



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 225**

51 Int. Cl.:  
**C08F 210/10** (2006.01)  
**C08F 216/12** (2006.01)  
**C08F 297/00** (2006.01)  
**C08F 8/12** (2006.01)  
**C08F 216/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04779627 .1**  
96 Fecha de presentación : **30.07.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1654295**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Copolímeros que comprenden unidades de olefina ramificada y unidades de éter vinílico.**

30 Prioridad: **31.07.2003 US 491460 P**  
**29.07.2004 US 902280**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.05.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.05.2009**

73 Titular/es: **University of Massachusetts Lowell**  
**One University Avenue**  
**Lowell, Massachusetts 01854, US**

72 Inventor/es: **Faust, Rudolf y**  
**Zhou, Younghua**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 320 225 T3

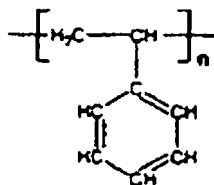
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

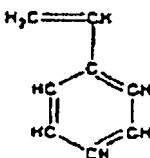
Copolímeros que comprenden unidades de olefina ramificada y unidades de éter vinílico.

## 5 Antecedentes de la invención

Como se sabe, los polímeros son moléculas que contienen una o más cadenas, que contienen múltiples copias de una o más unidades constitutivas. Un ejemplo de un polímero habitual es el poliestireno



en el que  $n$  es un número entero, de forma típica un número entero de 10 o más, de forma más típica del orden de decenas, centenares o miles o incluso más, en el que las unidades constitutivas en la cadena se corresponden con los monómeros de estireno:



(es decir, se originan o parece que se origina de la polimerización de monómeros de estireno, en este caso la polimerización mediante adición de monómeros de estireno).

Los copolímeros son polímeros que contienen al menos dos unidades constitutivas distintas. Los copolímeros son una clase importante de polímeros y tienen numerosas aplicaciones comerciales. Por ejemplo, sus propiedades exclusivas, tanto en forma pura como en mezclas, fundidos, disoluciones, etc., hacen que puedan utilizarse en una amplia gama de productos, por ejemplo, como compatibilizadores, adhesivos, dispersantes, etc. Debido a que cada copolímero tiene sus propias propiedades exclusivas, existe una necesidad constante de nuevos copolímeros que puedan utilizarse en productos como los mencionados anteriormente.

Se describe la síntesis de copolímeros en bloque de poli(t-butildimetilsilil vinil éter) utilizando la polimerización del silil aldol ("Synthesis of poly(t-butyl dimethylsilyl vinyl ether) Block Copolymers using Silyl Aldol Polymerization", Ruth *et al.*, en Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 34(2), 584-585, 1993). Ruth y Britain también han publicado un artículo sobre la síntesis mediada por silicio de nuevos oligómeros anfifílicos ("Silicon-Mediated Synthesis of New Amphiphilic Oligomers", en Journal of Polymer Science, parte A, Chemistry, 35(1997) 163-170). Hadjikyriacou y Faust describen la homopolimerización catiónica viva de isobutil vinil éter y la copolimerización en bloque secuencial del isobutileno con isobutil vinil éter ("Living Cationic Homopolymerization of Isobutyl Vinyl Ether and Sequential Block Copolymerization of Isobutylene with Isobutyl Vinyl Ether. Synthesis and Mechanistic Studies", en Macromolecules, American Chemical Society, 28 (1995) 7893-7900).

## 50 Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención se proporciona un copolímero que comprende:

una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada; una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico, en el que la especie monomérica de éter vinílico se selecciona de una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable y una especie monomérica de éter vinílico que tiene una  $T_g$  mayor que aproximadamente 25°C, y

en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque de fórmula  $X(\text{POL-C-PVE})_n$ , en el que  $X$  se corresponde con una especie iniciadora,  $C$  se corresponde con una especie de formación de casquete que es un resto derivado de un diarilalqueno,  $\text{POL}$  es un bloque de olefina que comprende la pluralidad de las unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada,  $\text{PVE}$  es un bloque de éter vinílico que comprende la pluralidad de las unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico, y  $n$  es un número entero positivo que varía de 1 a 5.

En ciertas realizaciones, el copolímero es un copolímero en bloque que comprende: (a) uno o más bloques de olefina que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies

## ES 2 320 225 T3

monoméricas de olefina ramificada, y (b) uno o más bloques de éter vinílico que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico.

5 En realizaciones en las que una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables se incorporan en el copolímero, al menos una porción de la especie monomérica de éter vinílico puede hidrolizarse para formar grupos hidroxilo.

Según otro aspecto de la presente invención se proporciona un copolímero que comprende:

10 una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada y una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con alcohol vinílico, en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque de fórmula  $X(\text{POL-C-PVA})_n$ , en el que X se corresponde con una especie iniciadora, C se corresponde con una especie de formación de casquete que es un resto derivado de un diarilalqueno, POL es un bloque de olefina que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o  
15 más especies monoméricas de olefina ramificada, PVA es un bloque de éter vinílico que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con el alcohol vinílico, y n es un número entero positivo que varía de 1 a 5.

20 En algunos casos, el copolímero (por ejemplo, el bloque de alcohol vinílico) comprende además una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables.

Otros aspectos de la presente invención se dirigen a un procedimiento para fabricar copolímeros. El procedimiento comprende:

25 (a) proporcionar un polímero con terminaciones carbocatiónicas que comprende uno o más bloques de olefina que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada;

30 (b) poner en contacto, bajo las condiciones de reacción, dicho polímero con terminaciones carbocatiónicas con una especie de formación de casquete que no homopolimeriza bajo dichas condiciones de reacción, formando, con ello, un polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete; y

35 (c) poner en contacto dicho polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete con una o más especies monoméricas de éter vinílico bajo unas condiciones de reacción que tengan una acidez de Lewis menor que las condiciones de reacción de la etapa (b),

en el que la especie monomérica de éter vinílico se selecciona de especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables y especies monoméricas de éter vinílico que tengan una  $T_g$  mayor que aproximadamente 25°C.

40 En realizaciones en las que una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables se incorporan en el copolímero, al menos una porción de la especie monomérica de éter vinílico puede hidrolizarse para formar grupos hidroxilo.

