



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0709865-0 B1

(22) Data do Depósito: 20/03/2007

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO, COPOLÍMERO EM BLOCO, E, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA

(51) Int.Cl.: C08L 53/02; C08F 8/04; C08F 297/04

(30) Prioridade Unionista: 24/03/2006 US 60/785,529

(73) Titular(es): KRATON POLYMERS U.S. LLC

(72) Inventor(es): ROBERT C. BENING; CARL L. WILLIS; XAVIER MUYLDERMANS

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO, COPOLÍMERO EM BLOCO, E, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA”

Campo da invenção

[0001] Esta invenção refere-se a processos novos de polimerização para a preparação de copolímeros de alfa-metil-estireno (aMS)/estireno (S) e copolímeros em bloco compostos dos mesmos, nos quais são obtidas conversões elevadas de aMS. A invenção também se refere a copolímeros em bloco elastoméricos compostos de blocos aMS/S tendo temperaturas de transição de vidro elevadas. A invenção se refere ainda a compostos constituídos dos copolímeros em bloco elastoméricos que demonstram excelente desempenho em temperatura elevada.

Fundamentos da invenção

[0002] Alfa-metil-estireno (aMS) é um monômero tecnologicamente interessante para a homo ou a copolimerização, por causa da temperatura de transição de vidro elevada resultante (T_g) dos polímeros que incorporam o mesmo. A inclusão de aMS como um comonômero com monômeros mono vinil-aromáticos tais como estireno, permite o ajuste da T_g dos blocos estirênicos. Isto é especialmente adequado em polimerizações aniônicas, onde ambos o aMS e o estireno se polimerizam rapidamente. Além disso, espera-se que tais blocos vítreos de alta temperatura aumentem as temperaturas de serviço dos copolímeros em bloco termoplásticos nos quais eles são incorporados.

[0003] Um problema bem conhecido associado com os polímeros aMS é a sua temperatura teto baixa (T_c). A temperatura teto é a temperatura acima da qual um polímero pode ser despolimerizado espontaneamente. Isto apresenta um problema durante a polimerização, onde as temperaturas devem ser mantidas cuidadosamente abaixo da T_c . Além disso, em aplicações em temperatura elevada os homopolímeros aMS serão decompostos termicamente rapidamente acima da T_c , tão logo a decomposição é iniciada

por qualquer processo. Uma estratégia utilizada para diminuir este problema é copolimerizar o aMS com comonômeros tendo uma Tc elevada. Tal é o caso com os copolímeros de aMS e estireno.

[0004] Um segundo problema, até agora não resolvido, é a polimerização de polímeros aMS, especialmente os copolímeros com monômeros monovinil aromáticos, nos quais são obtidas conversões elevadas de aMS. Isto é importante pela razão prática de se evitar operações de reciclagem difíceis e dispendiosas. Na copolimerização em bloco o consumo eficiente do monômero aMS pode evitar a contaminação de blocos não vítreos com o aMS de alta Tg.

[0005] Os copolímeros em bloco anteriormente eram preparados como compostos de blocos terminais aMS/S conforme ensinado na patente GB 1.264.741. A polimerização foi conduzida para a síntese de blocos tendo comonômeros distribuídos aleatoriamente. Os blocos terminais vítreos destes copolímeros em bloco são compostos de uma maior parte de aMS e entre 10 e 40% em mol de monômero de estireno. Muito importante, o processo requerido para sintetizar estes copolímeros em bloco foi conduzido a frio ou em temperaturas criogênicas de -10 a -100°C.

[0006] Os copolímeros em bloco afunilados contendo aMS foram ensinados na patente americana de número 4.427.837. O processo ensinado na mesma foi submetido a conversões de menos de 10% do monômero aMS. Assim sendo, foram requeridos grandes excessos de monômero aMS para a incorporação de quantidades modestas no polímero final. A recuperação dos monômeros aMS não polimerizado apresenta um problema prático significativo.

[0007] Os copolímeros em bloco totalmente hidrogenados de estireno/aMS/dieno foram ensinados na solicitação de patente americana 2003/0065099. Foram utilizadas pequenas quantidades do co-solvente polar para facilitar a conversão do butadieno em estireno/aMS. No entanto, este

processo também sofreu várias conversões baixas do monômero aMS.

[0008] Existe ainda uma necessidade por um processo para a copolimerização de aMS/ monômeros monovinil aromáticos que possa ser conduzido em temperaturas práticas de polimerização e que obtenha uma conversão elevada do monômero aMS. Tal processo permitirá a produção de copolímeros em bloco tendo blocos vítreos de Tg elevada e tais copolímeros em bloco serão úteis na produção de compostos de borracha com temperatura de serviço elevada. A presente invenção é direcionada para tal processo, para copolímeros em bloco com Tg elevada e compostos de borracha feitos a partir dos mesmos.

Sumário da invenção

[0009] Em uma realização, a invenção é um processo para a preparação de copolímeros em bloco, e copolímeros em bloco feitos pelo processo, que é composto da adição de alfa- metil-estireno em um solvente inerte, onde no final da etapa subsequente de copolimerização, o teor de sólidos é de 20 a 50% em peso, de tal forma que a concentração dos finais da cadeia de polímero vivo-Li seja de 500 a 2500 ppm e onde a quantidade de alfa-metil-estireno seja de 25 a 50% em mol com base na quantidade total de estireno e alfa-metil-estireno, adicionando-se um modificador de polimerização, adicionando-se um iniciador de polimerização aniônico, adicionando-se um monômero de estireno continuamente e copolimerizando-se o referido estireno e o alfa-metil-estireno para formar um bloco vítreo vivo em uma temperatura de 35 a 60°C, onde a referida copolimerização é conduzida de tal forma a manter uma concentração elevada de alfa-metil-estireno em relação ao estireno, na maioria da copolimerização, obtendo pelo menos 45% de conversão do alfa-metil-estireno, adicionando um dieno conjugado ou uma mistura de dienos conjugados, e polimerizando o referido dieno conjugado ou mistura de dienos conjugados para formar um bloco elastomérico vivo, onde a conversão do dieno conjugado ou mistura de dienos conjugados é pelo menos

de 90%.

[00010] Em uma outra realização, a invenção é uma composição elastomérica composta de um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco vítreo consistindo de uma mistura de estireno e alfa-metil-estireno, onde a quantidade de alfa- metil-estireno é de 25 a 50% em mol com base na quantidade total de estireno e alfa-metil-estireno no bloco vítreo e o peso molecular de pico do bloco vítreo é de 2.000 a 30.000 g/mol, e pelo menos um bloco elastomérico composto de um dieno conjugado ou uma mistura de dienos conjugados, onde o bloco elastomérico tem um peso molecular de 20.000 a 300.000 g/mol e a quantidade de blocos vítreos é de 10 a 40% em peso e um polímero ou copolímero de olefina.

[00011] Em uma outra realização, a invenção é um copolímero em bloco elastomérico seletivamente hidrogenado composto pelo menos de um bloco vítreo e pelo menos um bloco elastomérico, onde o bloco vítreo é um copolímero de monômeros alfa-alkil-vinil-aromáticos e monovinil aromáticos, onde a relação molar entre o monômero de alfa- alquil-vinil-aromático e o monômero monovinil-aromático é de 25/75 a 50/50, o bloco elastomérico é um bloco pelo menos de um dieno conjugado polimerizado tendo um teor de vinila entre 20 a 85%, posteriormente à hidrogenação de 0 a cerca de 10% das duas ligações arenas no bloco vítreo terem sido reduzidas e pelo menos 90% das duplas ligações conjugadas terem sido reduzidas, cada bloco vítreo tendo um peso molecular de pico de 2.000 a 30.000 g/mol e cada bloco elastomérico tendo um peso molecular de pico de 20.000 a 300.000 g/mol, a quantidade de blocos vítreos sendo de 10 a 40% ou.. da massa do copolímero, e a temperatura de transição de vidro do bloco vítreo é de 120 a 140°C.

Breve descrição dos desenhos

[00012] A figura 1 é um cromatograma GPC do polímero 5 da invenção do exemplo II.

Descrição detalhada da invenção

[00013] O processo da presente invenção é um processo de polimerização único desenvolvido para a síntese aniônica de copolímeros de alfa-alquil-vinil aromáticos e monovinil-aromáticos e copolímeros em bloco contendo os mesmos. As características gerais da polimerização aniônica, por exemplo, os solventes, iniciadores e agentes de copulação, poderão ser aplicadas na presente invenção. Os aspectos únicos do processo envolvem esquemas de adição de comonômero, faixas e teor de sólidos, temperaturas preferidas de copolimerização e co-solventes polares, entre outras características descritas aqui.

