

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 918**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)
C11C 3/00 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C07B 39/00 (2006.01)
C09F 7/00 (2006.01)
C08F 267/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/US2016/017077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16130504**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16749681 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3256555**

54 Título: **Macroiniciadores de aceites poliméricos derivados de fuentes renovables y copolímeros de bloque termoplásticos derivados de los mismos**

30 Prioridad:

09.02.2015 US 201562113651 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2021

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)
Legal Department, 4666 Faries Parkway
Decatur, Illinois 62526, US**

72 Inventor/es:

**BLOOM, PAUL y
HAGBERG, ERIK**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 811 918 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

Macroiniciadores de aceites poliméricos derivados de fuentes renovables y copolímeros de bloque termoplásticos derivados de los mismos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a macroiniciadores de polimerización de aceites poliméricos derivados de fuentes renovables y a composiciones de copolímeros multibloque termoplásticos derivados de los mismos, y más particularmente a copolímeros multibloque vítreos duros, copolímeros multibloque termoestables, elastómeros de copolímeros de bloque termoplásticos, y a métodos para elaborar y usar estos tipos de materiales.

10

Antecedentes de la invención

15 Los polímeros de los aceites vegetales han recibido una atención cada vez mayor, ya que los responsables de las políticas públicas y las empresas se han interesado por reemplazar las materias primas petroquímicas tradicionales debido a su impacto ambiental y económico. En los últimos años, el coste de los monómeros derivados de fuentes renovables se ha vuelto altamente competitivo (y en muchos casos más económico que las materias primas petroquímicas). Por ejemplo, con la modificación adecuada del aceite de soja (tal como la conjugación de triglicéridos o el desarrollo de tipos de aceite de soja que sean particularmente adecuados para la polimerización), las propiedades químicas, las propiedades térmicas, la microestructura y la morfología, y los comportamientos mecánicos/reológicos de los polímeros a base de aceite de soja. podrían ajustarse para hacer que estos biopolímeros sean muy útiles en la industria del plástico.

20

25 Hasta la fecha, se ha logrado cierto éxito mediante la aplicación de vías tradicionales de polimerización catiónica y de radicales libres a los aceites vegetales para producir plásticos termoestables. Pfister & Larock, *Bioresource Technology* 101: 6200 (2010) han investigado una variedad de polímeros, que van desde cauchos blandos hasta plásticos duros y robustos usando la copolimerización catiónica de aceites vegetales, principalmente SBO, para producir plásticos termoestables con dietileterato de trifluoruro de boro (BFE) como iniciador. Lu *et al.* sintetizaron películas de poliuretano flotantes a base de aceite de soja con diferentes propiedades que van desde polímeros elastoméricos hasta plásticos rígidos al cambiar la funcionalidad del polioliol y el contenido del segmento duro de los polímeros (Lu *et al.*, *Polymer* 46:71 (2005); Lu *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 71: 336 (2011)). Bunker *et al.* han informado sobre el uso de aceite de soja para sintetizar diferentes productos de origen biológico, como materiales compuestos de moldeo de láminas, elastómeros, recubrimientos, espumas, etc. Por ejemplo, Bunker *et al.* pudieron sintetizar adhesivos sensibles a la presión usando la polimerización en miniemulsión de oleato de metilo acrilado, un monoglicérido derivado del aceite de soja (Bunker *et al.*, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23:29 (2003); Bunker & Wool, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40: 451 (2002)). Los polímeros producidos eran comparables a sus equivalentes de petróleo.

30

35

40 Zhifeng Fu *et al.* sintetizaron copolímeros injertados de tipo peine mediante el uso de polimerización por transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible (RAFT) como método de polimerización y acrilato de 2,3-di(2-bromoisobutirilo)etilo (DBPPA) como monómero de partida. Posteriormente, se usó polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) para injertar bloques de polímero de estireno en el macroiniciador de ATRP PDBPPA previamente obtenido. Los bloques de estireno se extendieron entonces adicionalmente mediante la adición de bloques de polímero de acrilato de t-butilo a través de ATRP. ("Synthesis of densely grafted comblike copolymers, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY*, vol. 46, n.º 1, 27 de noviembre de 2007 (27-11-2007), páginas 362-372, XP055505534, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.22386).

