(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 247**

(51) Int. Cl.:
C08F 297/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **00500159 .9**
(86) Fecha de presentación : **20.07.2000**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1174449**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

(54) Título: **Copolímeros bloque de hidrocarburo monovinil aromático y diolefina conjugada y membranas impermeabilizantes que los incluyen en su composición.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(73) Titular/es: **Dynasol Elastómeros, S.A.**
Paseo de la Castellana, 257
28046 Madrid, ES

(72) Inventor/es: **Salazar Uhagon, Francisco Borja;**
Ruiz Santa Quiteria, Valentín;
Fraga Trillo, Luisa María y
Montero Carnerero, Enrique

(74) Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Copolímeros bloque de hidrocarburo monovinil aromático y diolefina conjugada y membranas impermeabilizantes que los incluyen en su composición.

Campo de la invención

La invención se refiere a un copolímero bloque de hidrocarburo monovinil aromático y 1,3-dieno conjugado, a un procedimiento para su obtención, y a membranas impermeabilizantes que comprenden dichos copolímeros, con susceptibilidad térmica y procesabilidad mejoradas.

Antecedentes de la invención

El asfalto es básicamente una sustancia coloidal que incluye una fase dispersa (asfaltenos) cubierta por una capa protectora de resina polar. Este complejo, llamado micela, se encuentra disperso en una fase malténica continua de aceites aromáticos y saturados. La proporción relativa de cada uno de estos componentes define la naturaleza química del asfalto y las condiciones de compatibilidad con los diferentes tipos de polímeros [Quim. Ind. (1993). Abril-Mayo. Luis Aguado Alonso. "Membranas de mejor rendimiento para impermeabilización en general", pp 208-210].

El asfalto principalmente obtenido como un producto secundario en los procesos de refino de petróleo, se ha convertido en uno de los primeros termoplásticos usados como material adhesivo o impermeabilizante. Su bajo coste justifica su uso en una amplia gama de aplicaciones, siendo la pavimentación y la impermeabilización las más importantes.

A pesar de su amplia gama inicial de aplicaciones, el asfalto es extremadamente sensible a la temperatura, siendo duro y quebradizo a bajas temperaturas y blando, con tendencia al flujo, a altas temperaturas. Presenta de forma inherente deficiencias en otras propiedades físicas (comportamiento mecánico y elástico) que sería deseable mejorar.

Las más recientes láminas impermeabilizantes están sometidas a movimientos más intensos y a variaciones en un intervalo más amplio de temperatura. En estas condiciones, las membranas tradicionales basadas en asfalto soplado u oxidado tienden a quebrar.

Esta es la razón por la que las más novedosas técnicas de construcción están impulsando una demanda progresiva de los betunes modificados con polímero. Desde finales de la década de los 50, se han añadido ciertos cauchos de dieno conjugado, plásticos basados en etileno como el EVA (etilenvinil acetato) y PE (polietileno), neopreno, resinas, cargas y otros materiales para modificar las propiedades físicas del betún. Algunos de ellos presentan un excelente comportamiento frente a las condiciones medioambientales, propiedades de unión o de sellado pero a menudo son deficientes en propiedades como pegajosidad, módulo, dureza o estabilidad térmica [Materiales Forum, 19, 241-254 (1995). K.A. Dransfield, M.J.S. Gani, Z.H. Stachurski, S. Macarrone. "Resistencia al fallo del betún"; patente norteamericana nº US 5.130.354 (Shell Oil Co.)].

Desde finales de la década de los 60, los cauchos basados en hidrocarburos vinil aromáticos y dieno conjugado y los copolímeros bloque de hidrocarburo vinil aromático y dieno tales como estireno-butadieno-estireno (SBS) y estireno-isopreno-estireno se han usado para mejorar de forma importante las propiedades térmicas y mecánicas del betún [patente japonesa JP 03,259,955 (1991), Kuraray Co.Ltd.; patente alemana DE 4.031.745 (1992); patente japonesa JP 05 93,140 (1993), Nipón Zeon CO; patente española ES 2.069.471 (1995), Repsol Petroleo S.A.; solicitud de patente británica GB 2294935 A1 (1996), Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Netherlands; solicitud de patente europea EP 728814 A1 (1996); patente norteamericana US 5.051.457, Shell Oil Co].