[00014] Especialmente, o processo da invenção é utilizado para a síntese de copolímeros em bloco termoplásticos tendo blocos vítreos com temperatura de transição de vidro (Tg) elevada. Conforme utilizado aqui, "copolímero em bloco termoplástico" é definido como um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco vítreo geralmente polimerizado a partir de monômeros alfa-alquil-vinil-aromáticos e monovinil-aromáticos e pelo menos um bloco de borracha geralmente polimerizado a partir de um ou mais dienos. A presente invenção inclui como uma realização, uma composição de copolímero em bloco termoplástico, que poderá ser uma composição de copolímero dibloco, tribloco, ou um multi-bloco. No caso da composição de copolímero dibloco, um bloco é o bloco do copolímero de alfa-alquil-vinil-aromático/monovinil-aromático e o segundo bloco polimérico é elastomérico e é composto substancialmente do dieno conjugado. No caso da composição tribloco, ela é composta de blocos terminais vítreos e um bloco intermediário elastomérico. Quando é preparada uma composição de copolímero tribloco, o bloco de dieno conjugado pode ser designado como "B" e os blocos de alfa-alquil-vinil-aromático/monovinil-aromático são designados como "A" e "C". As composições tribloco A-B-C podem ser feitas através de polimerização em seqüência. As composições tribloco A-B-A podem ser feitas copulando-se os

diblocos A-B vivos. Além das configurações tribloco lineares, os blocos podem ser estruturados para formarem um polímero radial (ramificado), $(A-B)_nX$, ou ambos os tipos de estruturas podem ser combinadas em uma mistura. Alguns polímeros dibloco A-B.

[00015] Conforme definido aqui, o valor elevado da Tg significa ter uma temperatura de transição de vidro maior do que 100°C. Tipicamente, os polímeros estirênicos, incluindo os copolímeros em bloco estirênicos têm um valor de Tg do bloco vítreo próxima de 100°C. Um objetivo da presente invenção é a construção de copolímeros em bloco tendo blocos vítreos compostos de blocos de copolímeros de alfa-alkil-vinil-aromáticos/vinilaromáticos tendo temperaturas de transição de vidro maiores do que aquelas que resultam de um bloco de homopolímero monovinil-aromático. Por exemplo, os blocos de homopolímero de estireno com peso molecular suficientemente elevado têm um valor de Tg próximo de 100°C. A copolimerização com um monômero de alfa-alkil-vinil-aromático, como um alfa-metil-estireno pode levar a aumentos tão grandes quanto 40°C. Na presente invenção, o bloco de copolímero composto de monômeros alfa-alkil-vinil-aromáticos e monovinil-aromáticos têm um valor de 120 a 140°C. São preferidos os blocos de copolímero tendo valores de Tg de 130 a 140°C.

[00016] Os monômeros utilizados no processo de copolimerização aniônica da presente invenção incluem monômeros monovinil-aromáticos, monômeros alfa-alkil-vinil-aromáticos e dienos conjugados. O monômero alfa-alkil-vinil-aromático pode ser escolhido de alfa-metil-estireno (aMS), alfa-etil-estireno e alfa-alkil estirenos substituídos, tais como o parametil-alfa-metil-estireno e semelhantes. Destes, o alfa-metil-estireno (aMS) é o mais preferido. O monômero monovinil-aromático pode ser escolhido de estireno, parametil estireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, e para-terc-butil estireno ou misturas dos mesmos. Destes, o estireno é o mais preferido e é disponível comercialmente, sendo relativamente barato, de vários fabricantes.

Os dienos conjugados para uso aqui são 1,3-butadieno e butadieno substituídos, tais como isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, e 1-fenil-1,3-butadieno, ou misturas dos mesmos. Destes, o 1,3-butadieno e o isopreno são os mais preferidos. Conforme utilizado aqui e nas reivindicações, "butadieno" refere-se especificamente a "1,3-butadieno".

[00017] O solvente usado como o veículo de polimerização poderá ser qualquer hidrocarboneto que não reage com a extremidade de cadeia aniônica viva do polímero formado, é facilmente manipulado em unidades de polimerização comerciais, e oferece características apropriadas de solubilidade para o produto de polímero. Por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos não polares, que geralmente não dispõem de hidrogênio ionizável, constituem solventes especialmente adequados. São com frequência utilizados alcanos cíclicos, tais como ciclopentano, cicloexano, cicloheptano, e ciclooctano, todos os quais sendo relativamente não polares. Outros solventes adequados são conhecidos pela pessoa adestrada na arte e podem ser escolhidos para executarem efetivamente um determinado conjunto de condições de processo, com a temperatura sendo um dos fatores mais importantes levados em consideração.

[00018] Os iniciadores de polimerização aniônica na presente invenção incluem, por exemplo, compostos de alquil lítio e outros compostos organolítio, tais como s-butillítio, n-butillítio, t-butillítio, amillítio e semelhantes, incluindo di-iniciadores, tais como o derivado de di-sec-butillítio de m-diisopropenil benzeno. Outros di-iniciadores são apresentados na patente americana número 6.492.469. Dentre os vários iniciadores de polimerização, é preferido o s-butillítio. O iniciador pode ser utilizado na mistura de polimerização (incluindo monômeros e solvente) em uma quantidade calculada com base em uma molécula do iniciador por cadeia polimérica desejada. O processo do iniciador de lítio é bem conhecido e é descrito, por exemplo, nas patentes americanas de número 4.039.593 e Re.

27.145, cujas descrições são incorporadas aqui como referência.

[00019] Outro efeito do modificador de polimerização na presente invenção é controlar a microestrutura ou conteúdo de vinila do dieno conjugado no bloco elastomérico. Isto é especialmente importante, quando os blocos elastoméricos serão hidrogenados. O termo "vinila" refere-se à presença de um grupo vinila pendente na cadeia polimérica. Quando referindo-se ao uso de butadieno como o dieno conjugado, é preferível que cerca de 20 a cerca de 85% em mol de unidades de butadieno condensado no bloco de copolímero tenham uma configuração 1,2 vinila conforme determinado por análise RMN de prótons. Para os copolímeros em bloco hidrogenados seletivamente, de preferência, cerca de 30 a cerca de 70% em mol de unidades do dieno conjugado devem ter uma configuração vinila.

[00020] No processo da presente invenção, é essencial manter-se uma concentração elevada do monômero alfa-alkil-vinil-aromático em relação ao monômero monovinil-aromático durante a copolimerização. No caso da copolimerização de aMS com estireno, o monômero de estireno tem a taxa mais elevada de polimerização. Se ambos os monômeros foram adicionados de uma forma em batelada, no início da copolimerização o monômero de estireno então, de preferência, seria polimerizado. Posteriormente, seria obtida uma distribuição não uniforme, ou afunilada de comonômeros e seria obtida uma baixa conversão de aMS. Descobriu-se que o uso de uma adição de semi-batelada de comonômeros era toda de aMS e somente uma fração do estireno é adicionada no início da copolimerização de forma a obter-se distribuições uniformes e conversões elevadas de aMS. A fração restante de monômero de estireno requerida para a complementação do polímero é adicionada continuamente durante a copolimerização. Em um processo alternativo, ambos os monômeros podem ser adicionados continuamente, com o monômero de alfa-alkil-vinil aromático sendo adicionado em uma quantidade muito maior. Em uma realização preferida alternativa, todo o aMS

é adicionado no início da copolimerização e todo o estireno é adicionado continuamente durante a copolimerização, durante um período de mais de 15 minutos até 180 minutos ou mais. Tempos de adição excessivamente longos podem levar à incidência elevada de terminação térmica, o que é indesejável. Nas realizações mais preferidas, a adição contínua é executada durante 30 minutos ou mais, até 60 minutos.

[00021] No bloco de copolímero totalmente polimerizado, o monômero de alfa-alquil-vinil-aromático constituído 25 a 50% em mol do total de monômeros aromáticos. Expresso de forma equivalente, a relação molar entre o monômero de alfa-alquil-vinil-aromático e o monômero monovinil-aromático é de 25/75 a 50/50. A relação mais preferida entre o monômero de alfa-alquil-vinil-aromático e o monômero monovinil-aromático é de 40/60 a 50/50. Como a quantidade de monômero de alfa-alquil-vinil-aromático é aumentada, o valor da Tg resultante do copolímero aumenta. Abaixo de 25% em mol de monômero de alfa-alquil-vinil-aromático, o valor do aumento de Tg é pequeno. Na faixa de 25 a 50% em mol, o copolímero terá um valor de Tg pelo menos de 120°C e tão elevado quanto 140°C. Na presente invenção, as composições mais preferidas levam a valores de Tg de 130 a 140°C.

[00022] A temperatura de transição de vidro de um polímero, com frequência, é associada com a temperatura do início do amaciamento. Na Tg o polímero sofre uma transição entre um sólido vítreo e um estado líquido viscoso. Para os polímeros da presente invenção, o valor de Tg pode ser medido por qualquer dos métodos comuns utilizando, por exemplo, meios mecânicos, térmicos ou elétricos.

[00023] Em geral, as polymerizações aniônicas são conduzidas praticamente em temperaturas entre 30 e 90°C. Na presente invenção, é importante conduzir a temperatura da copolimerização na faixa de 35 - 60°C. Nesta faixa de temperatura, o aMS é eficientemente copolimerizado enquanto a terminação é minimizada. De preferência, a copolimerização é conduzida

em uma temperatura de 35 a 50°C.

