



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

(11) PI 0410796-9 B1



(22) Data do Depósito: 05/05/2004

(45) Data de Concessão: 08/11/2016

(54) Título: PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO ACOPLADO

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

(30) Prioridade Unionista: 30/05/2003 EP 03076675.2

(73) Titular(es): KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

(72) Inventor(es): ADRIE A. VAN DER HUIZEN, Cientista Pesquisador(a), MARK HAGEMAN, Cientista Pesquisador(a)

“PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO ACOPLADO”

Campo Técnico

Esta invenção refere-se a um processo para fabricar uma composição de copolímero em bloco acoplado e à composição resultante. Mais particularmente, a invenção refere-se ao acoplamento de polímeros aniônicos e à hidrogenação de tais polímeros acoplados para fazer uma composição de polímero contendo níveis baixos de polímero não acoplado e tendo um caráter linear substancial.

10 Fundamentos da Técnica

O acoplamento de polímeros terminados em lítio é um processo conhecido na técnica. De acordo com este processo conhecido, um polímero terminado em lítio é tratado com um composto tendo dois ou mais sítios reativos capazes de reagir com as ligações carbono-lítio do polímero terminado em lítio. Em muitos casos o agente de acoplamento multifuncional torna-se, assim, um núcleo para a estrutura resultante. A partir deste núcleo, as ramificações poliméricas de cadeia longa se irradiam e estes polímeros acoplados tem propriedades específicas que os tornam utilizáveis para aplicações em particular.

20 Polímeros lineares são formados por emprego de agentes de acoplamento tendo dois sítios reativos. Por exemplo, um agente de acoplamento empregado na fabricação de polímeros lineares é benzoato de metila como descrito em US 3766301.

25 Polímeros radiais são formados por emprego de agentes de acoplamento tendo mais do que dois sítios reativos. Exemplos de tais agentes de acoplamento incluem, dentre outros, compostos de sílica, incluindo tetracloreto de silício e alcóxi silanos (confere US 3244664, US 3692874, US 4076915, US 5075377, US 5272214 e US 5681895); poliepóxidos,

poliisocianatos, poliiminas, polialdeídos, policetonas, polianidridos, poliésteres, polihalogenetos (confere US 3281383,; diésteres (confere US 3594452); metóxi silanos (confere US 3880954); divinil benzeno (confere US 3985830); tricloreto de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (confere US 4104332); glicidoxitrimetóxi silanos (confere US 4185042); e oxidipropilbis (trimetóxi silano) (confere US 4379891).

A produção de copolímeros estirênicos em bloco por acoplamento tem várias vantagens de processo sobre a polimerização seqüencial, como melhor controle sobre o tamanho do bloco estireno e viscosidade inferior durante a polimerização. No entanto, a presença inevitável de braços não acoplados pode limitar o desempenho do produto. A contaminação de di-bloco pode reduzir em muito a resistência à tração e propriedades relacionadas em um copolímero em tribloco ou composto do mesmo. Os polímeros S-E/B (copolímeros em bloco poli (estireno-butadieno-estireno) hidrogenados) para uso em aplicações como compostos altamente oleosos não podem sacrificar nesta área. É geralmente difícil obter eficácia de acoplamento menores do que 80% enquanto retendo o caráter linear do produto. Apesar de eficácia de acoplamento da ordem de 90% poderem ser obtidas por reação com m-divinilbenzeno, os produtos resultantes são polímeros de ‘estrela’ de elevado peso molecular. Apesar da viscosidade em fusão deste polímero ser bem menor do que um produto linear do mesmo peso molecular total, ela é bem maior do que a do tribloco correspondente que seria preparado por acoplamento de dois dos braços do dibloco. Além disso, os copolímeros acoplados são passíveis de desacoplamento durante uma etapa de hidrogenação subsequente.

Seria altamente desejável identificar um agente de acoplamento que dá um produto substancialmente linear ou, pelo menos, uma mistura de polímeros linear e radial tendo um caráter linear substancial. Seria particularmente vantajoso se as eficácia de acoplamento se aproximando de

95% pudessem ser obtidas. Estes produtos seria esperados como tendo propriedades que são comparáveis às dos polímeros S-E/B-S sequencialmente polimerizados, que são de produção menos econômica devido ao aumento de viscosidade do sistema polímero para o final da etapa de polimerização. Seria 5 também altamente vantajoso se agente de acoplamento residual ou seus subprodutos fossem encontrados como não tendo efeito adverso sobre a atividade do catalisador de hidrogenação. Finalmente, seria altamente vantajoso se a composição de polímero acoplado não sofresse de desacoplamento durante uma etapa de hidrogenação subsequente.