La modificación y combinación de los distintos parámetros estructurales (contenido en hidrocarburo monovinil aromático y distribución de este monómero, peso molecular y distribución de pesos moleculares, estructura lineal o radial, microestructura de la fracción elastomérica, forma física) permite disponer de una amplia variedad de elastómeros termoplásticos compatibles con diferentes betunes en aplicaciones de láminas impermeabilizantes. La mejora en propiedades elásticas, flexibilidad a baja temperatura, estabilidad a altas temperaturas y estabilidad frente al envejecimiento ha de ser compatible con la procesabilidad según los métodos convencionales usados en las técnicas de impermeabilización. Los requerimientos arriba mencionados para membranas impermeabilizantes, se definen, para formulaciones betún-copolímero bloque, como:

- Temperatura de reblandecimiento anillo-bola > 121ºC (250ºF)
- Posibilidad de mezcla copolímero bloque/betún a temperaturas no superiores a 200ºC
- Temperatura de plegabilidad en frío:
  - para membranas elastoméricas < -20ºC (en Escandinavia < -25ºC)
  - para membranas plastoméricas < -15ºC.

Además, las composiciones bituminosas adecuadas para impermeabilización deberían tener un valor de penetración a 50ºC lo más bajo posible. Sin embargo, si para alcanzar este propósito se aumenta demasiado la cantidad de aditivo, la viscosidad de la composición se hace demasiado alta, traduciéndose en problemas de procesabilidad.

Como ampliamente se describe en el estado de la técnica [EP 728814 A1 (1996), US 5.051.457], la tendencia al uso de elastómeros termoplásticos con estructura radial acoplados con compuestos de silicio (tetracloruro de silicio, dimetil diclorosilano, metildiclorosilano, ...) se justifica en base a su mejor comportamiento frente a los SBS's lineales que parecen presentar propiedades ligeramente mejores a bajas temperaturas. Su menor viscosidad a alta temperatura no sólo significa que la formulación bituminosa pueda procesarse más fácilmente sino que también es posible añadir una cantidad mayor de carga sin alcanzar el límite viscosidad-procesabilidad y abaratando la formulación.

Descripción detallada de la invención

Se ha encontrado que el uso del divinilbenceno (DVB) como agente de acoplamiento nos permite obtener un polímero radial con un número superior de ramas ligadas a un núcleo común de divinilbenceno y con mayor flexibilidad en el diseño del polímero final en términos de peso molecular, viscosidad o contenido en estireno. Este tipo de polímeros altamente ramificados mejora de forma significativa las propiedades de las formulaciones para láminas en comparación con los copolímeros radiales acoplados con Si anteriormente mencionados.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dieno 1,3-conjugado de fórmula general (1) + (II):

$$[A_1B_1(A_2B_2)]_mX \qquad + \qquad A_1B_1(A_2B_2)$$

(I) (II)

en la que

A_1, A_2 representan un bloque polimérico de hidrocarburo aromático monoalquenílico;

B_1, B_2 representan un bloque polimérico de dieno 1,3-conjugado;

X representa un núcleo de divinil benceno;

m es de 2 a 10;

la cantidad de copolimero de bloque de acuerdo con la fórmula (II) es del 0 al 20% en peso;

la proporción molar A_1/A_2 varía de 90/10 a 60/40;

la proporción molar B_1/B_2 varía de 99,5/0,5 a 75/25; y

el contenido de hidrocarburo aromático monoalquenílico del polímero varía del 20 al 45% en pero, y el contenido de dieno 1,3-conjugado del polímero varía del 80 al 55% en peso.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de la composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolimero de bloque 1,3-conjugado descrita anteriormente que comprende las siguientes etapas:

a) polimerización aniónica del hidrocarburo aromático monoalquenílico en un disolvente hidrocarburo, usando alquilita como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque B_1, obteniendo de esta manera el copolímero A_1B_1; seguido de

b) polimerización aniónica del dieno 1,3-conjugado, en el mismo medio de reacción en el que se ha realizado la etapa a), usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque B_1, obteniendo de esta manera el copolímero $A1_1,B_1$; seguido de

c) polimerización adicional del hidrocarburo aromático monoalquenílico, en el mismo medio de reacción en el que se han realizado las etapas a) y b) usando alquillitio como indicador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque A_2, seguido de polimerización adicional del dieno 1,3-conjugado, en el mismo medio de reacción en el que se han realizado las etapas anteriores, usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque B21 obteniendo de esta manera el copolímero $A_1B_1(A_2B_2)$; seguido de

d) reacción de acoplamiento de las cadenas de copolímero de bloque $A_1B_1(A_2B_2)$ de etapa c), con dovinil benceno, a una temperatura entre 70ºC y 90ºC, con una proporción molar de divinil benceno/compuesto organolítico ente 0,5 y 10, preferiblemente entre 2 y 7, para acoplar entre 2 y 10 cadenas de dichos copolímeros; seguido de

e) terminación de las cadenas activas con un agente de terminación de la polimerización.