[00024] É importante manter-se uma concentração elevada de extremidades vivas ou, expresso de forma alternativa, uma concentração elevada de lítio. Isto é feito conduzindo-se a copolimerização com altos teores de sólidos. Na presente invenção, "teor de sólidos" significa a massa total de monômeros a serem polimerizados ou copolimerizados, expressa como uma percentagem da massa total de monômeros, solventes e modificadores. O teor preferido de sólidos é de 20 a 50% em peso. O teor de sólidos mais preferido é de 30 a 45% em peso, e mais de preferência, é de 35 a 45% em peso. Nestas condições, a concentração da extremidade da cadeia de lítio- polímero vivo é de 500 a 2500 ppm (0,008 - 0,04 mmoles/g). A concentração mais preferida de extremidades de cadeia de lítio-polímero vivo é de 1.000 a 2500 ppm (0,016 -0,04 mmoles/g).

[00025] A concentração de lítio é também efetuada pelo peso molecular dos polímeros. Todas as outras condições sendo iguais, os polímeros com peso molecular menor requerem mais iniciador e portanto, mais lítio do que os polímeros com peso molecular maior. Na presente invenção, é obtido um limite de peso molecular superior para o bloco de copolímero para qualquer conjunto de teores de sólido, modificador de copolimerização, e condições de temperatura, para se obter uma conversão elevada do monômero de alfa-alquil-vinil-aromático. O peso molecular de pico preferido do bloco de copolímero de alfa-alquil-vinil-aromático/monovinil-aromático é de 2.000 a 30.000 g/mol, e o mais preferido, é de 5.000 a 20.000 g/mol.

[00026] Conforme utilizado aqui, o termo "pesos moleculares" refere-se ao peso molecular real em g/mol do polímero ou do bloco do copolímero. Os pesos moleculares referidos nesta especificação e nas reivindicações podem ser medidos através de cromatografia de permeação por gel (GPC) utilizando padrões de calibração de poliestireno, conforme é feito de acordo com a ASTM 3536. O GPC é um método bem conhecido, onde os polímeros são

separados de acordo com o tamanho molecular, a molécula maior sendo eluída primeiramente. O cromatógrafo é calibrado utilizando-se padrões de peso molecular de poliestireno disponíveis comercialmente. O peso molecular de polímeros medidos utilizando-se GPC assim calibrado são pesos moleculares equivalentes a estireno. O peso molecular equivalente a estireno poderá ser convertido no peso molecular verdadeiro quando o teor de estireno do polímero e o teor de vinila dos segmentos de dieno são conhecidos. O detector utilizado, de preferência, é uma combinação de ultravioleta e detector de índice de refração. Os pesos moleculares expressos aqui são medidos no pico do traço de GPC, convertidos em pesos moleculares verdadeiros, e são comumente referidos como "pesos moleculares de pico".

[00027] É importante utilizar um modificador de copolimerização. O modificador serve para melhorar a eficiência de incorporação dos comonômeros durante a copolimerização. Modificadores de copolimerização típicos incluem, por exemplo, modificadores polares, tais como dimetil éter, dietil éter, etil metil éter, etil propil éter e semelhantes, e modificadores polares quelantes, tais como dietoxi propano (DEP), 1,2-dioxi-etano (dioxi), 1,2-dimetoxi-etano (glímero) e orto-dimetoxi-benzeno (ODMB) e semelhantes. A quantidade de modificador requerida depende do tipo de modificador. Modificadores polares não quelantes, tais como dietil éter (DEE) são tipicamente mais efetivos em níveis relativamente elevados. A faixa preferida de modificadores polares não quelantes é de 2 a 20% em peso, com base na massa inteira de solvente mais um modificador. A quantidade mais preferida de modificador polar não quelante é de 4 a 8% em peso. Quando o modificador é um modificador polar quelante, como dietoxi-propano (DEP) ou orto-dimetoxi benzeno (ODMB) são requeridas quantidades menores. A faixa preferida de modificadores polares quelantes, em geral, é de 50 a 1.000 ppm, com base na massa inteira de solvente mais o modificador. Quando o modificador é DEP, então a quantidade preferida de modificador é de 400 a

1.000 ppm e a quantidade mais preferida é de 500 a 700 ppm. Quando o modificador quelante é ODMB, então a quantidade preferida de modificador é de 50 a 500 ppm e a quantidade mais preferida é de 100 a 300 ppm.

[00028] Utilizando-se as condições de copolimerização especificadas aqui, podem ser obtidas conversões elevadas do comonômero de alfa-alkil-vinil-aromático. Nas condições preferidas são obtidas pelo menos 45% de conversões. Nas condições mais preferidas são obtidas conversões pelo menos de 80%, e nas condições mais preferidas são obtidas conversões pelo menos de 90%. Estas conversões elevadas resultam em uma incorporação eficiente do monômero de alfa-alkil-aromático no copolímero e evita a necessidade de grande reciclo e recuperação do monômero não polimerizado.

[00029] Os blocos de copolímero de monômeros alfa-alkil-vinil-aromático e monovinil-aromático podem ser utilizados para a produção de copolímeros em bloco termoplásticos de acordo com estratégias sintéticas bem conhecidas. Em geral, a polimerização aniônica viva utilizada para a execução da copolimerização pode ser continuada com a síntese de outros blocos de monômeros anionicamente polimerizáveis. Para fins da presente invenção, a continuação da polimerização para formar blocos elastoméricos compostos de dienos conjugados é a preferida. Os blocos de dieno conjugado poderão consistir de um só dieno conjugado, misturas de dienos conjugados ou misturas com outros monômeros diferentes de dieno. O peso molecular preferido dos blocos elastoméricos é de 20.000 a 300.000 g/mol, e o peso molecular mais preferido é de 30.000 a 100.000 g/mol. Durante a polimerização do bloco de dieno conjugado seguinte, é requerida pelo menos uma conversão de monômero de 90%. As conversões mais preferidas são pelo menos de 95%.

[00030] Na copolimerização em bloco, uma fração do bloco de alfa-alkil-vinil-aromático/monovinil aromático poderá não passar para a polimerização de dieno conjugado. Isto poderá acontecer devido à terminação

inesperada do bloco na introdução do monômero de dieno conjugado ou poderá acontecer pela adição intencional de um agente de terminação. Neste caso, uma parte do bloco de alfa-alquil-vinil-aromático/monovinil aromático estará presente no copolímero em bloco final. Este bloco poderá apresentar a vantagem de uma resina de Tg elevada altamente compatível para os blocos de alfa-alquil-vinil aromático/monovinil aromático de Tg elevada tendo baixa volatilidade e características de brilho. Na presente invenção até 50% dos blocos de alfa-alquil-vinil-aromático/monovinil-aromático poderão ser assim terminados. Quando é desejada a presença de um promotor de escoamento não volátil, então são desejadas quantidades maiores na faixa de 25 a 50. Quando são desejados copolímeros em bloco com alta resistência, então a quantidade de blocos de alfa-alquil-vinil-aromáticos terminados é menor do que 25%, de preferência, menor do que 10%, e mais de preferência, menor do que 5%.

[00031] Os copolímeros em bloco termoplásticos da presente invenção podem ser representados, mas não se destinam a ser limitados, pelas fórmulas A-B, A-B-C, e $(A-B)_nX$. Vários outros arranjos de blocos A, B e C podem ser imaginados para um copolímero em bloco termoplástico da presente invenção. Nas fórmulas gerais A e C são blocos de copolímeros vítreos de monômeros de alfa-alquil-vinil-aromático e mono- vinil-aromático, B é um bloco elastomérico composto de dienos conjugados, X é o resíduo de um agente de copulação e n representa o número médio de braços A-B copulados. A quantidade do bloco vítreo no copolímero em bloco termoplástico é de 10 a 40% em peso, com base na massa total do copolímero em bloco. Nesta faixa o copolímero em bloco apresenta um caráter elastomérico termoplástico.

[00032] Na fórmula geral para um polímero copulado, $(A-B)_nX$, n é 2 a cerca de 30, de preferência, de cerca de 2 a cerca de 15, e mais de preferência, de 2 a 6. Quando n é 2, o copolímero em bloco tem uma configuração linear. Quando n é maior do que 2, o copolímero em bloco poderá ser referido como

radial, ramificado ou em estrela. A reação de copulação poderá ser conduzida para abrigar somente uma fração dos braços vivos. Em geral, a quantidade de braços vivos que é ligada na reação de copulação é relatada como "eficiência de copulação". A eficiência de copulação é a massa do copolímero em bloco que é ligada, com base na massa total do copolímero em bloco. Por exemplo, um copolímero em bloco tendo uma eficiência de copulação de 90% teria 90% do polímero em uma configuração copulada e 10% na não copulada. Se os braços A-B estão sendo copulados, então isto produzirá 10% de um dibloco A-B. Muito importante, a copulação geralmente é um processo estatístico e n é um número médio de braços copulados, conforme ensinado nas solicitações de patentes americanas 2003/0225209 e 2004/0054090. Por exemplo, em um copolímero em bloco copulado tendo espécies com 2, 3, 4 e 5 braços, o n médio poderá ser 3. Haverá uma distribuição numérica de braços que será importante, considerando-se as propriedades físicas do polímero. Por exemplo, polímeros copulados com um n médio = 3 mas tendo uma fração relativamente grande de $n = 5$ terão uma viscosidade mais elevada e um escoamento em fusão menor do que o polímero copulado comparável tendo um n médio = 3, mas com uma pequena fração $n = 5$.