10 Descrição da Invenção

A presente invenção engloba amplamente um processo para fabricar uma composição de copolímero em bloco acoplado, compreendendo as etapas de:

- a. reagir um polímero terminado em lítio vivo tendo a fórmula
15 P-Li, onde P é uma cadeia de copolímero tendo pelo menos um bloco A de polímero composto de um ou mais mono alquenil arenos tendo de 8 a 18 átomos de carbono e pelo menos um bloco B de polímero composto de um ou mais dienos conjugados tendo de 4 a 12 átomos de carbono, com um agente de acoplamento de alcóxi silano tendo a fórmula R-Si-(OR')₃, em que R é selecionado dentre radicais de arila tendo de 6 a 12 átomos de carbono, ou radicais de alquila linear e alquila ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono, e R' é selecionado dentre radicais de alquila linear tendo de 1 a 4 átomos de carbono, e onde a relação molar de Si para Li está entre 0,35 e 0,7, assim formando uma composição de copolímero em bloco acoplado;
- 20 b. opcionalmente hidrogenar a composição de copolímero em bloco acoplado; e
- c. recuperar a composição de copolímero em bloco acoplado resultante.

A presente invenção também engloba as composições de

copolímero em bloco (hidrogenado) resultantes feitas usando alcóxi silanos do processo. Em particular, a presente invenção inclui uma composição de copolímero em bloco compreendendo:

- a. um copolímero em bloco tetra-ramificado (IV) representado

5 pela fórmula geral $(P)_4X$;

 - b. um copolímero em bloco tri-ramificado (III) representado pela fórmula geral $(P)_3X$;
 - c. um copolímero em bloco di-ramificado (II) representado pela fórmula geral $(P)_2X$; e
 - 10 d. um copolímero em bloco linear (I) representado pela fórmula geral P; onde:
 - i) P representa um copolímero em bloco tendo um peso molecular médio numérico de 25.000 a 200.000 e tendo pelo menos um bloco A de polímero composto de um ou mais mono alquenil arenos tendo de 8 a 18
15 átomos de carbono e pelo menos um bloco B de polímero composto de um ou mais dienos conjugados tendo de 4 a 12 átomos de carbono;
 - ii) X representa o resíduo de um agente de acoplamento de alcóxi silano tendo a fórmula $R-Si-(OR')_3$, onde R é selecionado dentre radicais de arila tendo de 6 a 12 átomos de carbono, ou radicais alquila linear
20 e alquila ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono, e R' é selecionado dentre radicais de alquila linear tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e
 - iii) as quantidades relativas de copolímeros I, II, III e IV são de 0 a 5 porcento em peso IV, 0 a 10 porcento em peso III, 65 a 95 porcento em peso II e 0 a 20 porcento em peso I, onde o total de I, II, III e IV é igual a
25 100 porcento em peso. Ela também compreende a composição de copolímero em bloco hidrogenado.

Modos de realização da invenção

Em uma forma de realização, a presente invenção é um processo que inclui uma etapa de reagir um polímero terminado em lítio vivo

tendo a fórmula P-Li onde P é uma cadeia de copolímero em bloco de um ou mais dienos conjugados tendo de 4 a 12 átomos de carbono e um ou mais mono alquenil arenos tendo de 8 a 18 átomos de carbono com o agente de acoplamento de alcóxi silano.

5 Os dienos conjugados acíclicos preferidos que podem ser polimerizados na cadeia de polímero P da presente invenção são os contendo de 4 a 8 átomos de carbono. Exemplos de tais dienos conjugados são 1,3-butadieno ("butadieno" denominado nas reivindicações e em outras partes no relatório), 2,3-dimetil-1,3butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno,
10 isopreno, 2-fenil-1,3-butadieno.

Mono alquenil arenos que podem ser polimerizados juntos com os dienos para formar a cadeia de polímero P são preferivelmente os selecionados dentre o grupo de estireno, os metilestirenos, particularmente 3-metilestireno, os propilestirenos, particularmente 4-propilestireno, os butil estirenos, particularmente p-t-butilestireno, vinilnaftaleno, particularmente 1-vinilnaftaleno, ciclohexilestirenos, particularmente 4-ciclohexilestireno, p-tolilestireno, e 1-vinil-5-hexilnaftaleno.
15

Os monômeros atualmente preferidos são isopreno, 1,3-butadieno e estireno. As cadeias de polímero P atualmente preferidas são as onde os dienos conjugados estão presentes em uma quantidade maior e os arenos mono vinil substituídos estão presentes em uma quantidade menor. Prefere-se que o teor de mono alquenil areno seja de 5 a 50 porcento em peso do copolímero em bloco total, mais preferivelmente de 10 a 35 porcento em peso.
20