El hidrocarburo monovinil aromático es preferiblemente estireno o α-metil estireno, y el 1,3-dieno conjugado es preferiblemente butadieno o isopreno.

Tal como se utiliza en esta descripción, el término "divinilbenceno" incluye a todos los posibles isómeros del mismo y sus mezclas.

Estas composiciones de copolímero bloque, cuando se usan en cantidades del 7 al 15% en peso, preferiblemente del 10 al 14% en peso, en combinación con el betún, confieren a la composición bituminosa un balance optimo entre viscosidad y penetración a 50ºC, manteniendo una baja temperatura de plegabilidad en frío.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones bituminosas que comprendan de un 86% al 90% en peso, de un componente bituminoso con una penetración de 70-220 decimilímetros, preferiblemente de 150-200 decimilímetros a 25ºC y de un 7 a un 15% en peso, preferiblemente de 10 a 14% en peso de un aditivo polimérico, cumpliendo la composición a la siguiente relación: $P_{50} < 130 - 0{,}01\ \mu$, en la que P_{50} representa la penetración a 50ºC en decimilímetros y μ es la viscosidad de la mezcla (180ºC) en cps (1 cps: 1 mPa.s), y la temperatura de plegabilidad en frío es menor de -25ºC. preferiblemente la composición de acuerdo a la invención cumple la relación: $P_{50} < 127 - 0{,}01\ \mu$, más preferiblemente $P_{50} < 125 - 0{,}01\ \mu$.

Se ha encontrado que, usando como aditivo polimérico una composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dieno 1,3-conjugado de fórmula:

$$[A_1B_1(A_2B_2)_n]_mX \qquad + \qquad A_1B_1(A_2B_2)_n$$

(I) (II)

en la que

A_1, A_2 representan un bloque polimérico de hidrocarburo aromático monoalquinílico;

B_1, B_2 representan un bloque polimérico de diero 1,3-conjugado;

X representa un núcleo de divinil benceno;

n es 0 o 1;

m es de 2 a 10;

la cantidad de copolímero de bloque de acuerdo con la fórmula (II) es del 0 al 20% en peso;

la proporción molar A_1/A_2 varía de 90/10 a 60/40;

la proporción molar B_1/B_2 varía de 99,5/0,5 a 75/25; y

el contenido de hidrocarburo aromático monoalquenílico del polímero varía del 20 al 45% en peso, y el contenido de dieno 1,3-conjugado del polímero varía del 80 al 55% en peso

cumple la relación arriba definida, produciendo una composición bituminosa que presenta susceptibilidad térmica mejorada respecto al estado de la técnica. Esta composición bituminosa puede utilizarse en la elaboración de membranas impermeabilizantes.

El procedimiento de preparación del copolímero bloque de acuerdo a la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente hidrocarbonato. El disolvente utilizado es preferiblemente un hidrocarburo alifático o cicloalifático como n-pentano, n-hexano, n-heptadno, ciclohesano, una mezcla de ciclohexano con isómeros de alcanos con 5-10 átomos de carbono, y sus mezclas. Este disolvente puede mezclarse con uno o más componentes. Es preferible que el medio de polimerización esté libre de impurezas tales como CO_2, O_2 y agua, que pueden afectar al centro al centro activo de la polimerización. La cantidad de disolvente a ser usada se selecciona de forma que permita una adecuada agitación de la mezcla y una buena dispersión del calor producido durante la reacción de polimerización. De igual forma, el procedimiento puede llevarse a cabo en reactores continuos, semicontinuos y discontinuos.

La temperatura de polimerización está comprendida entre 0 y 150ºC, preferiblemente entre 20-120ºC. se ha observado que la temperatura tiene un efecto sobre la velocidad de polimerización y sobre la estructura del polímero. Igualmente, la reacción puede realizarse tanto incondiciones adiabáticas como isotérmicas.