[00033] Na presente invenção, a eficiência de copulação pode ser variada amplamente, dependendo das propriedades desejadas do polímero. Por exemplo, eficiências baixas de copulação ($< 50\%$) podem levar a polímeros altamente processáveis tendo baixas viscosidades. Eficiências elevadas de copulação ($> 50\%$) podem levar a polímeros tendo alta resistência e elasticidade.

[00034] É conhecida uma variedade de agentes de copulação na arte e inclui, por exemplo, dialo alcanos, halogenetos de silício, siloxanos, epóxidos multifuncionais, compostos de polialquenila, incluindo m-divinil-benzeno e semelhantes, compostos de sílica, incluindo alcoxi-silanos, alquil-silanos, alquil-alcoxi-silanos e semelhantes, ésteres de álcoois monoídricos com

ácidos carboxílicos, incluindo dimetil adipato e semelhantes, e óleos epoxidados. São preferidos os tetra-alcoxi silanos, como tetra-etoxisilanos (TEOS) e tetra- metoxisilano, alquil-trialcoxisilanos, tais como metil-tri-metoxisilano (MTMSW), diésteres alifáticos, tais como dimetil adipato e dietil adipato, e compostos epóxis diglicidil aromáticos, tais como didiglicidil éteres derivados da reação de bisfenol A e epicloridrina. Quando é desejada a hidrogenação subsequente ou a hidrogenação seletiva, o agente de copulação deve ser escolhido de tal forma que quaisquer agentes de copulação não reagidos residuais, resíduos de agentes de copulação incorporados na cadeia polimérica ou subprodutos da reação de copulação não interferem com a hidrogenação.

[00035] Na realização da presente invenção, onde são feitos os copolímeros em bloco copulados, o agente de copulação é adicionado no polímero vivo em uma relação molar para produzir o polímero copulado com a distribuição desejada de número de braços. O agente de copulação pode ser adicionado como um composto puro ou pode ser diluído em um solvente inerte para facilidade de medição. O protocolo de adição pode ter um efeito sobre a distribuição do número de braços. Depois da copulação, a terminação normalmente não é requerida.

[00036] Na realização da presente invenção, onde são produzidos copolímeros em bloco não copulados, a polimerização é interrompida pela adição de um agente de terminação. A polimerização aniônica, com frequência, é terminada pela adição de água para a remoção do lítio da extremidade da cadeia polimérica e como hidróxido de lítio (LiOH) ou pela adição de um álcool (ROH) para a remoção do lítio como um alcóxido de lítio (LiOR). Os agentes de terminação são adicionados em um excesso molar para as extremidades da cadeia viva. Quando é desejada a hidrogenação subsequente ou hidrogenação seletiva, o tipo de agente de terminação e/ou a quantidade devem ser escolhidos de tal forma que o agente de terminação

residual ou os subprodutos de terminação não interfiram com a hidrogenação.

[00037] A hidrogenação pode ser executada através de qualquer dos diversos processos de hidrogenação ou de hidrogenação seletiva conhecidos da arte anterior. Por exemplo, essa hidrogenação pode ser feita utilizando-se métodos como aqueles ensinados, por exemplo, nas patentes americanas de número 3.595.942; 3.634.549; 3.670.054; 3.700.633; e Re. 27.145, as apresentações das quais são incorporadas aqui como referência. Estes métodos operam para hidrogenar polímeros contendo insaturação aromática ou etilênica, e são baseados na operação de um catalisador adequado. Tal catalisador, ou precursor de catalisador, de preferência, é composto de um metal do grupo VIII como níquel ou cobalto, que é combinado com um agente redutor adequado como um alquil alumínio ou hidreto de um metal escolhido dos grupos I-A, II-A, e III-B da Tabela Periódica de Elementos, especialmente lítio, magnésio ou alumínio. Esta preparação pode ser feita em um solvente ou diluente adequado em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 80°C. Outros catalisadores que são úteis incluem sistemas catalíticos com base em titânio.

[00038] A hidrogenação pode ser executada em condições tais que pelo menos cerca de 90% das duplas ligações de dieno foram reduzidas, e entre 0 e 10% das duplas ligações aromáticas foram reduzidas. As faixas preferidas são pelo menos de cerca de 95% das duplas ligações de dieno conjugado reduzidas, e mais de preferência, cerca de 98% das duplas ligações de dieno conjugado são reduzidas. Alternativamente, é possível hidrogenar-se o polímero, de tal forma que a insaturação aromática seja também reduzida além do nível de 10% mencionado acima. Tal hidrogenação exaustiva usualmente é obtida em temperaturas mais elevadas. Naquele caso, as duplas ligações, tanto de dieno conjugado como de unidades aromáticas, poderão ser reduzidas em 90% ou mais.

[00039] Em uma realização da presente invenção, um polímero em bloco

composto pelo menos de um bloco vítreo consistindo dos monômeros alfa-alquil-vinil-aromático e monovinil-aromático e pelo menos um bloco elastomérico, é composto com polímeros de olefina. Os polímeros de olefina incluem, por exemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina, homopolipropileno, copolímeros de propileno, copolímeros de propileno/alfa-olefina, polipropileno de alto impacto, homopolímeros de butileno, copolímeros de butileno/alfa-olefina, e outros copolímeros ou interpolímeros de alfa-olefina. Aqueles polímeros podem variar de poliolefinas de baixo escoamento até escoamento elevado e muito elevado, com frequência, referidos como graxas. Poliolefinas representativas incluem, por exemplo, mas não limitados a, polímeros de etileno substancialmente lineares, polímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados, polímeros de etileno linear heterogeneamente ramificados, incluindo polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de densidade ultra ou muito baixa (ULDPE ou VLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de alta pressão e baixa densidade (LDPE). Outros polímeros incluídos aqui abaixo são copolímeros de etileno/ácido acrílico (EEA), ionômeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVOH), copolímeros de etileno/olefina cíclica, homopolímeros e copolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno/estireno, copolímeros de etileno/propileno, polibutileno, interpolímeros de etileno e monóxido de carbono (por exemplo, copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono e semelhantes. Ainda outros polímeros incluídos aqui são o tipo estirênico de polímeros ou copolímeros como PS ABS, copolímeros de alfa-metil-estireno (aMS)/estireno (S). Quantidades típicas de polímeros de olefina úteis para a composição elastomérica da invenção são de 5 a 500 partes por 100 partes do copolímero

em bloco. A quantidade preferida de polímeros de olefina é de 10 a 50 partes por 100 partes de copolímero em bloco.

[00040] Os copolímeros em bloco elastoméricos da presente invenção também podem compreender de resinas de pegajosidade de baixo peso molecular. As resinas de pegajosidade de baixo peso molecular incluem resinas compatíveis com o bloco de alfa-alkil-vinil aromático/monovinil aromático e resinas compatíveis com o bloco elastomérico. A resina compatível com o bloco alquil-vinil aromático/monovinil aromático poderá ser escolhida do grupo de resina cumarona-indeno, resina de poliindeno, resina de poli(metil-indeno), resina de poliestireno, resina de vinil tolueno-alfametilestireno, resina de alfa-metil estireno e polifenileno éter, especialmente, poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno éter). Tais resinas de peso molecular baixo, por exemplo, são vendidas com as marcas "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" e "PICCOTEX". As resinas de pegajosidade de baixo peso molecular compatíveis com o bloco elastomérico poderão ser escolhidas do grupo consistindo de resinas de hidrocarbonetos C5 compatíveis, resinas de C5 hidrogenadas, resinas C5 estirenadas, resinas C5/C9, resinas de terpeno estirenado, resinas de hidrocarbonetos C9 totalmente hidrogenadas ou parcialmente hidrogenadas, ésteres de breu, derivados de breu e misturas dos mesmos. Estas resinas, por exemplo, são vendidas com as marcas comerciais "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ", "OPPERA" e "ARKON". Na presente invenção, as resinas de pegajosidade com base em C5 ou C9 são as preferidas. Se o bloco elastomérico é hidrogenado, é preferível utilizar-se resinas de pegajosidade hidrogenadas. A quantidade de resina de pegajosidade de baixo peso molecular utilizada varia de cerca de 5 a cerca de 300 partes em peso por 100 partes em peso do copolímero em bloco, de preferência, cerca de 10 a cerca de 50 partes em peso.