25 Preferivelmente, a cadeia de polímero P tem uma estrutura A-B- ou B-A-A- ou A-B-B'- de modo que B ou B' é fixado no agente de acoplamento, e em que A representa um bloco de mono alquenil arenos, preferivelmente um bloco de poliestireno, e B e B' representam blocos diferentes que confere propriedades semelhante às da borracha à cadeia de polímero, como um bloco de

dieno poli - conjugado, um bloco de copolímero de um dieno conjugado, um bloco de copolímero de um dieno conjugado em um mono alquenil areno substituído (neste caso o teor total de mono alquenil areno substituído pode ser de até 70 porcento em peso), ou uma combinação de tais blocos. Este polímero 5 demonstra propriedades tanto de um elastômero como de um polímero termoplástico. Assim, tais polímeros podem ser formados em artigos por procedimentos padrões conhecidos para produzir artigos a partir de polímeros termoplásticos demonstrando o artigo terminado propriedades elastoméricas.

Em uma forma de realização alternativa, os substituídos por 10 mono alquenil estão presentes em uma quantidade maior, assim resultando em um polímero que exibe as propriedades de um poliestireno enrijecido.

Geralmente é importante controlar o peso molecular de vários blocos. Para cada bloco A, os pesos do bloco desejado são 3.000 a 60.000, preferivelmente 5.000 a 50.000. Para cada bloco B ou B', os pesos do bloco 15 desejado são 20.000 a 200.000, preferivelmente 20.000 a 150.000. Estes pesos moleculares são mais exatamente determinados por medidas de difusão de luz, e são expressos como pesos moleculares médios numéricos.

Também pode ser importante controlar a microestrutura ou teor de vinila do dieno conjugado nos blocos B. O termo "vinila" foi usado 20 para descrever o produto de polímero que é obtido quando 1,3-butadieno é polimerizado via um mecanismo de 1,2-adição. O resultado é um grupo olefina mono-substituído pendente na estrutura dorsal do polímero, um grupo vinila. No caso de polimerização aniônica de isopreno, a inserção do isopreno via um mecanismo de 3,4-adição dá uma porção dialquil C=C geminal 25 pendente para a estrutura dorsal do polímero. Os efeitos de polimerização de 3,4-adição de isopreno nas propriedades finais do copolímero de bloco serão similares aos da 1,2-adição de butadieno. Quando se refere ao uso de butadieno como o monômero dieno conjugado, prefere-se que 10 a 80 porcento molar das unidades de butadieno polimerizadas no bloco de polímero

tenham uma configuração de 1,2-adição. Preferivelmente, de 30 a 80 porcento molar das unidades butadieno polimerizadas devem ter uma configuração de 1,2-adição. Quando se faz referência ao uso de isopreno como o dieno conjugado, prefere-se que 5 a 80 porcento molar das unidades de isopreno polimerizadas no bloco tenham uma configuração de 3,4-adição. A microestrutura de polímero (modo de adição do dieno conjugado) é efetivamente controlada por adição de um éter, como éter dietílico, um diéter, como 1,2-dietoxipropano, ou uma amina como um modificador de microestrutura do diluente. As relações apropriadas de modificador de microestrutura para a extremidade da cadeia de polímero de lítio são descritas e ensinadas em US RE27145E.

Além disso, os polímeros específicos constituindo as formas de realização preferidas desta invenção são os obtidos pelas reações e procedimentos descritos em detalhes na seguinte descrição de um processo para fazer estes polímeros.

A quantidade de agente de acoplamento empregada com relação à quantidade de polímeros P-Li vivos presentes depende, em grande parte, do grau de acoplamento e das propriedades dos polímeros acoplados desejados. Assim, o agente de acoplamento definido acima será empregado na faixa de 0,35 a 0,7 moles de agente de acoplamento por mol de lítio, P-Li, mais preferivelmente de 0,4 a 0,55 moles de agente de acoplamento com base nos moles de lítio presentes no polímero, P-Li, mais preferivelmente de 0,45 a 0,5 moles de agente de acoplamento por mol de lítio, P-Li. Em relações molares menores de agente de acoplamento de silício para extremidade de cadeia de lítio Si/Li (mol/mol), não se tem agente de acoplamento suficiente presente para permitir níveis elevados de acoplamento; a eficácia de acoplamento irá iniciar a declinar se relações molares Si/Li inferiores forem empregadas. Os níveis inferiores de acoplamento irão tender a levar a um produto de copolímero em bloco tendo uma menor resistência; os braços não ligados tendem a enfraquecer a resistência formando uma rede no copolímero

em bloco. Um outro problema com o uso de relações molares Si/Li inferiores é que, em alta conversão, irá tender a avançar a reação de acoplamento de modo a fazer níveis maiores de produto acoplado com 4 braços. O produto acoplado com 4 braços não é preferido porque ele pode contribuir para uma excessiva viscosidade na fusão que torna mais difícil o processamento do produto em fusão. Menores relações de Si/Li (mol/mol) também não são preferidas porque podem levar a produtos mais fracos que são mais difíceis de processar em fusão.