Para controlar la adición vinílica de los polímeros, pueden añadirse de forma opcional al medio de reacción, compuestos orgánicos que actúan como modificadores polares, tales como tetrahidrofurano (THF) o N,N,N', N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA). Las cantidades de estos modificadores polares pueden fluctuar por ejemplo entre 0,15 y 5% en peso referido a la masa de reacción para el caso del THF y entre 0,01 y 0,5% en peso para el caso de la TMEDA, en función del contenido en vinilo deseado. Preferiblemente, el contenido en vinilo del copolímero bloque está en el intervalo 7-45%.

Un procedimiento discontinuo o de polimerización "batch" de los anteriormente mencionados podría ser llevado a cabo por carga, en un reactor adecuado, del disolvente y los monómeros en etapas sucesivas. La mezcla inicial de reacción se lleva a una temperatura comprendida entre 0 y 150ºC, iniciándose la polimerización con un compuesto organolítico. Estos compuestos organolíticos incluyen, por ejemplo, compuestos de alquil litio como n-butil litio o sec-butil litio.

El agente de ramificación utilizado en la reacción de acoplamiento es divinilbenceno. El tiempo de la reacción de acoplamiento puede variar desde 10 a 90 minutos, preferiblemente entre 30 y 60 minutos y el intervalo de temperatura entre 70 y 90ºC. La relación molar agente de acoplamiento/iniciador se sitúa preferiblemente en el intervalo 0,5-10, porque relaciones menores dan acoplamiento en niveles nunca por encima del 70%. Por el contrario, relaciones demasiado altas provocan ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares del polímero.

Las cadenas activas de polímero se finalizan en la etapa e) añadiendo un agente de terminación. Los agentes de terminación preferidos con alcoholes, fenoles y agua. Después de la verificación de las reacciones de acoplamiento y terminación, es posible añadir una cantidad entre 0,1 y 1,5% (en base el peso de polímero) de estabilizantes. El polímero puede separarse del disolvente por los métodos convencionales conocidos en el estado de la técnica, tales como precipitación en alcohol o eliminación del disolvente por arrastre de vapor, llevándolo a continuación ala extrusora de secado o a la técnica apropiada para el secado de los productos.

El copolímero bloque obtenido en la etapa c) tiene preferiblemente un peso molecular (Mpico) desde aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, más preferiblemente desde 70.000 a 100.000. un polímero de peso molecular demasiado bajo no proporcionará propiedades suficientes sin añadir más cantidad de polímero con el consiguiente incremento de coste. Si el peso molecular es demasiado alto, entonces sería necesario mezclar la composición a temperaturas por encima de 200ºC, lo que no es deseable.

El peso molecular promedio en peso M_W) del polímero acoplado final está preferiblemente comprendido entre 350.000 y 750.000, más preferiblemente entre 400.000 y 700.000.

Con objeto de ser eficaz en la presente invención, el copolímero bloque debe tener un contenido en monómero vinil aromático comprendido entre el 20 y el 45% en peso, preferiblemente entre el 25 y 40% en peso. Si el contenido en hidrocarburo monovinil aromático es menor del 20%, las propiedades físicas empeoran y el peso molecular del polímero debería ser mucho más alto para conseguir las propiedades físicas adecuadas y este incremento del peso molecular provoca problemas de mezcla como ya se ha comentado anteriormente. Si el contenido en hidrocarburo monovinil aromático está por encima del 45%, el componente bituminoso y el copolímero bloque generalmente son difíciles de mezclar. Las propiedades elastoméricas tienden a disminuir debido a la presencia de una fase continua hidrocarbonada vinil aromática en el polímero.

En el caso de un copolímero multibloque de fórmula A_1,B_1,A_2B_2, el porcentaje de hidrocarburo monovinil aromático en el segundo bloque, A_2, es del 10 al 40% de la cantidad total de hidrocarburo monovinil aromático del copolímero, obteniéndose muy buenas propiedades cuando la cantidad varía del 15 al 30%.

Como se indicó previamente, este tipo de productos que comprenden copolímeros bloque altamente ramificados dan lugar a formulaciones bituminosas con excelentes propiedades en su aplicación en membranas impermeabilizantes.

La mezcla puede contener otros componentes opcionales usualmente empleados en estos materiales tales como cargas, antioxidantes, plastificantes o fungicida. El tipo de carga usada depende de la aplicación. Cargas típicas usadas en el estado de la técnica incluyen mica, arcilla, arcilla tratada, carbonato cálcico precipitado, taco, tierra de diatomeas, desechos minerales y sílices.