[00041] Os copolímeros em bloco elastoméricos da presente invenção

também podem compreender com óleos de processamento de baixo peso molecular. São especialmente preferidos os tipos de óleos que são compatíveis com o bloco elastomérico. Se o bloco elastomérico é hidrogenado, é preferível utilizar-se óleos hidrogenados. Os óleos brancos com base em petróleo tendo baixa volatilidade e menos de 10% de teor aromático são os preferidos. Óleos brancos típicos de processamento parafínico com menos de 2% de aromáticos podem ser utilizados para o amaciamento e a extensão dos polímeros da presente invenção. Os óleos, adicionalmente, devem ter baixa volatilidade, de preferência, tendo um ponto de fulgor acima de 200°C. Ao mesmo tempo, os óleos de processamento devem ter uma viscosidade relativamente baixa para permitir uma composição fácil. A quantidade de óleo utilizada varia de cerca de 5 a cerca de 300 partes em peso por 100 partes em peso de borracha, ou o copolímero em bloco, de preferência, cerca de 10 a cerca de 100 partes em peso. A composição ou processamento em fusão pode ser feita utilizando-se quaisquer dos equipamentos ou técnicas de composição de polímero aplicadas comumente. De importância especial são as técnicas de moldagem por extrusão ou injeção, utilizando um só parafuso ou parafusos gêmeos. Uma aplicação especialmente interessante é na sobre-moldagem onde uma composição contendo um copolímero em bloco com valor elevado de Tg e opcionalmente, outros polímeros termoplásticos e auxiliares de processo, são moldados por injeção sobre um suporte de um polímero mais rígido para o fornecimento de uma sensação mais macia e características de atrito diferentes.

[00042] Em um outro aspecto da presente invenção, um artigo composto de um copolímero em bloco de alta Tg pode ser feito na forma de um filme, folha, laminado em múltiplas camadas, revestimento, banda, tira, perfil, molde, espuma, fita, tecido, banda, filamento, tira, fibra, uma quantidade de fibras, e mantas não tecidas de um tecido fibroso. Outra aplicação

especialmente interessante é a de filmes termoplásticos que retêm a capacidade de processamento de copolímeros em bloco estirênicos, mas apresentam um "poder elástico" semelhante ao das poliuretanas expandex. Uma aplicação ainda mais interessante é a modificação de poliolefinas, onde 20 a 80% em peso de copolímero em bloco é composto com uma poliolefina ou copolímero de olefina.

Exemplos

[00043] Os exemplos seguintes são apresentados como ilustrações da presente invenção. Eles não significam ser limitantes, mas ao contrário, são ilustrações da melhor forma da invenção. Os pesos moleculares e as distribuições de pesos moleculares foram determinados utilizando-se cromatografia de permeação por gel (GPC). A composição dos copolímeros foi medida utilizando-se ^1H RMN. Os valores de Tg foram medidos utilizando-se calorimetria de varredura diferencial (DSC). Alguns dos termos encontrados nos exemplos são definidos na tabela A.

TABELA A

T	Temperatura de polimerização
aMS	Monômero ou polimerizado de alfa-metil-estireno
St	Monômero ou polimerizado de estireno
Bd	Monômero ou polimerizado de 1,3-butadieno
tgt aMS	Quantidade alvo de alfa-metil-estireno em um copolímero de aMS/St
Sólidos teóricos	Teor de sólidos teórico. Fração mássica calculada do total da massa de monômeros com base na massa total de monômeros mais o solvente. Qualquer modificador é considerado parte do "solvente" para fins de cálculo do teor de sólidos.
fraç estir. em batelada	A fração do monômero total de estireno, que é adicionada inicialmente na solução de copolimerização de uma forma em batelada.
Tempo de prol.	Período de tempo durante o qual o monômero de estireno é adicionado continuamente ou é "programado" para a copolimerização da solução.
MW tgt	Peso molecular esperado a 100 % de conversão de ambos o St e o aMS.
Mpk (st eq)	Peso molecular de pico conforme determinado por GPC, expresso como peso molecular standard de calibração de poliestireno.

aMS não-reag (% em peso de cim.)	Porção não reagida do monômero de alfa-metil-estireno expressa como percentagem em peso com base na massa total de todos os monômeros, solvente e modificadores.
aMS conv.	A porção do monômero de alfa-metil-estireno convertida em polímero.
Teor de copoli aMS	A percentagem em peso de alfa-metil-estireno no copolímero de estireno/alfa-metil-estireno
Tg	Temperatura de transição de vidro do copolímero recuperado e secado, medido através de calorimetria de varredura diferencial.
Modificador	Quantidade do modificador de polimerização em ppm.
PPM Li	Concentração de resíduo de lítio do catalisador de polimerização aniônico expressa como partes por milhão da massa total da solução de polimerização. A não ser que seja mencionado de outra forma, este valor é calculado a partir do peso molecular observado, corrigindo-se em relação ao aMS não reagido, e portanto reflete o número de cadeias vivas.
Tgt aMS	Porcentagem em peso esperada de aMS no copolímero de St/aMS se todo o aMS é copolimerizado.
[aMS] poli (RMN)	Concentração de alfa-metil-estireno no copolímero de St/aMS medido por RMN, expresso como percentagem em peso.
Conc. de Cim.	Concentração estimada (baseado na massa inteira da reação) no final de uma copolimerização em bloco, assumindo que a conversão de aMS relatada foi obtida em uma copolimerização em bloco na qual o primeiro bloco (copolímero de St/aMS) era composto de 33% do copolímero em bloco resultante, e os sólidos da reação final (incluindo St, aMS e o segundo monômero em bloco) é 20% em peso.
% de aMS residual de inicial	Fração da quantidade total de aMS que é deixada no final da copolimerização.
[Bd] poli tgt (peso)	Quantidade alvo de butadieno a ser incorporado no polímero final, em base de peso.
[Bd] poli (peso) RMN	Quantidade de butadieno incorporada no polímero medida por RMN, expressa como a percentagem em peso com base no peso total do polímero.
UVA Etapa I	Área por baixo do pico correspondente ao segmento do copolímero de St/aMS no cromatograma GPC, medido utilizando-se um detector de UV, em um

	copolímero em bloco. A área deste pico é um indicador da fração molar das cadeias de copolímero que não conseguiram adicionar um dieno na segunda etapa da copolimerização.
MW do dibloco “verdadeiro”	Peso molecular de pico verdadeiro do dibloco final, depois da terminação e/ou antes da copulação, calculado pela aplicação de uma correção da composição para incluir o bloco Bd.
Etapas I	Copolimerização de um bloco de copolímero de S/aMS
Etapas II	Polimerização do bloco Bd subsequente à copolimerização do bloco do copolímero S/aMS

[00044] Nos exemplos e nas tabelas de dados seguintes os polímeros da invenção são indicados numericamente. Os polímeros comparativos são identificados com um prefixo "C".

Exemplo I

[00045] Blocos vítreos do copolímero de aMS e de estireno foram sintetizados na ausência de um modificador de polimerização em uma autoclave de aço inoxidável de 1 litro. Foram adicionados no reator cicloexano e aMS. Neste exemplo, não foi utilizada nenhuma polimerização modificada. No caso da copolimerização de uma semi- batelada de estireno (polímeros C1, C2 e C3) a porção da batelada do monômero de estireno também foi adicionada. Foi então adicionado sec-butil-lítio para iniciar a polimerização. O monômero restante de estireno foi adicionado com uma vazão constante ao longo de um tempo especificado do programa, utilizando uma bomba de seringa de alta pressão. Os exemplos da invenção foram conduzidos em várias temperaturas de copolimerização, variando de 50 a 70°C. Quando a reação foi completada, a copolimerização viva foi concluída através da adição de isopropanol. A extensão da polimerização de ambos os monômeros foi estimada com base nas concentrações dos monômeros presentes no final da polimerização, conforme estimado por ¹H RMN da mistura da reação. A não ser que seja mencionado de outra forma, essencialmente todo o monômero de estireno foi consumido: a conversão de estireno foi de 100%. O polímero foi recuperado da solução, secado e caracterizado.

[00046] A tabela 1 mostra os resultados de copolimerizações conduzidas a 50% de sólidos. Adequadamente, foram obtidas conversões elevadas de aMS (de 67 a 78% dos polímeros 1, 2 e 3 que foram conduzidas sem uma carga em batelada do monômero de estireno no início da copolimerização, e em concentração elevada de sólidos (concentração inicial elevada de aMS e butil-lítio). Quando foi utilizado um protocolo de semi-batelada e o monômero de estireno estava presente no início da reação, e constatou-se um baixo teor de sólidos, foram obtidas conversões de aMS de menos de 30%.

Exemplo II

[00047] Blocos vítreos de copolímero de aMS e estireno foram sintetizados de acordo com o processo do exemplo 1, com as seguintes exceções. A copolimerização utilizou 6% em peso de DEE como um modificador de polimerização. Todo o monômero de estireno foi adicionado de uma forma contínua.

[00048] Não havia nenhuma fração de monômero de estireno presente na mistura da reação no início da copolimerização. A tabela 2 mostra os resultados das copolimerizações de aMS/estireno conduzidas em altos teores de sólidos (50%) e com 6% de dietil éter como o modificador da polimerização. Os polímeros apresentaram conversões de aMS de 48 a 97% e valores de Tg resultantes de 128 a 140°C. Foram obtidas distribuições estreitas do peso molecular dos polímeros da invenção. A distribuição do peso molecular, medida por GPC, é mostrada na figura 1 para o copolímero 5.