Por um outro lado, relações Si/Li (mol/mol) em excesso de 0.7 também não são preferidas. Em Si/Li (mol/mol) = 0,5, se tem agente de acoplamento suficiente presente para acoplar todas as extremidades de cadeia em um produto de 2 braços linear; este é o resultado preferido. Níveis maiores de Si/Li (mol/mol) somente resulta na adicionada de agente de acoplamento em excesso. A adição de reagente em excesso contribui para um custo adicional ao processo sem uma vantagem na qualidade do polímero acoplado. Em relações maiores do que 0,7, o agente de acoplamento em excesso irá tender a cobrir extremidades de cadeia vivas sem ligar as mesmas juntas; isto irá contribuir para um declínio na eficácia de acoplamento em maiores relações molares Si/Li. Uma menor eficácia de acoplamento irá dar produtos de copolímero em bloco tendo menor resistência. O uso de relações de Si/Li (mol/mol) em excesso de 0,7 irá aumentar, de modo desnecessário, o custo do processo e irá dar polímeros acoplados de menor qualidade.

Como afirmado acima, o agente de acoplamento usado na presente invenção é um alcóxi silano de fórmula geral $R_x\text{-Si(OR')}_3$, onde R é selecionado dentre arila, alquila linear e radicais alquila ramificados, e R' é selecionado dentre radicais alquila lineares. Os trialcóxi silanos preferidos são metil trimetóxi silano ("MTMS"), metil trietóxi silano ("MTEG"), isobutil trimetóxi silano ("IBTMO") e fenil trimetóxi silano ("PhTMO"). Dentre estes, o mais preferido é metil trimetóxi silano.

A temperatura em que a reação de acoplamento é realizada

pode variar em uma ampla faixa e, por conveniência, com freqüência é igual que a temperatura de polimerização. Apesar da temperatura poder variar amplamente de 0 a 150°C, ela estará preferivelmente na faixa de 30°C a 100°C, mais preferivelmente 55°C a 80°C.

5 A reação de acoplamento normalmente é realizada por simples misturação do agente de acoplamento, sozinho ou em solução, com a solução de polímero vivo. O período de reação geralmente é bastante curto, e pode ser afetado pela taxa de misturação no reator. A duração normal da reação de acoplamento estará na faixa de 1 minuto a 1 hora. Os períodos de
10 acoplamento mais longos podem ser requeridos em temperaturas inferiores.

Depois da reação de acoplamento, os polímeros ligados podem ser recuperados, ou se desejado eles podem ser submetidos a hidrogenação, por exemplo, a hidrogenação seletiva das porções dieno do polímero. A hidrogenação geralmente melhora estabilidade térmica, estabilidade de luz
15 ultravioleta, estabilidade oxidante, e capacidade de resistir às intempéries do polímero final. É importante que os agentes de acoplamento não interfiram com ou de outra forma "envenenem" o catalisador de hidrogenação.

A hidrogenação pode ser realizada via qualquer um dos vários processos de hidrogenação ou hidrogenação seletiva conhecidos na técnica anterior. Por exemplo, tal hidrogenação foi obtida usando métodos como os ensinados em, por exemplo, US 3595942, US 3670054, US 3700633; e US RE27145E. Estes métodos operam para hidrogenar polímeros contendo insaturação aromática ou etilênica, e são baseados na operação de um catalisador apropriado. Tal catalisador, ou precursor de catalisador,
20 preferivelmente compreende um metal do Grupo VIII como níquel ou cobalto que é combinado com um agente redutor apropriado como um alquil alumínio ou hidreto de um metal selecionado dentre os Grupos I-A, II-A e III-B da Tabela Periódica dos Elementos, particularmente lítio, magnésio ou alumínio.
25 Esta hidrogenação pode ser obtida em um solvente ou diluente apropriado,

por exemplo em uma temperatura de 20°C a 100°C, e uma pressão de 2 bar a 50 bar. Outros catalisadores que são utilizáveis incluem sistemas de catalisador à base de titânio e vários catalisadores heterogêneos.

A hidrogenação seletiva pode ser realizada sob tais condições 5 que pelo menos 90 porcento das ligações duplas de dieno conjugado foram reduzidas, e entre zero e 10 porcento das ligações duplas de areno foram reduzidas. As faixas preferidas são pelo menos 95 porcento das ligações duplas de dieno conjugados foram reduzidas, e mais preferivelmente 98 porcento das ligações duplas de dieno conjugado são reduzidas. 10 Alternativamente, é possível hidrogenar o polímero de modo que a insaturação aromática também é reduzida além do nível de 10 porcento mencionado acima. Neste caso, as ligações duplas de tanto o dieno conjugado como o areno podem ser reduzidas em 90 porcento ou mais. Além disso, também é possível hidrogenar somente uma porção das ligações duplas de 15 dieno conjugado, correspondendo (aproximadamente) ao teor de vinila do bloco de polímero de dieno conjugado.