45 El polímero con terminaciones carbocatiónicas de la etapa (a) puede formarse, por ejemplo, a partir de una mezcla de reacción que comprenda: (i) un sistema disolvente, (ii) una o más especies monoméricas de isoolefina ramificada, (iii) un iniciador seleccionado de un éter orgánico, un éster orgánico, un alcohol orgánico y un haluro orgánico, y (iv) un ácido de Lewis, por ejemplo,  $\text{TiCl}_4$ .

50 Una ventaja de la presente invención es que pueden producirse nuevos copolímeros elastoméricos que pueden utilizarse en una diversidad de aplicaciones comerciales.

Otra ventaja de la presente invención es que pueden producirse nuevos copolímeros que son capaces de ser hidrolizados, formando, con ello, otros nuevos polímeros de mayor hidrofiliidad.

55 Las anteriores realizaciones y otras realizaciones, aspectos y ejemplos de la presente invención serán evidentes a los expertos en la técnica a la vista de la descripción proporcionada en la presente.

### Descripción detallada de la invención

60 En algunos aspectos, los copolímeros de la presente invención comprenden (a) una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada, y (b) una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico. La especie monomérica de éter vinílico puede ser hidrolizable, tener unas elevadas características de  $T_g$ , o tener una combinación de ambos. Estas especies monoméricas de éter vinílico con frecuencia se denominan en lo sucesivo “especies monoméricas de éter vi-  
65 nílico con  $T_g$  elevada/hidrolizables”. De forma típica, cada una de estas unidades constitutivas aparece en la molécula de copolímero con una frecuencia de al menos 10 veces, y de forma más típica al menos 50, 100, 500, 1000 o más veces.

## ES 2 320 225 T3

Los ejemplos de especies monoméricas de olefina ramificada para su uso en conexión con la presente invención incluyen olefinas ramificadas C4 a C14, por ejemplo isoolefinas C4 a C10, tales como isobutileno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno y beta-pineno.

5 Los ejemplos de especies monoméricas de éter vinílico que tienen unas elevadas características de  $T_g$  (denominadas en la presente “especies monoméricas de éter vinílico con  $T_g$  elevada”) incluyen terc-butil vinil éter, terc-butildimetilsilil vinil éter, bencil vinil éter, ciclohexil vinil éter y neopentil vinil éter. Una “especie monomérica de éter vinílico con  $T_g$  elevada” significa que un homopolímero de éter vinílico formado a partir de la especie monomérica muestra una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), medida mediante cualquiera de una serie de técnicas que incluyen la calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis mecánico dinámico (DMA) o el análisis dieléctrico (DEA), que es mayor que la temperatura ambiente (es decir, 25°C).

15 Los ejemplos de especies monoméricas de éter vinílico que son hidrolizables (denominadas en la presente “especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables”) incluyen terc-butil vinil éter, bencil vinil éter y terc-butildimetilsilil vinil éter. Una “especie monomérica de éter vinílico hidrolizable” es una especie monomérica de éter vinílico cuyos grupos éter pueden hidrolizarse hasta grupos alcohol bajo la influencia de ácidos o de bases.

20 En ciertas realizaciones, los copolímeros de la presente invención incluyen además una pluralidad de unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables, además de las unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables. Los ejemplos de estas especies monoméricas incluyen ciclohexil vinil éter y neopentil vinil éter.

25 Los copolímeros de la presente invención son copolímeros en bloque que contienen (a) uno o más bloques de olefina que contienen una pluralidad de unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada, y (b) uno o más bloques de éter vinílico que contienen una pluralidad de unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico con  $T_g$  elevada/hidrolizables. Los ejemplos de especies monoméricas de olefina ramificada y de especies monoméricas de éter vinílico con  $T_g$  elevada/hidrolizables se analizaron anteriormente. Como antes, en algunas realizaciones, los bloques de éter vinílico pueden contener además una pluralidad de unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables (véanse anteriormente los ejemplos de éstas), además de las unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables.

35 El peso molecular numérico medio ( $P_n$ ) de los copolímeros en bloque de la presente invención varía, de forma típica, por ejemplo, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2.000.000, de forma más típica de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 300.000, de forma aún más típica de aproximadamente 50.000 a 150.000, comprendiendo las unidades de éter vinílico de forma típica de 5-75% mol, de forma más típica de 10-50% mol, de forma aún más típica de 20-30% mol del polímero. En algunas realizaciones, los polímeros tienen una distribución del peso molecular estrecha, de forma que la proporción entre el peso molecular medio ponderado y el peso molecular numérico medio ( $P_w/P_n$ ) (es decir, el índice de polidispersión) de los polímeros varía de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,5, o incluso de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,2.

45 La polimerización viva, es decir, una polimerización que se realiza en la práctica ausencia de transferencia de cadena y de terminación, es un objetivo deseable en la síntesis de polímeros. Las polimerizaciones vivas puede producir polímeros con estructuras bien definidas, así como con peso molecular, distribución del peso molecular y funcionalidades en los extremos controlados.

50 Por consiguiente, los copolímeros según la presente invención se fabrican, en algunas realizaciones, mediante un proceso que incluye: (a) proporcionar un polímero que contenga uno o más bloques de olefina con terminaciones carbocatiónicas, conteniendo dichos bloques además una pluralidad de unidades que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada; (b) poner en contacto el polímero con terminaciones carbocatiónicas con una especie de formación de casquete que no homopolimeriza bajo las condiciones de reacción empleadas, formando, con ello, un polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete; y (c) poner en contacto el polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete con una o más especies monoméricas de éter vinílico con  $T_g$  elevada/hidrolizables bajo unas condiciones de reacción que tengan una acidez de Lewis menor que las condiciones de reacción de la etapa (b). Por ejemplo, como se analiza a continuación, la acidez de Lewis en la etapa (b) puede establecerse incluyendo  $TiCl_4$  como ácido de Lewis, y la acidez de Lewis en la etapa (c) puede disminuirse mediante la adición de un tetralcóxido de titanio.

60 En muchas realizaciones, el polímero con terminaciones carbocatiónicas se forma a baja temperatura a partir de una mezcla de reacción que comprende: (a) un sistema disolvente apropiado para la polimerización catiónica, (b) una o más especies monoméricas de olefina ramificada, (c) un iniciador, y (d) un coiniciador de ácido de Lewis. Además también se proporciona, de forma típica, un captador de protones para asegurar la práctica ausencia de impurezas próticas, tal como agua, que puedan conducir a la inclusión de contaminantes poliméricos en el producto final.