Exemplo III

[00049] Blocos de copolímero vítreo de aMS e estireno foram sintetizados de acordo com o processo do exemplo II em vários teores de sólidos. Foi utilizado dietil éter a 6% em peso como um modificador de polimerização. O monômero de estireno foi adicionado continuamente ao longo de um período de 60 minutos. As copolimerizações foram conduzidas a 50°C. A tabela 3 mostra os resultados das copolimerizações de aMS/estireno.

As copolimerizações com teores de sólidos de 20 a 50% em peso e pesos moleculares menores do que 20.000 g/mol produziram uma concentração de lítio de 900 a 2500 ppm. Nestas condições, foram obtidas conversões elevadas de aMS. Para os polímeros feitos com 30 a 50% de sólidos, a conversão de aMS foi de 85% ou maior. O valor das Tg resultantes dos copolímeros foi de 126 a 130°C.

Exemplo IV

[00050] Blocos vítreos do copolímero de aMS e estireno foram sintetizados de acordo com o processo do exemplo II em vários níveis do modificador de polimerização. A temperatura da copolimerização foi de 50°C. A tabela 4 mostra os resultados das copolimerizações de aMS/estireno conduzidas utilizando-se vários níveis de dietil éter. Os níveis de dietil éter de 20% em peso ou menos produziram uma conversão elevada de um comonômero de aMS com valores de Tg de 124 a 140°C.

Exemplo V

[00051] Blocos vítreos de copolímero de aMS e estireno foram sintetizados de acordo com o processo do exemplo II utilizando modificadores de polimerização quelantes ao invés de DEE. A tabela 5 mostra os resultados das copolimerizações de aMS/estireno utilizando dietoxi-propano (DEP) e orto dimetoxi benzeno (ODMB). Os modificadores quelantes produziram polímeros tendo uma conversão elevada de aMS e uma baixa polidispersão de peso molecular.

Exemplo VI

[00052] Blocos vítreos de copolímero de aMS e estireno foram sintetizados de acordo com o processo do exemplo II em várias temperaturas de copolimerização e vazões de adição do monômero de estireno. A tabela 6 mostra os resultados das copolimerizações de aMS/estireno conduzidas em temperaturas variando de 30 a 50°C. Os polímeros da invenção tinham conversões de aMS de 55 a 89%.

Exemplo VII

[00053] Copolímeros dibloco tendo um bloco vítreo de aMS e estireno e um bloco elastomérico de 1,3-butadieno foram sintetizados de acordo com o método do exemplo II, com as seguintes exceções. Todos os exemplos foram executados utilizando-se a adição contínua de monômero de estireno. Não foi adicionado nenhum estireno na mistura da reação antes do início. No final da copolimerização do bloco vítreo, foi adicionado butadieno em uma só carga de batelada. A tabela 7 mostra os resultados para os copolímeros dibloco de (aMS/estireno)-butadieno. Os polímeros comparativos C7 e C8 eram copolímeros dibloco de estireno-butadieno feitos sem nenhum aMS. Níveis elevados de aMS podiam ser incorporados no copolímero quando foi adicionado estireno durante pelo menos um período de 30 minutos, em temperaturas pelo menos de 40°C, e na presença de 6% de DEE. quando a copolimerização foi conduzida a 40°C com o monômero de estireno adicionado continuamente ao longo de 60 minutos (polímero 27) foi obtida uma conversão elevada de aMS (60%) e havia uma boa passagem para o bloco de butadieno (UVA = 21%). A copolimerização é executada a 30°C com uma adição de estireno durante 30 minutos (C9) e resultou em uma conversão de aMS relativamente baixa (22%) durante a etapa I da copolimerização e uma fração relativamente elevada de cadeias que não incorporaram um bloco de butadieno (UVA = 29%).

Exemplo VIII

[00054] Foram sintetizados copolímeros tribloco tendo um bloco vítreo de aMS e estireno e um bloco elastomérico de 1,3- butadieno de acordo com o método do exemplo II, com as seguintes exceções. Os triblocos foram polimerizados em um processo em dois reatores. Os blocos vítreos de aMS/estireno foram copolimerizados com um teor elevado de sólidos em um primeiro reator. No final desta etapa I de polimerização, as extremidades da cadeia viva foram transferidas para o segundo reator. O segundo reator

continha um monômero de butadieno purificado, um solvente de cicloexano e um modificador de dietil éter. Inicialmente estava presente somente aproximadamente 10% do butadieno requerido para a polimerização do bloco de elastômero. Depois da transferência das extremidades da cadeia viva para o segundo reator, foi adicionado o restante do butadieno continuamente durante um intervalo de tempo de 20 - 30 minutos. No final desta segunda polimerização em bloco, ou etapa II, os polímeros foram copulados com metil-trimetoxi silano (MTMS). A relação molar entre MTMS e Li era em torno de 0,45. O produto copulado era substancialmente um tribloco linear copulado. A tabela 8 mostra os resultados dos copolímeros em bloco de [(aMS/estireno)-butadieno]₂. Foram obtidas conversões elevadas de aMS (47 - 98%), boa passagem para o bloco de butadieno ($UVA \leq 25\%$) e boa eficiência de copulação (32 - 80%) .

[00055] Os polímeros 32 e 33 foram hidrogenados seletivamente até uma insaturação residual de dieno de cerca de 0,55 e 0,13 mili-equivalentes de olefina/grama (respectivamente) utilizando-se um catalisador de Co/Al (cerca de 40 ppm de Co) e em torno de 700 psi (4826 kPa) de hidrogênio e temperaturas de até cerca de 75°C. O catalisador foi oxidado e extraído pelo contato do cimento com ácido fosfórico aquoso, enquanto era aspergido com uma mistura de N₂/O₂ gasosa. O cimento foi então lavado com água destilada (durante a aspersão com N₂/O₂) até o cimento ficar neutro (conforme teste utilizando-se papel úmido de pH). Os polímeros foram então recuperados através de coagulação em água quente.

Exemplo IX

[00056] Foram preparadas composições elastoméricas compostas do copolímero em bloco seletivamente hidrogenado da invenção com óleo de processamento de baixo peso molecular e homopolipropileno. As propriedades do composto da invenção foram medidas e comparadas com os compostos feitos com copolímeros em bloco convencionais SEBS. O

polímero comparativo C10 é um copolímero em bloco convencional de estireno-etileno/butileno-estireno tendo um teor de bloco final de estireno de 20,6% em peso, um peso molecular de pico do bloco final de estireno de 10.000 e um teor de vinila antes da hidrogenação de 50%. O polímero comparativo C11 é um copolímero em bloco convencional de estireno-etileno/butileno-estireno tendo um teor de bloco final de estireno de 30% em peso, um peso molecular de pico do bloco final de estireno de 10.000 g/mol e um teor de vinila antes da hidrogenação de 40%. Os compostos foram preparados com 100 partes em peso de copolímero em bloco, 50 partes de Primol 352, um óleo parafínico de processamento, e 35 partes de homopolipropileno Moplen F30S. Os compostos foram preparados misturando-se os componentes durante 10 minutos em um misturador Brabender aquecido a 190°C e a temperatura de fusão foi registrada no final daquele período de mistura. Os compostos recolhidos foram então prensados em uma placa com espessura de 6 mm a 180°C com 150 barras por minuto, e então resfriados sob pressão até a temperatura ambiente. Foi medida a dureza de acordo com o ASTM D2240. O conjunto de compressão (CS) foi medido de acordo com o ASTM D 395. A vazão em fusão (MFR) foi medida de acordo com o ASTM D 1238 utilizando 200°C e 5 kg.

[00057] A tabela 9 mostra as formulações de composto e as propriedades físicas resultantes. Os resultados mostram excelentes propriedades de temperatura elevada do composto da invenção em relação a compostos contendo copolímeros em bloco convencionais de SEBS. Embora seja equivalente no desempenho CS em baixa temperatura (23°C), a recuperação elástica é significativamente maior para a formulação do composto de acordo com a invenção, a 70°C. Em uma dureza equivalente, o polímero da invenção tem um conjunto de compressão significativamente melhorado (i.e., valores menores) a 70°C/24h. Apesar de ter um teor menor de tribloco, o composto da invenção baseado no polímero 32 apresentou somente um conjunto de

compressão de 85% nesta condição de temperatura e tempo, enquanto que o composto comparativo baseado no C10 tinha um conjunto de compressão de 94% e o composto comparativo baseado no C11 tinha um conjunto de compressão de 100%.

Tabela 1

Polímero	aMS alvo (% em mol)	aMS alvo (% em peso)	Sólidos teóricos	T (°C)	Fração de St na batelada	Tempo progr. (minuto)	Mpk (St eq)	aMS não "reag" (%) em peso de cimento)	Conversão de aMS	Teor e Copolimerização de aMS ¹	Tg (°C)
1	50%	52%	50%	50	0%	60	20.190	8,6	67%	43%	124
2	50%	52%	50%	60	0%	60	30.930	5,7	78%	47%	129
3	50%	52%	50%	70	0%	60	99.760	8,1	69%	44%	130
C1	50%	52%	10%	50	33%	15	8.585	4,0	24%	22%	-
C2	50%	52%	10%	50	33%	30	9.100	3,8	28%	24%	-
C3	20%	22%	10%	50	33%	30	11.450	1,4	36%	9%	-
C4	50%	52%	10%	50	0%	60	13.700	3,9	26%	23%	-
C5	20%	22%	10%	50	0%	60	19.940	1,6	27%	7%	-

¹concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado.

