monómeros aromáticos vinílicos y dienos y un bloque duro interno adicional S_3 de monómeros aromáticos vinílicos, **caracterizados** porque la fracción del bloque duro asciende por encima de 40% en peso, referido al total del copolímero en bloques, y el peso molecular de S_3 se encuentra en el rango de 500 hasta 5000 g/mol.

2. Copolímeros en bloques según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el contenido de 1,2-vinilo en el bloque blando B/S es de menos de 20%.

3. Copolímeros en bloques según la reivindicación 1 o 2, **caracterizados** porque los copolímeros en bloques no contienen ningún bloque de homopolímero B constituido por dienos.

4. Copolímeros en bloques según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el peso molecular de S_1 se sitúa en el intervalo de 5000 a 30000 g/mol, y el peso molecular de S_2 es mayor que 350000 g/mol.

5. Copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque al menos dos bloques blandos estadísticos $(B/S)_1$ y $(B/S)_2$, con diferentes fracciones relativas de monómeros aromáticos vinílicos, se encuentran entre los bloques duros S_1 y S_2 .

6. Copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque poseen al menos una punta de estrella de secuencia de bloques $S_1-(B/S)-S_3$, y al menos una punta de estrella de secuencia de bloques $S_2-(B/S)-S_3$.

7. Copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque poseen al menos una punta de estrella de secuencia de bloques $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$ y al menos una punta de estrella de secuencia de bloques $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$ y la proporción molar de monómero aromático vinílico respecto al dieno S/B en el bloque $(B/S)_1$ se sitúa en el intervalo de 0,5 a 2 y en el bloque $(B/S)_2$ por debajo de 0,5.

8. Mezclas poliméricas de los copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 1 a 7 y de otros polímeros de estireno.

9. Procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los copolímeros en bloques se forman mediante polimerización aniónica secuencial, y al menos la polimerización del bloque blando (B/S) se efectúa en presencia de una sal potásica.

10. Procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la proporción molar del iniciador de polimerización aniónico respecto a la sal potásica se selecciona en el intervalo de 10:1 hasta 100:1.

11. Procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado** porque se emplea como sal potásica un alcoholato potásico de un alcohol terciario con al menos 5 átomos de carbono.

12. Procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** porque se emplea como sal potásica un 2-metilbutanolato potásico, 2,2-dimetil-1-propanolato potásico, 2,3-dimetil-3-pentanolato potásico, 3,7-dimetil-3-octanolato potásico o 3-etil-3-pentanolato potásico.

13. Procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques según una de las reivindicaciones 9 a 12 **caracterizado** porque se añade dos veces un iniciador I_1 e I_2 simultáneamente con monómeros aromáticos vinílicos y la proporción molar de iniciador I_2/I_1 se encuentra en el intervalo de 4/1 a 1/1.