65 La polimerización puede realizarse, por ejemplo, dentro de un intervalo de temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente -100°C, de forma más típica de aproximadamente -50°C a -90°C.

## ES 2 320 225 T3

Los tiempos de polimerización son, de forma típica, aquellos tiempos que son suficientes para alcanzar 90%, 95%, 99% o conversiones aún mayores de la especie monomérica de olefina en el polímero.

Entre los sistemas disolventes apropiados para la polimerización catiónica, muchos de los cuales son muy conocidos en la técnica, se incluyen: (a) los hidrocarburos halogenados C1 a C4, tales como cloruro de metilo y dicloruro de metileno, (b) los hidrocarburos alifáticos C5 a C8, tales como pentano, hexano y heptano, (c) los hidrocarburos cíclicos C5 a C10, tales como ciclohexano y metilciclohexano, y (d) sus mezclas. Por ejemplo, en algunas realizaciones beneficiosas, el sistema disolvente contiene una mezcla de un disolvente polar, tal como cloruro de metilo, cloruro de metileno y similares, y un disolvente no polar, tal como hexano, ciclohexano o metilciclohexano y similares.

Los iniciadores para la polimerización carbocatiónica viva son, de forma habitual, éteres orgánicos, ésteres orgánicos, alcoholes orgánicos o haluros orgánicos, incluyendo compuestos que contienen terc-éster, terc-éter, terc-hidroxilo y terc-halógeno. Los ejemplos específicos incluyen alquil éteres, haluros de cumilo, alquil cumil ésteres, compuestos de cumilhidroxilo y versiones impedidas de los mismos, por ejemplo cloruro de dicumilo y cloruro de 5-terc-butil-1,3-dicumilo. Los polímeros en estrella con terminaciones carbocatiónicas pueden formarse seleccionando iniciadores que tengan tres o más sitios de iniciación, por ejemplo cloruro de tricumilo (es decir, 1,3,5-tris(1-cloro-1-metiletil)benzeno), que contiene tres sitios de iniciación.

Los ejemplos de coiniciadores de ácido de Lewis incluyen haluros metálicos, tales como tricloruro de boro, tetracloruro de titanio y haluros de alquilaluminio. El coiniciador de ácido de Lewis se utiliza, de forma típica, a unas concentraciones iguales o mayores que, por ejemplo, 2 a 50 veces mayores que la concentración del iniciador.

Los ejemplos de captadores de protones (también denominados trampas de protones) incluyen 2,6-di-terc-butilpiridinas sustituidas o no sustituidas, tales como 2,6-di-terc-butilpiridina y 4-metil-2,6-di-terc-butilpiridina, así como 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno y diisopropiletilamina. La concentración de la trampa de protones es preferiblemente sólo ligeramente superior a la concentración de impurezas próticas, tales como agua, en el sistema de polimerización.

Independientemente de la técnica de síntesis utilizada para formar el polímero con terminaciones carbocatiónicas, cuando se obtiene un polímero con terminaciones carbocatiónicas vivo deseado, una especie de formación de casquete que no homopolimeriza bajo las condiciones de reacción empleadas (por ejemplo, las condiciones de reacción utilizadas para formar el polímero con terminaciones carbocatiónicas) se pone en contacto con el polímero con terminaciones carbocatiónicas en algunas realizaciones, formando, con ello, un polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquetes. Los ejemplos de especies de formación de casquete incluyen diarilalquenos, tales como difeniletlenos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo difeniletileno o ditoliletileno. Se cree que estos compuestos no polimerizan debido a impedimentos estéricos; sin embargo, sí forman carbocationes estables con la poliolefina con terminaciones carbocatiónicas. En general, la especie de diarilalqueno se añade al medio de polimerización en concentraciones iguales a hasta aproximadamente 10 veces la concentración de los extremos de la cadena viva, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 veces la concentración de los extremos de la cadena viva, aún más preferiblemente aproximadamente 2 veces la concentración de los extremos de la cadena viva. Se deja que la especie de diarilalqueno reaccione con el polímero vivo durante un tiempo suficiente para producir el grado deseado de formación de casquetes en la cadena, de forma típica 90% de formación de casquetes, 95% de formación de casquetes, 99% de formación de casquetes o incluso más.

El polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete resultante entonces se pone en contacto al menos una especie monomérica de éter vinílico con  $T_g$  elevada/hidrolizable, bajo condiciones de acidez de Lewis adecuadas, para producir copolímeros en bloque según la presente invención. En ciertas realizaciones, al menos una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable, por ejemplo ciclohexil vinil éter y/o neopentil vinil éter, se emplea además de la especie monomérica de éter vinílico hidrolizable, por ejemplo, añadiendo esta especie monomérica al mismo tiempo que la especie monomérica hidrolizable, o añadiendo estas especies monoméricas de manera secuencial. Los tiempos de polimerización serán suficientes para alcanzar al conversión deseada de la especie monomérica de éter vinílico en el polímero, que es, de forma típica, 80%, 90%, 95%, 99% o más.

Como se indicó anteriormente, cuando se trabaja con especies monoméricas de éter vinílico, la acidez de Lewis es menor, de forma típica, con relación a las condiciones de reacción que existían previamente (por ejemplo, las condiciones asociadas con la formación de extremos con casquetes). Mediante la disminución de la acidez de Lewis se minimizan las reacciones secundarias y la polimerización se controla mejor, conduciendo a una alta eficacia de bloqueo. Un procedimiento adecuado para reducir la acidez de Lewis es añadir una especie de alcóxido metálico, por ejemplo, un especie de alcóxido de titanio, tal como  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ,  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ , o una especie de organotitanio similar. La cantidad añadida depende, en general, de la reactividad de la especie monomérica de éter vinílico. Otra técnica adecuada para reducir la acidez de Lewis es reemplazar el ácido de Lewis existente por un ácido de Lewis más débil, como se conoce en la técnica. Por ejemplo, el  $TiCl_4$  puede reemplazarse por un ácido de Lewis más débil, tal como  $SnCl_4$ .

Puede encontrarse más información con respecto a la preparación de copolímeros en bloque a partir de especies monoméricas que tengan reactividades significativamente diferentes, por ejemplo en la patente de EEUU n° 5.428.111, la patente de EEUU n° 5.637.647, y la patente de EEUU n° 5.677.386.