Tabela 2

Polímero	aMS alvo (% em mol)	aMS alvo (% em peso)	Modificador	Sólidos teóricos	T (°C)	Tempo progr. (minuto)	Mpk (St eq)	aMS não "rxt" (% em peso de cimento)	Conversão de aMS	Teor de copolimerização de aMS ¹	Tg (°C)
4	50 %	52%	6% DEE	50%	50	60	14.910	2,9	89%	50%	137
5	50 %	52%	6% DEE	50%	50	30	15.580	3,1	89%	50%	140
6	50 %	52%	6% DEE	50%	50	90	18.880	0,9	97%	52%	136
7	50 %	43%	6% DEE	50%	50	60	13.710	0,8	96%	42%	130
8	50 %	52%	6% DEE	20%	50	60	13.780	5,9	48%	35%	132
9	50 %	52%	6% DEE	20%	65	60	18.960	4,2	63%	42%	128

5

¹concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado.

Tabela 3

Polímero	Sólidos teóricos	Mpk (St eq)	PPM de Li	Teor de copolimerização de aMS	aMS não "reag" (% em peso de cimento)	Conversão de aMS	AMS residual como % do inicial	Tg (°C)
10	20	15.060	900	34%	2,8%	67%	33%	126
11	30	11.370	1800	39%	2,1%	85%	15%	126
12	40	13.300	2050	40%	1,7%	90%	10%	126
7	50	13.710	2500	42%	0,8%	96%	4%	130

¹concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado.

Tabela 4

Polímero	% de DEE	Tempo programado (minutos)	Mpk (eq St)	aMS não "rxt" (% em peso de cimento)	PPM de Li	Teor de aMS copolimerizado ¹	aMS convertido	Tg (°C)
1	0	60	20.190	8,6%	1300	43%	67%	124
13	2	30	15.580	4,6%	1788	49%	84%	-
5	6	30	15.580	3,1%	2060	50%	89%	140
34	20	30	9.309	9,9%	2930	41%	63%	-
C6	38	30	7.177	14,9%	4000	33%	44%	-

¹concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado.

Tabela 5

Polímero	Modificador	PPM do modificador	T (°C)	Tempo programado (minutos)	Mpk (eq St)	aMS não "reag." (% em peso)	PPM de Li	Teor de aMS copolimerizado ¹	aMS convertido
14	DEP	600	50	60	16.960	7.9	1610	44%	70%
15	ODMB	150	50	30	11.360	9.4	2295	42%	65%
35	DEP	600	50	30	10.480	10.4	2450	41%	61%
36	DEP	600	70	30	44.130	10.6	580	40%	60%
16	DEP	600	70	60	107.100	11.7	302	39%	56%

¹concentração de alfa-metil estireno no copolimero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado.

Tabela 6

Polímero	aMS alvo (% em mol)	aMS alvo (% em peso)	Sólidos teóricos	T (°C)	Programa (minutos)	Mpk (eq St)	aMS não "reag" (% em peso)	aMS convertido	Teor de aMS copolimerizado ¹
4	50%	52%	50%	50	60	14.910	2,9%	89%	50%
5	50%	52%	50%	50	30	15.580	3,1%	89%	50%
17	50%	52%	50%	40	30	11.130	6,6%	77%	46%
18	50%	52%	50%	40	60	12.720	5,1%	82%	48%
19	50%	52%	50%	30	30	12.310	12,8%	56%	38%
20	50%	52%	50%	40	15	5.970	12,6%	56%	39%

¹concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St/aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado foi polimerizado

Tabela 7

Polímero	Etapa I										Etapa II						
	Tempo progr.			Sólidos	Etapa I	aMS alvo	Mpk	aMS nãp "reag"	aMS	Teor de aMS	Etapa II	[Bd] poli		Mpk	[Bd] poli	UVA	PM do dibloco
	T (°C)	DEE (peso)	(min) ¹	teóricos	PM alvo	(peso) ²	(st eq)	(% em peso) ³	convertido	copolimerizado	PM alvo	Sólidos alvo	alvo (em peso)	(eq St)	RMN ² (em peso)	Etapa I	Verdadeiro ³
21	50	6%	60	27%	5.000	43%	2.956	1.1%	91%	41%	10.000	43%	50%	18.490	65%	31%	12.496
22	50	6%	60	22%	5.000	43%	4.253	1.8%	81%	38%	15.000	42%	66%	54.150	80%	26%	33.406
23	50	6%	60	27%	5.000	43%	3.219	1.5%	87%	40%	10.000	43%	50%	19.280	64%	29%	13.163
24	50	6%	60	24%	10.000	43%	7.700	2.9%	72%	35%	15.000	32%	33%	29.740	51%	30%	22.026
25	50	2%	60	24%	10.000	43%	9.034	2.7%	74%	36%	15.000	32%	33%	45.330	55%	42%	32.445
26	50	6%	30	24%	10.000	43%	6.208	3.4%	67%	34%	15.000	32%	33%	23.130	47%	24%	16.998
27	40	6%	60	24%	10.000	43%	6.660	4.1%	60%	31%	15.000	32%	33%	27.350	51%	21%	20.300
28	40	6%	30	24%	10.000	43%	8.080	4.8%	54%	29%	15.000	32%	33%	18.300	52%	10%	13.580
C7	50	6%	60	27%	5.000	43%	2.597	NA	NA	NA	10.000	43%	50%	13.380	50%	16%	9.989
C8	50	6%	15	27%	5.000	43%	2.499	NA	NA	NA	10.000	43%	50%	12.180	50%	12%	9.039
C9	30	6%	30	24%	10.000	43%	7.111	8.1%	22%	14%	15.000	32%	33%	44.700	63%	29%	30.900

¹ para o controle, a % em peso de estireno que corresponde à carga de St em uma experiência análoga com aMS

² para o controle de St, corresponde à % de St adicionado na fração da batelada.

³ concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St aMS (% em peso) com base na conversão de aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não é detectado como residual foi polimerizado.

Tabela 8

Polímero	Etapa I									Etapa II									
	Tempo programado			aMS alvo		PM	aMS não "reagido" (% / p de cimento)	aMS convertido	Teor de aMS	Etapa II		[Bd] poly		[Bd] poly	UVA	PM do dibloco	linear		
	T (°C)	(min)	Sólidos teóricos	PM alvo	(peso)	(eq St)			Copolimerizado ³¹										
										MW alvo	Alvo teo	alvo (peso)	Mpk (eq St)	RMN ² (peso)	Etapa I	Verdadeiro ³	CE	de copulado	
29	50	60	50%	10.000	43%	17.100	---	---	---	50.000	20%	80%	154.900	77%	25%	98.500	32%	94%	
30	50	30	50%	10.000	43%	11.780	0.5%	98%	42%	50.000	20%	80%	148.200	84%	22%	90.200	32%	100%	
31	40	30	50%	10.000	43%	11.290	1.9%	91%	42%	50.000	20%	80%	94.100	81%	10%	58.300	76%	100%	
32	40	30	50%	10.000	43%	11.580	1.7%	92%	41%	50.000	20%	80%	86.760	77%	10%	55.200	78%	42%	
33	40	30	50%	29.000	53%	26.610	14.1%	47%	35%	91.000	20%	68%	189.600	76%	13%	121.000	80%	95%	

¹ concentração de alfa-metil estireno no copolímero de St aMS (% em peso) com base na conversão do aMS, que é calculada assumindo-se que qualquer monômero de aMS que não for detectado como residual foi polimerizado.

² baseado na análise volumétrica (inclui a fração da etapa I que não conseguiu adicionar o dieno), o teor de monômero de estireno do dibloco sozinho será menor.

³ correção com base no teor total de poliestireno/alfa-metil-estireno; o aMS foi tratado como St.