Verificou-se que a degradação da composição de polímero pode ser reduzida ou eliminada por contato do polímero acoplado com um álcool, como metanol, depois o acoplamento é completo e anterior a 20 hidrogenação. Neste caso, prefere-se que a relação de álcool para P-Li seja de 0,05 a 1,5 moles de álcool por mol de P-Li (onde a quantidade de P-Li no cálculo é baseada na quantidade de extremidades de cadeia viva que estavam presentes antes da adição do agente de acoplamento).

Após a hidrogenação, os polímeros hidrogenados podem ser 25 limpos por técnicas padrão, como adição de soluções de ácido aquoso para remover os resíduos do iniciador de polimerização e catalisador de hidrogenação. Prefere-se geralmente adicionar um antioxidante na mistura de reação antes do isolamento de polímero.

O polímero pode ser separado da mistura de reação por

técnicas padrões, como extração com vapor ou coagulação com um não solvente apropriado como um álcool ou água. No caso de extração com vapor, o fragmento de polímero pode ser separado do solvente volátil por fluxo de contra-corrente através de um ciclone. Em um modo similar, o fragmento de 5 polímero coagulado pode ser separado da fase de solvente líquido por centrifugação ou filtração. Alternativamente, o polímero pode ser recuperado por passagem do cimento através de uma extrusora de desvolatilização. O solvente residual e outros voláteis podem ser removidos do polímero isolado por aquecimento, opcionalmente sob pressão reduzida ou em um fluxo de forçado.

10 Na medida em que síntese da cadeia P-Li de polímero vivo é referida, ela pode ser obtida por reação de um sistema iniciador de lítio mono funcional com o respectivo monômero ou monômeros. Esta etapa de polimerização pode ser realizada em uma etapa ou em uma seqüência de etapas. No caso onde a cadeia P de polímero compreende um bloco de 15 copolímero aleatório ou afilado de dois ou mais monômeros, os monômeros podem ser simultaneamente polimerizados com o iniciador de lítio. No caso onde a cadeia P de polímero é um copolímero em bloco compreendendo dois ou mais blocos de homo- ou copolímero, estes blocos individuais podem ser gerados por adição de monômero seqüencial ou incremental.

20 Os monômeros que geralmente são empregados, assim como os monômeros que são preferivelmente usados foram definidos acima em conexão com os polímeros novos desta invenção.

Os sistemas de iniciador à base de lítio usados para fazer uma cadeia de polímero viva geralmente tem a fórmula geral R"Li em que R" é um 25 radical hidrocarbila de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de tais iniciadores de lítio são metillítio, isopropillítio, n-butillítio, sec-butil lítio, t-octil lítio, n-dodecil lítio, n-eicosil lítio, fenil lítio, naftil lítio, p-tolil lítio, 4-fenilbutil lítio, ciclohexil lítio, e 4-ciclohexil lítio. A quantidade de iniciador de lítio empregado depende das propriedades desejadas do polímero,

particularmente o peso molecular desejado. Normalmente, o iniciador de organomonolítio é empregado na faixa de 0,1 a 100 gramas milímoles por 100 gramas de monômeros totais.

A reação de polimerização é preferivelmente realizada na
5 presença de um diluente de hidrocarboneto. Preferivelmente o diluente de hidrocarboneto é um hidrocarboneto parafínico, ciclopárfínico ou aromático tendo de 4 a 10 átomos de carbono ou um mistura de tais diluentes. Exemplos para o diluente são n-hexano, hexanos, n-heptano, heptanos, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano, ciclopentano, isopentano, benzeno e tolueno. A reação geralmente é
10 realizada com uma relação em peso de diluente para monômeros excedendo 1. Preferivelmente o diluente é empregado em uma quantidade de 200 a 1000 partes em peso por 100 partes em peso de monômeros total.

A reação de polimerização na etapa 1 geralmente ocorre em um período de tempo na faixa de alguns minutos até 6 horas. Preferivelmente,
15 a reação é realizada em um período de tempo de 10 minutos a 2 horas. A temperatura de polimerização não é crítica e estará geralmente na faixa de 30°C a 100°C, preferivelmente na faixa de 55° a 85°C.

O outro objeto da presente invenção compreende as composições de copolímero em bloco acoplado tendo caráter
20 substancialmente linear.