Ejemplos

El betún usado en los ejemplos fue el Redaspol 30™ (Repsol Derivados, S.A.). Sus principales características son:

- Penetración 25ºC (1/10 mm): 125-200
- Temperatura de reblandecimiento anillo bola: 40
- Índice de penetración: -0,48

• Composición química S/ASTM D4124	(%)
Asfaltenos:	10
Resinas/Polares-aromáticos:	39
Nafténicos-aromáticos:	43
Saturados:	8

• Composición química S/IATROSCAN	(%)
Asfaltenos:	6
Aromáticos:	62
Polares:	25
Saturados:	7

Las composiciones betún-copolímero bloque de la presente invención pueden prepararse por varios métodos. Un método adecuado comprende la mezcla de los dos componentes a una temperatura elevada, preferiblemente no más de 200ºC aproximadamente, por las razones ya discutidas.

Método experimental

Todos los ensayos de polimerización descritos en la presente invención se llevaron a cabo en un reactor de polimerización con una capacidad de 20 litros/200 litros, provisto de sistemas de acondicionamiento con nitrógenos, venteo y termostatización. Aunque es posible trabajar en modo continuo, en este caso se usó un modo de operación "batch", es decir, un modo discontinuo. Para ello, las materias primas se purificaron usando los métodos descritos en el estado de la técnica (por ejemplo destilación, secado, etc.). En una primera etapa, se cargo en el reactor descrito una disolución de estireno en ciclohexano, usando el sistema termostatizador para controlar la temperatura del ensayo. Una vez alcanzada, se añadió el iniciador, en este caso n-butil litio, y se dejó que la reacción continuase adiabáticamente, con un ligero aumento de temperatura. La conversión del monómero puede seguirse usando cromatografía de gases hasta total ausencia de estireno del medio de reacción. En este momento, se carga 1,3-butadieno y el control de la evolución de la temperatura así como la cromatografía de gases nos dirá cuando todo el monómero ha polimerizado. Confirmada la ausencia de butadieno, se acoplan las cadenas de polímero vivo mediante adición de divinilbenceno. Después de 30 minutos de tiempo de acoplamiento, finalizamos las cadenas de polímero activas. Finalmente, se añade el antioxidante, seguido de la descarga y separación del producto del disolvente utilizando los métodos mencionados.

Después, se miden una serie de parámetros estructurales y de propiedades físicas. El contenido en estireno y vinilo del copolímero bloque estireno-butadieno (SBS) se determinan por espectroscopia ^{1}H-RMN y ^{13}C-NMR.

El peso molecular del SBS, así como la proporción de polímero radial se determinan por cromatografía de permeación sobre gel (GPC) utilizado una curva de calibrado de patrones de poliestireno.

La viscosidad de la mezcla se mide a 180ºC usando un viscosímetro Haake (cilindros concéntricos) con frecuencia de deformación variable. La viscosidad de la mezcla se calcula a partir de la pendiente de variación deformación-frecuencia de la deformación.

La incorporación del polímero (molido a un diámetro de partícula uniforme) al betún (Redaspol 30), se hizo de dos maneras diferentes:

- Mezclador de alta cizalla Silverson LR4. Tiempo de mezcla = 90 minutos. Temperatura de mezcla = 190 - 200ºC
- Mezclador de laboratorio IKA-SD41 Super Dispax. Tiempo de mezcla = 30 minutos. Temperatura de mezcla = 190-200ºC

Se calentó una cantidad adecuada de betún en un recipiente ("quart") en un horno a 160ºC durante 45 minutos. El recipiente se situó a continuación en una mane calefactora y, con calor y agitación, se eleva su temperatura hasta la temperatura de la mezcla. El copolímero se añadió lentamente. Se consideró completa la mezcla cuando la homogeneidad de la mezcla (juicio visual) no cambió durante 15 minutos.

Las medidas de punto de reblandecimiento aquí usadas se determinaron según ASTM D36. el valor de penetración de los betunes utilizados se determinó según ASTM D5. las propiedades de plegabilidad en frío se midieron según UNE 104-281/6-4: se prepararon muestras de 0,3175 cm x 1,27 cm (0,125 pulgadas x 0,5 pulgadas x 2,5 pul-

gadas) vertiendo la mezcla fundida, presionando hasta conseguir las dimensiones deseadas y cortando las probetas de las muestras. Al día siguiente se pusieron las muestras en una cámara "ambiental" y se las dejó que se equilibrasen a la temperatura de inicio (-10ºC) durante tres horas. Después de alcanzar el equilibrio, las muestras se doblan alrededor de un ("mandrel") cilíndrico de 2,54 cm (1 pulgada) a una velocidad de 180ºC por 5 segundos. A esta temperatura y las siguientes, se ensayan diez probetas. Las muestras deberían romper o plegarse. A continuación la temperatura de la cámara se baja 5ºC y se deja que se equilibre durante media hora. Las muestras se ensayaron entonces a esta temperatura. Se continuó el proceso hasta que las probetas fallan a una determinada temperatura. La temperatura más baja a la que las muestras pasan (doblarse sin agrietarse) se estableció como temperatura en frío.