Puede formarse una diversidad de copolímeros en bloque utilizando las anteriores técnicas. Por ejemplo, los copolímeros en bloque de fórmula  $X(\text{POL-C-PVE})_n$  se forman en diversas realizaciones, en la que X se corresponde con una especie iniciadora, C se corresponde con una especie de formación de casquete, POL es un bloque de olefina, PVE es un bloque de éter vinílico, y n es un número entero positivo. Cuando  $n = 1$  o  $n = 2$  se forman copolímeros en bloque lineales. Cuando  $n = 2$  los copolímeros a veces se denominan copolímeros en tribloque. Esta terminología no considera la presencia del iniciador, por ejemplo trata a POL-X-POL como un único bloque de olefina, y el tribloque, por tanto, se indica como PVE-POL-PVE. Cuando  $n = 3$  o más se forman copolímeros con forma de estrella. El valor de n viene dictado, de forma típica, por la funcionalidad de la molécula del iniciador, en la que los iniciadores monofuncionales se corresponden con  $n = 1$ , los iniciadores difuncionales se corresponden con  $n = 2$ , etc. Como se indicó anteriormente, el o los bloques de olefina contendrán una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies de olefina ramificada, mientras que el o los bloques de éter vinílico contendrán una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico que son hidrolizables, tienen unas elevadas características de  $T_g$ , o tienen una combinación de ambas características.

En otro aspecto, al menos una porción de las unidades de éter hidrolizables colgantes dentro de los copolímeros de la presente invención se hidrolizan para formar grupos alcohol colgantes. La hidrólisis de los grupos éter colgantes se realiza, de forma beneficiosa, por ejemplo, burbujando HBr seco gaseoso a través de la disolución de polímero en cloruro de metileno o tolueno (véase Ohgi, H., Sato, T., *Macromolecules*, 1999, 32, 2403). Las condiciones de la hidrólisis y los tiempos de reacción son, de forma típica, suficientes para lograr 90%, 95%, 99% o unas conversiones aún mayores de los grupos éter hidrolizables colgantes en grupos alcohol.

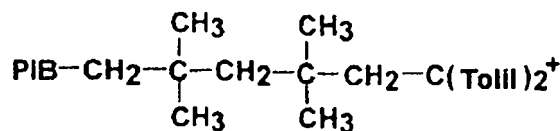
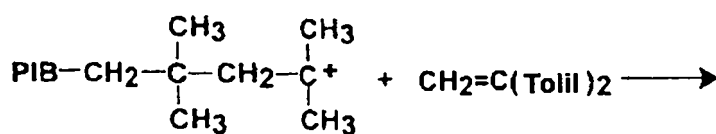
Como ejemplo específico, utilizando la técnica anterior, un copolímero en bloque que contenga bloques de poli (monómero de olefina ramificada) y bloques de poli(monómero de éter vinílico hidrolizable) puede convertirse en un copolímero que contenga bloques de poli(monómero de olefina ramificada) y bloques de poli(alcohol vinílico).

La invención se describe más a fondo haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

En los ejemplos que aparecen a continuación, el peso molecular se mide mediante GPC (cromatografía de permeación en gel). Se calculó la eficacia del bloqueo basándose en el análisis del extremo de la cadena mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ . La trampa de protones fue 2,6-di-terc-butilpiridina (DTBP).

La estrategia empleada en estos ejemplos para la síntesis de copolímeros en bloque fue formar un casquete en el extremos de la cadena de poliisobutileno (PIB) carbocatiónica con 4,4'-dimetil-1-difeniletieno (también conocido como ditoliletieno o DTE):



y posteriormente iniciar la polimerización del éter vinílico a partir del catión de difenilalquilo estable generado. Puesto que el catión de difenilalquilo es estable y está totalmente ionizado, la acidez de Lewis puede disminuirse hasta un nivel deseado para controlar la velocidad de homopolimerización del t-butil vinil éter (tBVE) o del terc-butildimetilsilil vinil éter (SiVE), conduciendo a una eficacia de cruce de casi 100% y a una distribución estrecha del peso molecular. El cruce es el inicio de la polimerización desde el extremo de la cadena de PIB viva, cruzando literalmente desde el poliisobutileno hasta el poli(éter vinílico), de ahí el término "cruce".

En los ejemplos que aparecen a continuación se producen nuevos elastómeros termoplásticos de copolímeros en bloque basados en isobutileno. Antes del presente trabajo, todos los elastómeros termoplásticos de copolímeros en bloque basados en isobutileno conocidos por los presentes inventores se basaban en estireno o en derivados del estireno. Además, todos los elastómeros termoplásticos de copolímeros en bloque basados en isobutileno conocidos por los presentes inventores contenían bloques hidrófobos en los extremos, mientras que en los ejemplos que aparecen a

## ES 2 320 225 T3

5 continuación, los presentes inventores han demostrado la formación de bloques hidrófilos en los extremos mediante hidrólisis. Los ejemplos que aparecen a continuación también demuestran que es posible realizar una polimerización viva eficaz del terc-butil vinil éter. A este respecto, la polimerización viva del terc-butil vinil éter se ha indicado previamente con sesquicloruro de etilaluminio, pero la polimerización era muy lenta y, por tanto, poco práctica, requiriéndose hasta 60 horas.

### Ejemplo de referencia 1

10 Se preparó un PIB de bajo peso molecular ( $P_n = 3.600$ ) utilizando cloruro de 2,4,4-trimetilpentilo (TMPCI) como iniciador, y cuando la conversión del isobutileno alcanzó 100% se añadió 4,4'-dimetil-1,1-difeniletieno (DTE). Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{TMPCI}] = 0,002 \text{ M}$ , isobutileno  $[\text{IB}] = 0,1286 \text{ M}$ ,  $[\text{DTBP}] = 0,004 \text{ M}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 0,036 \text{ M}$ , disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hex}$ ) 40/60 v/v. El tiempo de polimerización del IB fue de una hora. Se añadió DTE, predisoluto en la mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hex}$  40/60  
15 en un exceso de 100% al extremo vivo a  $-80^\circ\text{C}$ . El tiempo para la reacción de formación de casquetes fue de una hora. Según una RMN de  $^1\text{H}$ , la formación de casquetes se completó (100%).