As quantidades relativas das espécies tetra-ramificadas (IV), tri-ramificadas (II), di-ramificadas (II) e dibloco linear (I) são: de 0 a 5 porcento em peso tetra-ramificado IV, de 0 a 10 porcento em peso tri-ramificado III, de 65 a 95 porcento em peso di-ramificado II e de 0 a 20
25 porcento em peso de dibloco linear I. As quantidades preferidas são: de 0 a 3 porcento em peso IV, de 0 a 8 porcento em peso III, de 79 a 95 porcento em peso II e de 0 a 10 porcento em peso I.

A composição de copolímero em bloco tem uma Eficácia de acoplamento ("CE") de 80 a 98 porcento em peso, preferivelmente de 90 a 98

porcento em peso. A eficácia de acoplamento é definida como a proporção de extremidades de cadeia de polímero que estavam vivas, P-Li, no tempo em que o agente de acoplamento foi adicionado que estão ligadas via o resíduo do agente de acoplamento ao completar da reação de acoplamento. Em prática,
5 os dados de cromatografia de permeação de gel (GPC) são usados para calcular a eficácia de acoplamento para um produto de polímero. A soma das áreas sob a curva GPC para todas as espécies acopladas (II+III+IV) é dividida pela soma das áreas sob a curva GPC para todas as porções acopladas mais a área sob a curva para as espécies de polímero não acoplado de partida
10 (I+II+III+IV). Esta relação é multiplicada por 100 para converter a eficácia de acoplamento em um valor de percentagem.

Vários materiais são conhecidos como sendo prejudiciais para a polimerização iniciada por alquil lítio. Particularmente, a presença de dióxido de carbono, oxigênio, água e álcoois deve ser evitada durante uma reação de
15 polimerização iniciada por organomonolítio da etapa 1 deste processo combinado para fabricar os polímeros acoplados. Assim, é geralmente preferido que os reagentes, iniciadores, e o equipamento sejam isentos destes materiais e que a reação seja realizada sob um gás inerte como nitrogênio.

EXEMPLOS

20 Os seguintes exemplos são dados para ilustrar a presente invenção. Os exemplos não são destinados a limitar o escopo da presente invenção e eles não devem ser assim interpretados. Quantidades são expressas em partes em peso ou porcentagens em peso salvo indicado em contrário.

Exemplo 1

25 Neste exemplo um número de copolímeros em bloco de estireno /butadieno seletivamente hidrogenados foram preparados com uma variedade de agentes de acoplamento de acordo com uma formulação de polimerização padrão. Os parâmetros moleculares do polímero desejado são mostrados abaixo na Tabela 1, onde a Etapa 1 é o bloco de poliestireno (A),

SD₁aparente é o peso molecular equivalente de estireno do braço de dibloco de estireno/butadieno (P), e CE é eficácia de acoplamento. A eficácia de acoplamento é definida como a proporção de extremidades de cadeia de polímero que estão vivendo, P-Li, no momento em que o agente de acoplamento foi adicionado que estão agora ligadas ao resíduo do agente de acoplamento ao completar a reação de acoplamento. Na prática, os dados de cromatografia de permeação de gel (GP) são usados para calcular a eficácia de acoplamento para um produto de polímero. A soma das áreas sob a curva GPC para todas as espécies acopladas (III+III+IV) é dividida pela soma das áreas sob a curva GPC para todos dentre os acoplado mais a área sob a curva para as espécies de polímeros não acoplados de partida (I+II+III+IV). Esta relação é multiplicada por 100 para converter a eficácia de acoplamento a um valor percentual.

Tabela 1 (formulação de partida para a síntese descrita no Exemplo 1.)

Polímero alvo	
Etapa I (kg/moles)	29,0
SD ₁ Mw (kg/moles) aparente	136
PSC (%)	33
Teor de vinila (%)	40

A polimerização de butadieno foi iniciada a 70°C e a temperatura foi elevada adiabaticamente até 80°C. Depois de parar a adição de butadieno, um tempo de embebimento de 5 minutos foi mantido. Após isto, o agente de acoplamento foi adicionado e deixado reagir durante pelo menos 10 minutos, antes do cimento de polímero ser amostrado.