Ejemplo 1

Este ejemplo corresponde a la síntesis de copolímeros tribloque 1,3- butadieno-estireno preparados según el estado de la técnica a efectos comparativos utilizando un tetrahaluro de silicio como agente de acoplamiento (Polímero 1) y según el objeto de la invención (Polímeros 2-6) con las siguientes propiedades (Tabla 1).

TABLA I

Propiedades estructurales de los copolímeros acoplados Con DVB del tipo A_1B_1

Propiedad estructural	Polímero 1 comparativo	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6
Estructura espacial	SBS radial (tetrahaluro Si) (3-4 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)
Estireno (%)	30	32	30	31	31	30
Estireno bloque (%)	100	99	99	100	100	100
Contenido en vinilo (%)	10	11	11	12	10	10
$Mw \times 10^{-3}$	250	494	509	592	612	627
Acoplamiento (%)	89	89	89	94	94	92

Los resultados de la evaluación de estos polímeros mezclados con betún se encuentran en la tabla I.I.

TABLA I.I

Resultados de la evaluación de copolímeros acoplados con DVB Del tipo A_1B_1 en mezclas con betún

Propiedad final	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6
Viscosidad de la mezcla (mPa.s)	2228	1718	1625	1764	2036	2600
Penetración 25°C (dmm)	47	48	50	50	49	54
Penetración 50°C (dmm)	109	95	96	95	93	96
Temperatura anillo-bola (°C)	130	130,1	132,2	134,7	139,0	139,3
Temperatura plegabilidad en frío (°C)	-34	-33	-36	-33	-33	-33

A la vista de los resultados de la Tabla I.I, se observó una mejora significativa en las propiedades de la formulación bituminosa cuando se usan las muestras (Polímero 2-6) acopladas con dívilbenceno. La estructura altamente ramificada (7-8 ramas) hace a las mezclas más fácilmente procesables con valores de viscosidad de mezcla (1625-2036 mPa.s) menores que la (2228 mPa.s) del polímero estándar con 3-4 ramas a pesar de la mayor viscosidad del polímero $32x10^{-6}$ - $43x10^{-6}$ m^2/s [32-43 centistokes (csk)]. El aumento en la fortaleza de la estructura de red polimérica se traducirá en una mejora de la susceptibilidad térmica de la composición bituminosa con mejores valores para la penetración a altas temperaturas y temperaturas de reblandecimiento anillo bola más altas.

Ejemplo 2

Las siguientes muestras, preparadas según el método básico de polimerización antes descrito, con copolímeros multibloque. En este caso, después de la etapa de polimerización de butadieno y, consiguientemente, antes de la reacción de acoplamiento con DVB, se incluye una nueva etapa de polimerización de estireno. Después de verificar la conversión total del estireno monómero usando cromatografía de gases (GC), se añade un 1% de la cantidad total de butadieno y se deja reaccionar durante 10 minutos para asegurar la presencia de unidades butadiénicas en los extremos de las cadenas a acoplar con DVB. Se seleccionaron los polímeros con contenidos en estireno y pesos moleculares variables. Sus parámetros estructurales y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla II y Tabla II.I.

TABLA II

Propiedades estructurales de los copolímeros multibloque acoplados Con DVB del tipo A_1B_1 A_2B_2

Propiedad estructural	Polímero 1 comparativo	Polímero 7	Polímero 8	Polímero 9
Estructura espacial	SBS radial (tetrahalur o Si) (3-4 ramas)	SBSB radial (DVB) (7-8 ramas)	SBSB radial (DVB) (7-8 ramas)	SBSB radial (DVB) (7-8 ramas)
Estireno (%)	30	36	34	34
Estireno bloque (%)	100	98	98	97
Estireno 1er - 2° bloque (%)	100-0	80-20	80-20	80-20
1,2-Polibutadieno (%)	10	9	10	10
Mwx10^{-3}	250	503	444	479
Acoplamiento (%)	89	89	82	80

TABLA II.I

Resultados de la evaluación de copolímeros multibloque acoplados con DVB $A_1B_1A_2B_2$ en mezclas con betún

Propiedad final	Polímero 1	Polímero 7	Polímero 8	Polímero 8
Viscosidad de la mezcla (mPa.s)	2228	2600	1718	1718
Penetración 25°C (dmm)	47	52	51	49
Penetración 50°C (dmm)	109	102	102	101
Temperatura anillo-bola (°C)	130	143,9	127,3	129,5
Temperatura plegabilidad en frío (°C)	-34	-33	-35	-33

Se observa en todos los casos una mejora significativa en la procesabilidad.