### Ejemplo 2

20 En estos experimentos se añadieron cantidades diferentes de  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , también denominado en la presente  $\text{Ti}(\text{Olp})_4$ , antes de la adición del terc-butil vinil éter, pero después de la reacción de formación de casquetes con DTE. El tiempo de polimerización del tBVE fue de una hora. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{TMPCI}] = 0,004 \text{ M}$ ,  $[\text{IB}] = 0,17 \text{ M}$ ,  $[\text{tBVE}] = 0,229 \text{ M}$ ,  $[\text{DTBP}] = 0,006 \text{ M}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 0,064 \text{ M}$ , disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hex}$ ) 60/40 v/v. En estos experimentos, la eficacia de cruce aumentó con la proporción de  $[\text{Ti}(\text{Olp})_4]/[\text{TiCl}_4]$ , alcanzando 100% a  $[\text{Ti}(\text{Olp})_4]/[\text{TiCl}_4] \geq 1,2$ ; mientras, la conversión disminuyó a proporciones más altas de  $[\text{Ti}(\text{Olp})_4]/[\text{TiCl}_4]$ , indicando una menor velocidad de polimerización para el tBVE.

TABLA 1

$[\text{Ti}(\text{Olp})_4]/[\text{TiCl}_4]$	Conversión de tBVE (%)	Eficacia de cruce (%)
0,7	84	27
0,8	83	33
0,9	86	47
1,0	85	88
1,2	95	100
1,4	84	100
1,5	86	100
1,6	92	100
1,7	82	100
1,8	80	100
1,9	88	100
2,0	80	100
2,1	68	100
2,2	44	100
2,3	25	100
2,4	15	100
2,6	3	100

## ES 2 320 225 T3

### Ejemplo 3

En estos experimentos, después de la reacción con DTE, se añadieron cantidades diferentes de  $Ti(Olp)_4$  antes de la adición del terc-butildimetilsilil vinil éter (SiVE). El tiempo de polimerización del SiVE fue de una hora. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^{\circ}C$ ,  $[TMPCI] = 0,004$  M,  $[IB] = 0,17$  M,  $[SiVE] = 0,145$  M,  $[DTBP] = 0,006$  M,  $[TiCl_4] = 0,064$  M, disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano ( $CH_2Cl_2$ /hex) 60/40 v/v. En estos experimentos, la eficacia de cruce aumentó con la proporción de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ , alcanzando 100% a  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4] \geq 1,05$ ; mientras, la conversión fue muy baja a proporciones más altas de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ , indicando una velocidad de polimerización muy baja del SiVE.

TABLA 2

$[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$	Conversión de SiVE (%)	Eficacia de cruce (%)
0,7	80	16
0,8	82	33
0,9	82	43
1,0	85	75
1,05	16	100
1,1	8	100
1,2	6	100

### Ejemplo 4

En estos experimentos se utilizó una concentración menor de iniciador. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^{\circ}C$ ,  $[TMPCI] = 0,002$  M,  $[IB] = 0,129$  M,  $[tBVE] = 0,153$  M,  $[DTBP] = 0,004$  M,  $[TiCl_4] = 0,036$  M, disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano ( $CH_2Cl_2$ /hex) 40/60 v/v. Se añadieron cantidades diferentes de  $Ti(Olp)_4$  antes de la adición del tBVE, pero después de la reacción con DTE. El tiempo de polimerización del tBVE fue de 2 horas. En estos experimentos, la eficacia de cruce alcanzó 100% para todas las proporciones de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ ; mientras, la conversión fue muy baja a proporciones más altas de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ , indicando que la velocidad de polimerización del tBVE era muy lenta. Sin embargo, a bajas proporciones de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ , las distribuciones del peso molecular fueron amplias, mostrando una mayor velocidad de propagación frente a la del cruce.

TABLA 3

$[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$	Conversión de tBVE (%)	Eficacia de cruce (%)
1,5	87	100
1,7	89	100
1,8	83	100
1,9	91	100
2,0	65	100
2,1	62	100
2,2	45	100
2,4	26	100

## ES 2 320 225 T3

### Ejemplo 5

En estos experimentos se utilizó una concentración menor de iniciador. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura = -80°C, [TMPCI] = 0,002 M, [IB] = 0,129 M, [SiVE] = 0,097 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hex) 40/60 v/v. Se añadieron cantidades diferentes de Ti(Olp)<sub>4</sub> antes de la adición del terc-butildimetilsilil vinil éter (SiVE), pero después de la reacción con DPE. El tiempo de polimerización del SiVE fue de 2 horas. En estos experimentos, la eficacia de cruce aumentó con la proporción de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>], alcanzando 100% a [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] ≥ 1,0; mientras, la conversión fue muy baja a proporciones más altas de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>], indicando que la polimerización del SiVE era muy lenta.

TABLA 4

[Ti(Olp) <sub>4</sub> ]/[TiCl <sub>4</sub> ]	Conversión de SiVE (%)	Eficacia de cruce (%)
0,6	90	51
0,7	94	58
0,8	86	72
0,9	95	86
1,0	11	100
1,1	11	100

### Ejemplo de referencia 6

En estos experimentos, la homopolimerización del tBVE se realizó bajo condiciones similares al ejemplo 4: temperatura = -80°C, [TMPCI] = 0,002 M, [tBVE] = 0,765 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hex) 40/60 v/v. Como no se añadió IB, el polímero obtenido fue poli(t-butil vinil éter) (PtBVE). La [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] fue de 2,0. Se obtuvo una conversión de 100% después de 4 horas. Como indican los valores del índice de polidispersión (PDI), los homopolímeros tenían una distribución del peso molecular estrecha.

TABLA 5

Tiempo (horas)	Conversión (%)	PDI
1/4	22	1,13
1/2	34	1,13
1	61	1,10
2	83	1,20
4	100	1,19
6	100	1,16
8	100	1,19

### Ejemplo 7

En estos experimentos se utilizó cloruro de metilo en lugar de cloruro de metileno. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura = -80°C, [TMPCI] = 0,002 M, [IB] = 0,129 M, [tBVE] = 0,381 M, [DTHP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano (CH<sub>3</sub>Cl/hex) 40/60 v/v. Se añadieron

## ES 2 320 225 T3

cantidades diferentes de  $Ti(Olp)_4$  antes de la adición del tBVE, pero después de la reacción con DTE. El tiempo de polimerización del tBVE fue de 2 horas. En estos experimentos, la eficacia de cruce alcanzó 100% para todas las proporciones de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  estudiadas; mientras, la conversión fue muy baja a proporciones más altas de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$ , indicando que la polimerización del tBVE se había hecho más lenta. De manera diferente al ejemplo 4, en el que utilizaron mezclas de cloruro de metileno/hexano, la distribución del peso molecular del copolímero en bloque obtenido de esta manera era estrecha incluso a una baja proporción de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  como es 1,4.