45

Zhu *et al.* pudieron generar una red elástica basada en éster metílico oleico acrilado mediante polimerización en masa usando etilenglicol como reticulante (Zhu y Wool, *Polymer* 47: 8106 (2006)). Lu *et al.* también pudieron crear resinas termoestables sintetizadas a partir de aceite de soja que pueden usarse en aplicaciones de compuestos de moldeo de láminas. Estas resinas se sintetizaron introduciendo funcionalidad de ácido y en la soja. Los grupos de ácido reaccionaron con óxidos o hidróxidos metálicos divalentes que forman la lámina, mientras que los grupos carbono-carbono se someten a la polimerización por radicales libres (Lu *et al.*, *Polymer* 46:71 (2005)). Bonnaillie *et al.* pudieron crear un sistema de espuma termoestable usando un procedimiento de formación de espuma con dióxido de carbono a presión de aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) (Bonnaillie y Wool, *Journal of Applied Polymer Science* 105: 1042 (2007)). Wool *et al.* pudieron sintetizar resinas de moldeo líquidas que pudieron curarse en polímeros termoestables de alto módulo y materiales compuestos usando triglicéridos derivados de aceites vegetales (patente estadounidense n.º 6.121.398 de Wool *et al.*).

50

55

60

Los copolímeros de bloque pueden ser termoestables o termoplásticos con amplias áreas de aplicación, incluyendo como cauchos o elastómeros; como termoplásticos para ingeniería endurecidos; como modificadores de asfalto; como modificadores de resina; como resinas para ingeniería; como modificadores de cuero y cemento; en calzado, tales como en tacones de caucho, suelas de caucho; en automóviles, tales como neumáticos, manguitos, correas de transmisión, cintas transportadoras, rodillos de impresión, escurridores de caucho, alfombrillas para automóviles, guardabarros para camiones, revestimientos de molinos de bolas y burlletes; como adhesivos, tales como adhesivos

65

sensibles a la presión; en equipos aeroespaciales; como mejoradores del índice de viscosidad; como detergentes; como agentes de diagnóstico y soportes para los mismos; como dispersantes; como emulsionantes; como lubricantes y/o tensioactivos; como aditivos de papel y agentes de recubrimiento; y en envases, como materiales de envasado de alimentos y bebidas.

5 Los copolímeros de bloque estirénicos (SBC), tales como polímeros de tipo estireno-butadieno (por ejemplo, dibloque de estireno-butadieno, SB; tribloque de estireno-butadieno-estireno, SBS) del tipo comercializado por Kraton Performance Polymers, Inc. bajo la marca Kraton®, han servido históricamente a las industrias del asfalto y el calzado durante años, con mercados también en las industrias de envasado, adhesivos sensibles a la presión, materiales de envasado, adhesivos sensibles a la presión, neumáticos, materiales de envasado, calzado y como modificador de betún/asfalto, que es uno de sus mercados más grandes.

15 Con el pronóstico de una demanda creciente de asfalto líquido para la próxima década, existe una necesidad particularmente fuerte de un nuevo tipo de polímero rentable, respetuoso con el medio ambiente y viable que pueda usarse como modificador de asfalto en lugar de modificadores de tipo estireno-butadieno convencionales. Se pronostica que el mercado mundial de asfalto alcanzará los 118,4 millones de toneladas métricas para el 2015, según un informe de enero de 2011 de Global Industry Analysts, Inc. La industria de pavimentación de asfalto representa el segmento más grande de asfalto del mercado de uso final. Con el crecimiento creciente en los mercados en desarrollo de China, India y Europa del Este, se necesitará cada vez más asfalto para construir infraestructura vial durante la próxima década. La mayor demanda de asfalto, junto con la necesidad de mejorar el rendimiento de los materiales/pavimento de asfalto, crea la oportunidad de un modificador de asfalto.