Ejemplo 3

Los polímeros incluidos en las siguientes series se han elegido para analizar el efecto de parámetros estructurales críticos como contenido en estireno y contenido en 1,2-polibutadieno sobre las propiedades finales de la membrana impermeabilizante. Las Tablas III y III.I muestran el análisis estructural de los polímeros y los resultados de su evaluación en formulaciones para láminas.

TABLA III

Propiedades estructurales de los copolimeros A_1B_1 acoplados con DVB

Propiedad estructural	Polimero 1 comparativo	Polimero 4	Polimero 10	Polimero 11	Polimero 12	Polimero 13	Polimero 14
Estructura espacial	SBS radial (tetra-haluro Si) (3-4 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)	SBS radial (DVB) (7-8 ramas)
Estireno (%)	30	31	34	31	36	31	31
Contenido en vinilo (%)	10	12	14	13	13	42	43
$Mwx10^{-3}$	250	592	606	550	577	590	635
Acoplamiento (%)	89	94	92	93	94	91	89

TABLA III.I

Resultados de la evaluación de copolímeros A_1B_1 acoplados con DVB en mezclas con betún

Propiedad final	Pol. 1	Pol. 4	Pol. 10	Pol. 11	Pol. 12	Pol. 13	Pol. 14
Viscosidad de la mezcla (mPa.s)	2228	1764	2043	1439	1300	1578	1346
Penetración 25°C (dmm)	47	50	52	50	53	52	50
Penetración 50°C (dmm)	109	95	96	100	97	106	103
Temperatura anillo-bola (°C)	130	134,7	145,0	125,8	138,8	136,0	139,7
Temperatura plegabilidad en frío (°C)	-34	-33	-28	-33	-28	-28	-28

La comparación de los polímeros 4/10 (alto peso molecular) y 11/12 (bajo peso molecular) indica que un aumento en el contenido en estireno está asociado con una mejora en la temperatura de reblandecimiento anillo bola sin modificación significativa alguna de otras propiedades como procesabilidad o penetración a 50ºC.

Los resultados de la evaluación de los polímeros 11/13 y 4/14 muestran que un incremento en el contenido en 1,2-polibutadieno está también relacionado con una mejora en la temperatura de reblandecimiento anillo bola así como con una menos viscosidad de la formulación bituminosa lo que se traduce e una procesabilidad más fácil, especialmente para las formulaciones que contienen polímeros de alto peso molecular. Todos los polímeros acoplados con DVB presentan mejor comportamiento que el tribloque SBS estándar.

Ejemplo 4

Los nuevos polímeros diseñados, preparados según la técnica antes descrita, no sólo mejoran las propiedades en la concentración de polímero habitual para láminas impermeabilizantes sino también en menores porcentajes tal y como se muestran en la Tabla IV.I

TABLA IV.I

Resultados de evaluación de copolímeros A_1 B_1 acoplados Con DVB en mezclas con betún

Propiedad estructural	Polímero 1 (10%)	Polímero 1 (12%)	Polímero 1 (14%)	Polímero 5 (10%)	Polímero 5 (12%)	Polímero 5 (14%)
Viscosidad de la mezcla (mPa.s)	1207	2228	4271	1950	2043	2971
Penetración 50°C (dmm)	127	109	106	101	96	89
Temperatura de reblandecimiento anillo-bola (°C)	123	129	133	132,6	140,2	144,5
Temperatura de plegabilidad en frío (°C)	-28	-33	-35	-33	-33	-35

REIVINDICACIONES

1. Una composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dinero 1,3-conjugado de fórmula (I) + (II):

$$[A_1B_1(A_2B_2)]_mX \quad + \quad A_1B_1(A_2B_2)$$

(I) (II)

en la que

A_1, A_2 representan un bloque polimérico de hidrocarburo aromático monoalquenílico;

B_1, B_2 representan un bloque polimérico de dieno 1,3-conjugado;

X representa un núcleo de divinil benceno;

m es de 2 a 10;

la cantidad de copolímero de bloque de acuerdo con la fórmula (II) es del 0 al 20% en peso;

la proporción molar A_1/A_2 varía de 90/10 a 60/40;

la proporción molar B_1/B_2 varía de 99.5/0,5 a 75/25; y

el contenido de hidrocarburo aromático monoalquenílico del polímero varía del 20 al 45% en peso, y el contenido de dieno 1,3-conjugado del polímero varía del 80 al 55% en peso.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el contenido de vinilo de la composición de copolímero de bloque es entre el 7 y el 45% en peso.