TABLA 6

$[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$	Conversión de tBVE (%)	DPM
1,4	89	1,06
1,6	90	1,07
1,7	86	1,04
1,8	77	1,03
1,9	62	1,04
2,0	33	1,10
2,2	11	1,09

### Ejemplo 8

En este ejemplo se describe la preparación de copolímeros en tribloque de PtBVE-PIB-PtBVE utilizando cloruro de terc-butildicumilo (t-BudiCUCI) como iniciador. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^\circ C$ ,  $[t\text{-BudiCUCI}] = 0,001 M$ ,  $[IB] = 1,25 M$ ,  $[DTBP] = 0,004 M$ ,  $[TiCl_4] = 0,036 M$ , disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano ( $CH_2Cl_2/hex$ ) 40/60 v/v.

Al final de la polimerización de IB (en general a 100% de conversión) se añadió DTE a una concentración de 0,004 M y se dejó reaccionar durante 1 hora. Esto fue seguido de la introducción de  $Ti(Olp)_4$  para alcanzar una proporción de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  de 2,0. Se añadió el tBVE y se polimerizó durante 6 horas para asegurar una conversión de 100%. Variando la concentración de la especie monomérica se prepararon copolímeros en tribloque con diferentes longitudes del bloque central y de los bloques de los extremos.

Se obtuvieron los pesos moleculares y las DPM de los tribloques utilizando una cromatografía de permeación en gel en un detector de dispersión de luz LASER multiángulo en línea. Los pesos moleculares y las DPM aparecen en la tabla 7. Las composiciones de los tribloques, que también aparecen en la tabla 9, se calcularon a partir de la conversión y de las medidas de RMN de protón. Los copolímeros en tribloque mostraron propiedades características de los elastómeros termoplásticos, como se muestra en la tabla 8.

TABLA 7

Muestra	PM diseñado		Tribloque (GPC)		Contenido en PTBVE (RMN)		Contenido en PTBVE (calc.)	
	PIB/1000	PTBVE/1000	Pn/1000	Pm/Pn	mol%	peso%	mol%	peso%
A	70	2 x 9	86,8	1,38	13	22	13	22
B	70	2 x 20	104,9	1,34	27	39	25	38
C	70	2 x 15	96,2	1,43	23	34	20	31

## ES 2 320 225 T3

TABLA 8

Muestra	Módulo 100% (kPa)	Módulo 200% (kPa)	Módulo 300% (kPa)	Módulo 400% (kPa)	Módulo 500% (kPa)	Resistencia a la tracción (kPa)	Alarga- miento en la ruptura (%)
A	416,68	496,42	558,47	641,21	827,37	4.267,84	1464
B	2.826,84	4.219,59	5.688,16	7.377,37	8.618,42	13.424,06	900
C	1.434,11	1.723,68	2.137,37	2.688,95	3.378,42	11.686,58	1226

### 20 Ejemplo 9

En este ejemplo se describe la preparación de copolímeros en tribloque de PtBVE-PIB-PtBVE utilizando cloruro de terc-butildicumilo (t-BudiCUCI) como iniciador. Este ejemplo es similar al ejemplo 8 pero el cloruro de metileno fue reemplazado por cloruro de metilo. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura = -80°C, [t-BudiCUCI] = 0,001 M, [IB] = 1,25 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano (CH<sub>2</sub>Cl/hex) 40/60 v/v.

Al final de la polimerización de IB se añadió DTE a una concentración de 0,004 M y se dejó reaccionar durante 1 hora. Esto fue seguido de la introducción de Ti(Olp)<sub>4</sub> para alcanzar una proporción de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] de 1,6. Se añadió el tBVE y se polimerizó durante 3 horas para asegurar una conversión de 100%. Variando la concentración de la especie monomérica se prepararon copolímeros en tribloque con diferentes longitudes del bloque central y de los bloques de los extremos.

Tras la adición de Ti(Olp)<sub>4</sub> se tomaron muestras de 1,0 ó 2,0 ml del matraz de reacción para estimar la conversión de IB en PIB y para medir el peso molecular del segmento medio del PIB. La conversión del IB fue, en general, de 100%. Se calcularon los pesos moleculares y las distribuciones del peso molecular (DPM) del PIB utilizando calibración de PIB. Se obtuvieron los pesos moleculares y las DPM del tribloque utilizando una cromatografía de permeación en gel en un detector de dispersión de luz LASER multiángulo en línea. Los pesos moleculares y las DPM aparecen en la tabla 9. Las composiciones de los tribloques, que también aparecen en la tabla 9, se calcularon a partir de la conversión y de las medidas de RMN de <sup>1</sup>H. Los copolímeros en tribloque mostraron propiedades características de los elastómeros termoplásticos, como se muestra en la tabla 10.

TABLA 9

Muestra	PIB		Tribloque		Tamaño de los segmentos de PTBVE	Contenido en PTBVE (RMN)		Contenido en PTBVE (calc.)	
	Pn/1000	Pm/Pn	Pn/1000	Pm/Pn		mol%	peso%	mol%	peso%
X	69,4	1,08	110,5	1,08	2 x 20.6000	27	39	25	38
Y	66,6	1,07	96,4	1,07	2 x 14.900	21	33	20	31
Z	67,3	1,06	85,9	1,08	2 x 9.300	15	23	13	21

## ES 2 320 225 T3

TABLA 10

Muestra	Módulo 100% (kPa)	Módulo 200% (kPa)	Módulo 300% (kPa)	Módulo 400% (kPa)	Módulo 500% (kPa)	Resistencia a la tracción (kPa)	Alarga- miento en la ruptura (%)
X	2.344,21	2.930,26	4.309,21	5.653,69	7.239,48	12.520,85	760
Y	1.585,79	1.965,00	2.930,26	4.309,21	6.067,37	15.065,01	800
Z	896,32	1.172,11	1.378,95	1.723,68	1.930,53	9.135,53	1300

### 20 Ejemplo 10

#### *Preparación de copolímeros en tribloque de PSiVE-PIB-PSiVE*

Se utilizó cloruro de terc-butildicumilo (t-BudiCUCI) como iniciador. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura = -80°C, [t-BudiCUCI] = 0,001 M, [IB] = 1,286 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, disolvente: mezcla de cloruro de metileno/hexano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hex) 40/60 v/v.