Tabela 9

		32	C10	C11
AMe estireno/estireno	%/peso	40/60	0/100	0/100
Teor de HPS ¹	%UV	10%	Baixo	Baixo
Mn do bloco final	kg/mol	11,5	10	10
Teor de blocos finais	% peso	21	20,6	30
Vinil %		38	50	40
Mn verdadeiro em tribloco	(kg/mol)	110	100	67
Teor de tribloco	%UV	78	+/-100	+/-100
Tg do bloco final de DMA	°C	137	105	100
KG-1650				100
EDF-8766		100		
RP6926			100	
Primol 352		50	50	50
Moplen F30S MFR12		35	35	35
Irganox 1010		0,2	0,2	0,2
Irganox PS800		0,2	0,2	0,2
Temp. de fusão do processo.	°C	203	204	203
Dureza a 0 seg - 30 seg	Shore A	68 - 65	61 - 59	71 - 69
CS 24h 23°C	%	19	17	18
CS 24h 55°C	%	61	60	77
CS 24h 70°C	%	85	94	100
Recuperação elástica a 70°C/24h: (100 - CS%) %	%	15	6	0
MFR a 200°C, 5 kg	dg/min	3	7	13

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de copolímeros em bloco tendo pelo menos um bloco vítreo consistindo de monômeros monovinil-aromático e alfa-alquil-vinil aromático e pelo menos um bloco elastomérico consistindo de um dieno conjugado ou de uma mistura de dienos conjugados, o processo caracterizado pelo fato de compreender:

a. adição de um monômero alfa-alquil-vinil-aromático em um solvente inerte, em que o solvente inerte é um hidrocarboneto não polar;

b. adição de um modificador de polimerização, em que o modificador de polimerização é dietil-éter, orto-dimetoxi- benzeno ou dietoxi-propano; ou

c. adição de um iniciador de polimerização aniônica, em que o iniciador é o n-butil-lítio, s-butil-lítio ou t-butil-lítio;

d. adição de um monômero monovinil-aromático continuamente e a copolimerização dos referidos monômeros monovinil-aromático e alfa-alquil-vinil aromático para formar um bloco vítreo vivo em uma temperatura de 35 a 60°C e conseguindo pelo menos 45% de conversão do monômero de alfa-alquil-vinil aromático, em que depois desta etapa d) o teor de sólidos é de 20 a 50% em peso, a concentração das extremidades da cadeia de Li-polímero vivo é de 500 a 2500 ppm, e a quantidade monômero de alfa-alquil-vinil aromático no bloco vítreo é de 25 a 50% em mol com base na quantidade total de monômeros monovinil-aromático e alfa-alquil-vinil-aromático;

e. a adição de um dieno conjugado ou de uma mistura de dienos conjugados; e

f. a polimerização do referido dieno conjugado ou da mistura de dienos conjugados para formar um bloco elastomérico vivo, em que a conversão do dieno conjugado ou da mistura de dienos conjugados é pelo menos de 90%.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de sólidos depois da etapa d) é de 30 a 40% em peso.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato do monômero monovinil-aromático ser adicionado continuamente após o início da iniciação durante mais de 15 minutos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato do monômero monovinil-aromático ser adicionado continuamente após o início da iniciação durante 30 minutos ou mais até 60 minutos.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do modificador de polimerização ser o dietil éter em uma quantidade de 2 a 10% em peso, com base na massa inteira de solvente inerte mais o modificador.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do modificador de polimerização ser o dietil éter em uma quantidade de 4 a 8% em peso, com base na massa inteira de solvente inerte mais o modificador.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do modificador de polimerização ser dietoxi-propano em uma quantidade de 400 a 1.000 ppm.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do modificador de polimerização ser ortodimetoxi-benzeno em uma quantidade de 50 a 500 ppm.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato da copolimerização da etapa d) ser conduzida em uma temperatura de 35 a 50°C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato da conversão do monômero de alfa-alkil-vinil-aromático na etapa d) ser pelo menos 80%.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato da conversão do monômero de alfa-alkil-vinil-aromático na etapa d) ser pelo menos 90%.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de compreender ainda a adição de um agente de copulação após a polimerização do bloco de elastômero vivo para formar um copolímero em bloco copulado em que o agente de copulação é tetra-metoxi silano, tetra-etoxisilano ou metil-trimetoxi silano.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente as etapas subsequentes à etapa f) em que monômeros adicionais de alfa-alkil-vinil-aromático e monovinil-aromático são adicionados, em que a quantidade de monômero alfa-alkil-vinil-aromático é de 25 a 50% em mol com base na quantidade total adicional de monômeros monovinil-aromático e alfa-alkil-vinil-aromático e a quantidade adicional de monômeros é copolimerizada para formar um bloco vítreo vivo adicional, de tal forma que a conversão do monômero adicional de alfa-alkil-vinil-aromático é pelo menos 45% .

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato do monômero de alfa-alkil-vinil-aromático é alfa-metil-estireno, o monômero de monovinil-aromático é estireno e o dieno conjugado é 1,3-butadieno ou isopreno.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda hidrogenação seletiva, onde pelo menos 90% em mol das duplas ligações do bloco elastomérico são hidrogenadas e menos de 10% em mol das duplas ligações do bloco vítreo são hidrogenadas.

16. Copolímero em bloco, caracterizado pelo fato de ser feito pelo processo como definido na reivindicação 1, tendo pelo menos um bloco vítreo consistindo de monômeros monovinil-aromático e alfa-alkil-vinil-

aromático e pelo menos um bloco elastomérico consistindo de um dieno conjugado ou uma mistura de dienos conjugados, em que o peso molecular de pico do bloco vítreo é de 2.000 a 30.000 g/mol e o peso molecular de pico do bloco elastomérico é de 20.000 a 300.000 g/mol, a quantidade de bloco vítreo é de 10 a 40% em peso, com base na massa total do copolímero em bloco, e a temperatura de transição de vidro do bloco vítreo é de 120 a 140°C, de preferência, de 130 a 140°C.

17. Copolímero em bloco de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o peso molecular de pico do bloco vítreo é de 5.000 a 20.000 g/mol.

18. Copolímero em bloco de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 17, caracterizado pelo fato de que a temperatura de transição de vidro do bloco vítreo é de 130 a 140°C.

19. Composição elastomérica, caracterizada pelo fato de compreender:

a. um copolímero em bloco feito pelo processo como definido na reivindicação 1, tendo pelo menos um bloco vítreo consistindo de uma mistura de monômeros monovinil aromático e alfa-alquil-vinil-aromático, em que a quantidade de monômero alfa-alquil-vinil-aromático é de 25 a 50% em mol, com base na quantidade total de monômeros monovinil-aromático e alfa-alquil-vinil-aromático no bloco vítreo, e pelo menos um bloco elastomérico composto de um dieno conjugado ou uma mistura de dienos conjugados, em que o peso molecular de pico do bloco vítreo é de 2.000 a 30.000 g/mol, de preferência, de 5.000 a 20.000, e o peso molecular de pico do bloco elastomérico é de 20.000 a 300.000 g/mol, a quantidade do bloco vítreo é de 10 a 40% em peso, com base na massa total do copolímero em bloco, e a temperatura de transição de vidro do bloco vítreo é de 120 a 140°C, de preferência, de 130 a 140°C, e:

b. um polímero ou copolímero de olefina.

20. Composição elastomérica de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que o peso molecular de pico do bloco vítreo no dito copolímero em bloco é de 5.000 a 20.000 g/mol.

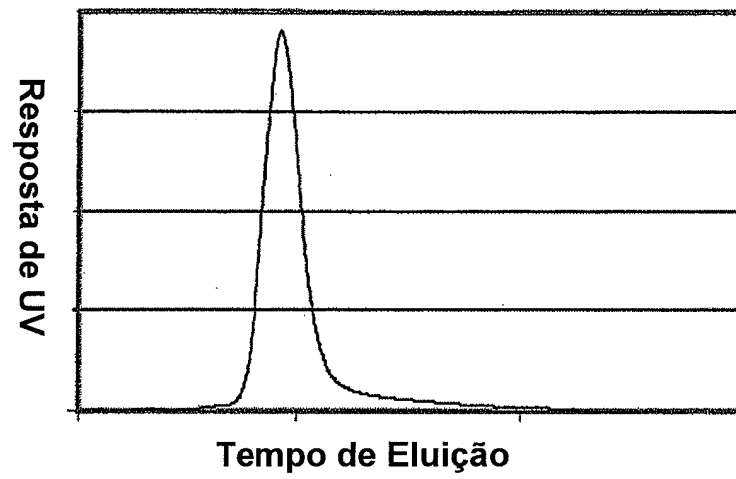
21. Composição elastomérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 20, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição de vidro do bloco vítreo é de 130 a 140°C.

22. Composição elastomérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, caracterizada pelo fato do polímero ou copolímero de olefina ser um polímero ou copolímero com base em propileno ou um polímero ou copolímero com base em etileno e uma quantidade de 5 a 500 partes por 100 partes de copolímero em bloco, de preferência, 10 a 50 partes por 100 partes do copolímero em bloco.

23. Composição elastomérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, caracterizada pelo fato do polímero ou copolímero de olefina ser um polímero ou copolímero com base em propileno ou um polímero ou copolímero com base em etileno e uma quantidade de 10 a 50 partes por 100 partes do copolímero em bloco.

24. Composição elastomérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 23, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente uma resina de pegajosidade de baixo peso molecular ou um óleo de processamento de baixo peso molecular em uma quantidade de 5 a 300 partes por 100 partes de copolímero em bloco, de preferência, de 10 a 100 partes por 100 partes de copolímero em bloco.

25. Composição elastomérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 23, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente uma resina de pegajosidade de baixo peso molecular ou um óleo de processamento de baixo peso molecular em uma quantidade de 10 a 100 partes por 100 partes de copolímero em bloco.

**FIGURA 1**