Os seguintes agentes de acoplamento foram usados nas polimerizações:

Hidreto de trimetóxi silano (TMS)

Metil trimetóxi silano (MTMS)

Octil trimetóxi silano (OCTMO)

Isobutil trimetóxi silano (IBTMO)

Ortossilicato de tetraquis-2-butoxietila (BG)

Ortossilicato de tetrabutóxi (TBS)

Os resultados dos experimentos de polimerização são mostrados abaixo na Tabela 2, onde as porcentagens são expressas como porcentagem em peso, CA é agente de acoplamento, CA/Li é a relação molar de agente de acoplamento para lítio, HPS é homo poliestireno (este é o polímero de Etapa I que foi terminado por impurezas presentes na carga do monômero de Etapa II; estas cadeias de polímero não estavam vivas no momento da adição do agente de acoplamento; por esta razão, elas não foram incluídas no cálculo de eficácia de acoplamento), INT é intermediário no polímero de peso molecular que foi provavelmente formado via mecanismos de terminação que ocorreram durante o curso de polimerização da Etapa II (estas cadeias de polímero não estavam vivas no momento de adição do agente de acoplamento; por esta razão, estes polímeros não foram incluídos no cálculo de eficácia de acoplamento), HMP é polímero de peso molecular elevado (ele é maior em peso molecular do que o polímero tetra-ramificado (IV), HMP pode ser proveniente do acoplamento dos centros de Si via uma reação de eterificação (Si-O-Si); estes polímeros foram incluídos como produto acoplado no cálculo de eficácia de acoplamento), PSC é estireno percentual no copolímero em bloco completo, e Vinila é o teor 1,2 dos blocos de butadieno:

Tabela 2

Ciclo #	1	2	3	4	5	6
CA	TMS	BG	OCTM O	MTMS	IBTMO	TBS
CA/Li	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sólidos (%)	19	19	19	17	17	16
Etapa I (kg/moles)	28,7	28,2	28,3	28,8	28,3	29,8
SD1 (ap.) Kg/moles	138,0	143,3	138,0	140,0	141,2	140,7
Pol. não acoplado (%) (I)	8,1	13,2	15,2	6,5	7,7	20,9
Linear acoplado (%) (II)	31,4	21,1	70,2	79,3	78,6	16,4
3 braços (%) (III)	37,8	34,1	5,7	6,3	3,3	46,5
4 braços (%) (IV)	6,1	6,4	1,5	0,9	1,1	8,6
HPS (%)	4,4	10,9	4,1	2,3	7,4	1,4
INT (%)	2,2	3	2,8	4,7	1,9	2,1
HMP (%)	10	11,3	0,6	-	-	4,0
CE (%)	90,3	82,4	83,6	93,0	91,5	77,4
PSC (%)	32,5	28,2	29,7	24,4	28,7	32,0
Vinila (%)	34,4	35,3	35,3	38,7	41,7	42,6

A partir destes dados, pode-se concluir que o agente de acoplamento OCTMO está correto, mas que os agentes de acoplamento MTMS e IBTMO são os mais promissores com relação à eficácia de acoplamento (CE) e baixo grau de ramificação. Ambos os agentes mostram 5 um CE elevado sobre 90% e teor de produto linear sem formação significante de produto ramificado sob as condições aplicadas. Apesar de existirem algumas diferenças em parâmetros moleculares (HPS, INT, PSC e teor de vinila) entre as várias amostras, é evidente que MTMS e IBTMO tiveram um melhor desempenho do que os outros agentes de acoplamento.

10 Mais produtos foram preparados com MTMS para verificar a capacidade de repetição e a compatibilidade com o processo de hidrogenação. Os resultados para os três ciclos com MTMS são apresentados na tabela 3.

Tabela 3

Ciclo #	7	8	9
CA	MTMS 1	MTMS 2	MTMS 3
CA/Li	0,5	0,5	0,5
Sólidos (%)	17	17	14
Etapa I (kg/moles)	28,8	26,3	25,4
SD1 (ap.) Kg/moles	140,0	138,0	126,3
SD1 (%) I	6,5	6,8	7,1
Linear (%) II	79,3	83,3	82,7
3 braços (%) III	6,3	3,6	4,1
4 braços (%) IV	0,9	0,5	0,7
HPS (%)	2,3	4,3	3,3
INT (%)	4,7	1,6	2,7
HMP (%)	-	-	-
CE (%)	93,0	92,8	93,1
DOB	2,1	2,0	2,0
PSC (%)	24,4	n.a	32,8
Vimila (%)	38,7	n.a	40,4

15 Os resultados de produto acoplado com MTMS são muito consistentes em termos de eficácia de acoplamento e formação de produto linear. O polímero 9 foi hidrogenado em um teor de sólidos de 14%. Antes da hidrogenação, e após o acoplamento, o polímero foi primeiro contatado com 2-etyl hexanol. Uma primeira experiência em batelada mostrou que uma conversão completa (insaturação residual de 0,04 mil equivalentes por grama)

foi alcançada após 90 minutos a 70°C com 6 ppm Co. A análise GPC mostrou que não se tem desacoplamento. Uma amostra da hidrogenação em uma unidade de hidrogenação contínua (CHU) foi também preparada. Os resultados de ambos os ciclos são mostrados abaixo na tabela 4.