Al final de la polimerización de IB se añadió DTE y se dejó reaccionar durante 1 hora. Esto fue seguido de la introducción de Ti(Olp)<sub>4</sub> para alcanzar una proporción de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] de 0,9. Se añadió el SiVE y se polimerizó durante 2 horas. El copolímero en bloque obtenido era elastomérico.

### Ejemplo 11

En estos experimentos se realizó una copolimerización en bloque de IB con ciclohexil vinil éter (denominado en la presente CHVE). Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura = -80°C, [TMPCI] = 0,002 M, [IB] = 0,1 M, [CHVE] = 0,212 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, [DTE] = 0,004 M, disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano (CH<sub>3</sub>Cl/hex) 40/60 v/v. Se añadieron cantidades diferentes de Ti(Olp)<sub>4</sub> antes de la adición del CHVE, pero después de la reacción con DTE. El tiempo de polimerización del CHVE fue de 2 horas. En estos experimentos, la eficacia de cruce alcanzó 100% para todas las proporciones de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] estudiadas; con el aumento en la proporción de [Ti(Olp)<sub>4</sub>]/[TiCl<sub>4</sub>] disminuyó el PDI del polímero obtenido, indicando un mejor control de la copolimerización en bloque.

TABLA 11

[Ti(Olp) <sub>4</sub> ]/[TiCl <sub>4</sub> ]	Conversión de CHBVE (%)	Eficacia de cruce (%)	PDI
1,2	99	100	1,54
1,4	100	100	1,15
1,6	99	100	1,08
1,8	94	100	1,06
2,0	62	100	1,07

### Ejemplo de referencia 12

En estos experimentos se realizó una homopolimerización del CHVE bajo condiciones similares al ejemplo 11: temperatura = -80°C, [TMPCI] = 0,002 M, [CHVE] = 0,53 M, [DTBP] = 0,004 M, [TiCl<sub>4</sub>] = 0,036 M, [DTE] = 0,004 M, disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano (CH<sub>3</sub>Cl/hex) 40/60 v/v. Como no se añadió IB, el polímero

## ES 2 320 225 T3

obtenido era poli(CHVE). La  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  fue de 1,6. Se obtuvo una conversión de 100% después de 32 min. El PDI de las muestras disminuyó con la conversión.

TABLA 12

Tiempo (min)	Conversión (%)	PDI
1,5	14,0	1,69
3,6	30,7	1,26
5,9	46,5	1,17
9,3	65,2	1,15
15,3	78,7	1,09
31,9	100	1,11
64	100	1,08

### Ejemplo de referencia 13

En estos experimentos se realizó una copolimerización de CHVE con tBVE bajo condiciones similares al ejemplo 11: temperatura =  $-80^{\circ}C$ ,  $[TMPCI] = 0,002 M$ ,  $[CHVE] = 0,05 M$ ,  $[tBVE] = 0,15 M$ ,  $[DTBP] = 0,004 M$ ,  $[TiCl_4] = 0,036 M$ ,  $[DTE] = 0,004 M$ , disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano ( $CH_3Cl/hex$ ) 40/60 v/v. Como no se añadió IB, el polímero obtenido era poli(CHVE-co-tBVE). La  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  fue de 1,6. Se obtuvo una conversión de 100% después de 1,5 horas. El PDI de las muestras fue  $< 1,1$ .

TABLA 13

Tiempo (min)	Conversión (%)	PDI
0,5	92	1,07
1,5	100	-
3	100	-
5	100	1,06

### Ejemplo 14

En este ejemplo se describe la preparación de copolímeros en tribloque de poli(CHVE-co-tBVE)-PIB-poli(CHVE-co-tBVE) utilizando cloruro de terc-butildicumilo (t-BudiCUCI) como iniciador. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura =  $-80^{\circ}C$ ,  $[t-BudiCUCI] = 0,001 M$ ,  $[IB] = 1,25 M$ ,  $[DTBP] = 0,004 M$ ,  $[TiCl_4] = 0,036 M$ , disolvente: mezcla de cloruro de metilo/hexano ( $CH_3Cl/hex$ ) 40/60 v/v.

Al final de la polimerización de IB (en general a 100% de conversión) se añadió DTE a una concentración de 0,004 M y se dejó reaccionar durante 1 hora. Esto fue seguido de la introducción de  $Ti(Olp)_4$  para alcanzar una proporción de  $[Ti(Olp)_4]/[TiCl_4]$  de 1,6. Se añadió la mezcla de monómeros de CHVE y tBVE ( $[CHVE] = 0,05 M$ ,  $[tBVE] = 0,15 M$ ) y se polimerizó durante 2 horas para asegurar una conversión de 100%. Así, los bloques en los extremos consistían en 75% del tBVE y 25% del CHVE. El bloque central de PIB tenía un  $P_n$  de 67,4 kg/mol (PDI = 1,09). El copolímero en tribloque tenía una distribución del peso molecular estrecha (pDI = 1,11) y mostró buenas características de elastómero termoplástico. Variando las concentración de la especie monomérica pueden prepararse copolímeros en tribloque con diferentes longitudes y composiciones de los bloques en los extremos.

## REIVINDICACIONES

5 1. Un copolímero que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada; una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico, en el que la especie monomérica de éter vinílico se selecciona de especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables y especies monoméricas de éter vinílico que tienen una  $T_g$  mayor que aproximadamente 25°C, y en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque de fórmula  $X(\text{POL-C-PVE})_n$ , en el que X se corresponde con una especie iniciadora, C se corresponde con una especie de formación de casquete que es un resto derivado de un diarilalqueno, POL es un bloque de olefina que comprende la pluralidad de las unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada, PVE es un bloque de éter vinílico que comprende la pluralidad de las unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico, y n es un número entero positivo que varía de 1 a 5.

15 2. El copolímero de la reivindicación 1, en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque que comprende:

20 uno o más bloques de olefina que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada, y uno o más bloques de éter vinílico que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico.