3. Proceso para la preparación de una composición de un hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dieno 1,3-conjugado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

a) polimerización aniónica del hidrocarburo aromático monoalquenílico en un disolvente hidrocarburo, usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar un bloque A_1; seguido de

b) polimerización aniónica del dieno 1,3-conjugado, en el mismo medio de reacción en el que se ha realizado la etapa a), usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque B_1, obteniendo de esta manera el copolímero A_1B_1; seguido de

c) polimerización adicional del hidrocarburo aromático monoalquenílico, en el mismo medio de reacción en el que se han realizado las etapas a) y b), usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque A_2, seguido de polimerización adicional del dieno 1,3-conjugado, en el mismo medio de reacción en el que se han realizado las etapas anteriores, usando alquillitio como iniciador, a una temperatura entre 0ºC y 150ºC, para formar el bloque B_2, obteniendo de esta manera el copolímero $A_1B_1(A_2B_2)$; seguido de

d) reacción de acoplamiento de las cadenas del copolímero de bloque $A_1B_1(A_2B_2)$ de etapa c), con divinil benceno, a una temperatura entre 70ºC y 90ºC, con una proporción molar de divinil benceno/compuesto organolítico entre 0,5 y 10, preferiblemente entre 2 y 7, para acoplar entre 2 y 10 cadenas de dichos copolímeros; seguido de

e) terminación de las cadenas activas con un agente de terminación de la polimerización.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que en las etapas a), b), y en la etapa c), la temperatura de polimerización está comprendida entre 20ºC y 120ºC.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polímero obtenido en la etapa c) tiene un pico M de peso molecular entre 50.000 y 120.000.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho disolvente es ciclohexano o una mezcla de ciclohexano con isómeros de alcano con 5 10 átomos de carbono.

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que dicho compuesto de alquillitio es sec-butil litio o n-butil litio.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende además la adición de un modificador polar junto con el disolvente.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho modificador polar es tetrahidrofurano o N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

10. Una composición bituminosa que comprende el 7-15% en peso de una composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dieno 1,3-conjugado de fórmula:

$$[A_1B_1(A_2B_2)_n]_mX \qquad + \qquad A_1B_1(A_2B_2)_n$$

(I) (II)

en la que

A_1, A_2 representan un bloque polimérico de hidrocarburo aromático monoalquenílico;

B_1, B_2 representan un bloque polimérico de dieno 1,3-conjugado;

X representan un núcleo de divinil benceno;

n es 0 o 1;

m es de 2 a 10;

la cantidad de copolímero de bloque de acuerdo con la fórmula (II) es del 0 al 20% en peso;

la proporción molar A_1/A_2 varía de 90/10 a 60/40;

la proporción molar B_1/B_2 varía de 99,510,5 a 75/25; y

el contenido de hidrocarburo aromático monoalquenílico del polímero varía del 20 al 45% en peso, y el contenido de dieno 1,3-conjugado del polímero varía del 80 al 55% en peso.

11. Una composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 10 en la que el contenido de vinilo de la composición de copolímero de bloque es entre el 7 y el 45% en peso.

12. Una composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 que comprende:

a) el 85%-93% en peso de un componente bituminoso que tiene una penetración de 70 a 220 decimilímetros a 25ºC, y

b) el 7%-15% en peso de una composición de hidrocarburo aromático monoalquenílico y copolímero de bloque de dieno 1,3-conjugado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2.

en la que la penetración de la composición a 50ºC en decimilímetros (P_{50}) satisface la relación: $P_{50} < 130 - 0{,}01\ \mu$, en la que μ es la viscosidad en mPa.s (cps), y en la que la temperatura de flexión en frío de dicha composición es menor de -25ºC.

13. Una membrana de impermeabilización, teniendo dicha membrana de impermeabilización una composición que comprende una composición bituminosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10-12.