5 **Tabela 4**

	Precursor	Batelada hidrogenada	CHU hidrogenado
Linear (%) II	82,7	81,4	82,2
3 braços (%) III	4,1	4,3	4,2
4 braços (%) IV	0,7	1,5	1,0
HPS (%)	3,3	2,9	2,7
INT (%)	2,7	2,8	2,6
CE (%)	93,1	92,5	92,2
PSC (%)	32,8	32,5	32,7

Os resultados da hidrogenação mostram que MTMS é um candidato muito bom para fazer polímeros hidrogenados porque não se tem evidência de degradação durante a hidrogenação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricar uma composição de copolímero em bloco acoplado, caracterizado pelo fato de compreender:
 - a. um copolímero em bloco tetra-ramificado (IV) representado 5 pela fórmula geral $(P)_4X$;
 - b. um copolímero em bloco tri-ramificado (III) representado pela fórmula geral $(P)_3X$;
 - c. um copolímero em bloco di-ramificado (II) representado pela fórmula geral $(P)_2X$; e
 - 10 d. um copolímero em bloco linear (I) representado pela fórmula geral P; onde:
 - i) P representa um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco A de polímero composto de um ou mais mono alquenil arenos tendo de 8 a 18 átomos de carbono e pelo menos um bloco B de polímero composto de 15 um ou mais dienos conjugados tendo de 4 a 12 átomos de carbono;
 - ii) X representa o resíduo de um agente de acoplamento de alcóxi silano tendo a fórmula $R-Si(OR')_3$, onde R é selecionado dentre radicais de arila tendo de 6 a 12 átomos de carbono, ou radicais alquila linear e alquila ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono, e R' é selecionado 20 dentre radicais de alquila linear tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e
 - iii) as quantidades relativas de copolímeros I, II, III e IV são de 0 a 5 porcento em peso IV, 0 a 10 porcento em peso III, 65 a 95 porcento em peso II e 0 a 20 porcento em peso I, onde o total de I, II, III e IV é igual a 100 porcento, em peso
- 25 em que o processo compreende as etapas de:
 - a. reagir um polímero terminado em lítio vivo tendo a fórmula $P-Li$, com um agente de acoplamento de alcóxi silano tendo a fórmula $R-Si(OR')_3$, e onde a relação molar de Si para Li está entre 0,40 e 0,55, assim formando uma composição de copolímero em bloco acoplado;

b. opcionalmente hidrogenar a composição de copolímero em bloco acoplado; e

c. recuperar a composição de copolímero em bloco acoplado resultante.

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que referido dieno conjugado é selecionado dentre butadieno e isopreno e referido mono alquenil areno é estireno.

10 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que P é um copolímero em bloco de estireno e butadieno com o bloco de butadieno sendo fixado ao íon lítio.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o bloco estireno tem um peso molecular médio de 3.000 a 60.000 e referido bloco butadieno tem um peso molecular médio de 20.000 a 200.000.

15 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento de alcóxi silano é selecionado de metil trimetóxi silano, metil trietóxi silano, octil trimetóxi silano, isobutil trimetóxi silano, fenil trimetóxi silano.

20 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento de alcóxi silano é metil trimetóxi silano.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero acoplado é contatado com um álcool antes da hidrogenação.

25 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar de Si para Li é de 0,45 a 0,50.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação de acoplamento com referido agente de acoplamento de alcóxi silano é realizada na temperatura na faixa de 30°C a 100°C.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado

pelo fato de que a reação de acoplamento com referido agente de acoplamento de alcóxi silano é realizada na temperatura na faixa de 55°C a 80°C.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que P representa um copolímero em bloco tendo um peso molecular médio de 25.000 a 200.000.

RESUMO**“PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO ACOPLADO”**

Esta invenção refere-se a um processo para fabricar uma composição de copolímero em bloco acoplado, compreendendo as etapas de:

5 a. reagir um polímero terminado em lítio vivo tendo a fórmula P-Li, onde P é uma cadeia de copolímero tendo, pelo menos, um bloco A de polímero composto de um ou mais mono-alquenil arenos tendo 8 a 18 átomos de carbono e, pelo menos, um bloco B de polímero composto de um ou mais

10 dienos conjugados tendo 4 a 12 átomos de carbono, com um agente de acoplamento de alcóxi silano tendo a fórmula R-Si (OR')₃, em que R é selecionado dentre radicais de arila tendo de 6 a 12 átomos de carbono, ou radicais de alquila linear e alquila ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono, e R' é selecionado dentre radicais de alquila linear tendo de 1 a 4

15 átomos de carbono, e onde a relação molar de Si para Li está entre 0,35 e 0,7, assim formando uma composição de copolímero em bloco acoplado, b. opcionalmente hidrogenar a composição de copolímero em bloco acoplado; e c. recuperar a composição de copolímero em bloco acoplado resultante. Ela também se refere à composição resultante.