25 3. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable.

30 4. El copolímero de la reivindicación 3, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende además una especie monomérica de éter vinílico no hidrolizable.

35 5. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende una o especie monomérica de éter vinílico hidrolizable seleccionada de terc-butil vinil éter, bencil vinil éter y terc-butildimetilsilil vinil éter, y una especie monomérica de éter vinílico no hidrolizable seleccionada de ciclohexil vinil éter y neopentil vinil éter.

40 6. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una especie monomérica de éter vinílico que tiene una  $T_g$  mayor que aproximadamente 25°C, terc-butil vinil éter, bencil vinil éter y terc-butildimetilsilil vinil éter.

45 7. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada comprende isobutileno, y en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende un monómero de éter vinílico seleccionado de terc-butil vinil éter, bencil vinil éter y terc-butildimetilsilil vinil éter.

50 8. El copolímero de la reivindicación 1, en el que  $n = 1, 2 \text{ ó } 3$ .

55 9. El copolímero de la reivindicación 1, en el que dicha especie iniciadora se selecciona de un éter orgánico, un éster orgánico, un alcohol orgánico, un haluro orgánico, cloruro de 2,4,4-trimetilpentilo y cloruro de terc-butildicimilo.

60 10. El copolímero de la reivindicación 1, en el que dicha especie de formación de casquete es una especie de difeniletileno sustituida o no sustituida.

11. Un procedimiento para fabricar un copolímero en bloque, que comprende:

65 (a) proporcionar un polímero con terminaciones carbocatiónicas que comprende uno o más bloques de olefina que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada;

(b) poner en contacto, bajo las condiciones de reacción, dicho polímero con terminaciones carbocatiónicas con una especie de formación de casquete que no homopolimeriza bajo dichas condiciones de reacción, formando, con ello, un polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete; y

(c) poner en contacto dicho polímero con terminaciones carbocatiónicas con extremos con casquete con una o más especies monoméricas de éter vinílico bajo unas condiciones de reacción que tengan una acidez de Lewis menor que las condiciones de reacción de la etapa (b),

en el que la especie monomérica de éter vinílico se selecciona de especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables y especies monoméricas de éter vinílico que tengan una  $T_g$  mayor que aproximadamente 25°C.

## ES 2 320 225 T3

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la acidez de Lewis en la etapa (b) se proporciona mediante la presencia de  $\text{TiCl}_4$ , y en el que la acidez de Lewis en la etapa (c) se disminuye mediante la adición de una especie de tetralcóxido de titanio.

5 13. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dichas condiciones de reacción comprenden una temperatura entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $-90^\circ\text{C}$ .

14. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicho polímero con terminaciones carbocatiónicas se forma bajo unas condiciones de reacción a partir de una mezcla de reacción que comprende: (i) un sistema disolvente, (ii) 10 una o más especies monoméricas de isoolefina ramificada, (iii) un iniciador seleccionado de un éter orgánico, un éster orgánico, un alcohol orgánico y un haluro orgánico, y (iv) un ácido de Lewis.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicho sistema disolvente comprende un haluro de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , y un hidrocarburo alifático o cicloalifático  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{10}$ .

16. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico dentro de dicho copolímero en bloque comprende una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable, y en el que dicho procedimiento comprende además hidrolizar al menos una porción de las unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables, formando, con ello, grupos alcohol. 20

17. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico dentro de dicho copolímero en bloque comprende una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable y una especie monomérica de éter vinílico no hidrolizable, y en el que dicho procedimiento comprende además hidrolizar al menos 25 una porción de las unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables, formando, con ello, grupos alcohol.

18. El copolímero de la reivindicación 2, en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque que comprende uno o más bloques de poliisobutileno y uno o más bloques de éter vinílico seleccionados de bloques de poli(terc-butil 30 vinil éter), bloques de (bencil vinil éter) y bloques de poli(terc-butildimetilsilil vinil éter).

19. El copolímero de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en el que al menos una porción de dichas unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico hidrolizables están hidrolizadas. 35

20. El copolímero de la reivindicación 2, en el que dichos uno o más bloques de éter vinílico son bloques de copolímeros aleatorios, y en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable y una especie monomérica de éter vinílico no hidrolizable.

40 21. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el PVE es un bloque de copolímero aleatorio, y en el que dicha una o más especies monoméricas de éter vinílico comprende una especie monomérica de éter vinílico hidrolizable y una especie monomérica de éter vinílico no hidrolizable.

22. El copolímero de la reivindicación 1, en el que dicho uno o más bloques de olefina son bloques de poliisobutileno, y en el que dicho uno o más bloques de éter vinílico son bloques de poli(terc-butil vinil éter-co-ciclohexil vinil 45 éter) aleatorios.

23. El copolímero de la reivindicación 22, en el que al menos una porción de las unidades constitutivas de terc-butil vinil éter están hidrolizadas. 50

24. Un copolímero que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de olefina ramificada y una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con alcohol vinílico, en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque de fórmula  $\text{X}(\text{POL-C-PVA})_n$ , en la que X se corresponde con una especie iniciadora, C se corresponde con una especie de formación de casquete que es un resto derivado de un diarilalqueno, POL es un bloque de olefina que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada, PVA es un bloque de éter vinílico que comprende una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con el alcohol vinílico, y n es un número entero positivo que varía de 1 a 5. 55

25. El copolímero de la reivindicación 24, en el que dicho copolímero comprende además una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables. 60

26. El copolímero de la reivindicación 24, en el que dicho copolímero es un copolímero en bloque que comprende uno o más bloques de olefina que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada, y uno o más bloques de alcohol vinílico que comprenden una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con alcohol vinílico. 65

## ES 2 320 225 T3

27. El copolímero de la reivindicación 26, en el que dicho uno o más bloques de alcohol vinílico comprende además una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables.

5 28. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, 24 ó 26, en el que dicha una o más especies monoméricas de olefina ramificada comprende al menos una especie seleccionada del grupo que consiste en isoolefinas, tales como isobutileno.

10 29. El copolímero de la reivindicación 24, en el que dicho bloque de éter vinílico comprende además una pluralidad de unidades constitutivas que se corresponden con una o más especies monoméricas de éter vinílico no hidrolizables.

15 30. Un copolímero que puede obtenerse mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11-17.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65