25 A este respecto, como antecedentes, la calidad del asfalto rige el rendimiento de las mezclas de pavimentación a temperaturas en servicio. En muchos casos, es necesario que se alteren las características del betún para mejorar su recuperación/ductilidad elástica a bajas temperaturas para una resistencia al agrietamiento suficiente, así como para aumentar su resistencia a la cizalladura para cargas sostenidas y/o altas temperaturas para resistencia a la formación de surcos. Las propiedades físicas del betún se modifican normalmente con la adición de polímeros SBS para producir una calidad de asfalto mejorada que potencia el rendimiento de las mezclas para pavimentación de asfalto. De las mezclas de asfalto que están modificadas con polímeros, aproximadamente el 80% del asfalto modificado con polímeros usa polímeros de tipo SBS.

35 El cemento asfáltico se modifica comúnmente con poli(estireno-bloque-butadieno-bloque-estireno) (SBS), un elastómero termoplástico (TPE). Se sabe que la modificación con polímeros mejora sustancialmente las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas para pavimentación de asfalto. La modificación con polímeros aumenta la elasticidad del asfalto a altas temperaturas, como resultado de un módulo de almacenamiento aumentado y un ángulo de fase disminuido, lo que mejora la resistencia a la formación de surcos. También aumenta el módulo complejo, pero reduce la rigidez de fluencia a bajas temperaturas, lo que mejora la resistencia al agrietamiento (Isacson y Lu, "Characterization of Bitumens Modified with SEBS, EVA and EBA Polymer", *Journal of Materials Science* 4: 737-745 (1999)). Los polímeros de tipo SBS generalmente se añaden a los pavimentos de asfalto cuando se desea un rendimiento adicional o cuando se justifica la optimización de los costes del ciclo de vida. El SBS permite la producción de muchas mezclas especiales, incluyendo mezclas frías, sellos con gravilla de emulsión y mezclas de microsuperficie.

45 Los SBSTPE son copolímeros de bloque (BCP) compuestos por cadenas de polímeros de estireno-butadieno-estireno que crean una morfología ordenada de dominios de bloques de poliestireno vítreos cilíndricos dentro de una matriz de polibutadieno gomoso (Bulatovic *et al.*, "Polymer Modified Bitumen", *Materials Research Innovations* 16 (1): 1-6 (2012)). Los polímeros de SBS son termoplásticos, lo que significa que pueden procesarse fácilmente como líquidos a temperaturas más altas que su temperatura de transición vítrea debido a la naturaleza lineal de sus cadenas. Al enfriarse, los bloques terminales de poliestireno rígido se vitrifican y actúan como anclajes para los dominios gomosos líquidos al proporcionar una fuerza de restauración cuando se estiran (FRrEn J.R., *Polymer Science and Technology* (Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2 ed. 2008)).

55 El SBS se incorpora al asfalto a través de mezclado y cizalladura a altas temperaturas para dispersar uniformemente el polímero. Cuando se mezcla con aglutinante de asfalto, el polímero se hincha dentro de la fase de malteno asfáltico para formar una red polimérica tridimensional continua (Lesueur, "The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification", *Advances in Colloid and Interface Science* 145: 42-82 (2009)). A altas temperaturas, la red polimérica se vuelve fluida y, aun así, proporciona un efecto de rigidez que aumenta el módulo de la mezcla. A bajas temperaturas, vuelve a desarrollarse una red reticulada dentro del asfalto sin afectar negativamente al rendimiento de craqueo a baja temperatura debido a las propiedades elásticas del polibutadieno (Airey G. D., "Styrene Butadiene Styrene Polymer Modification of Road Bitumens", *Journal of Materials Science* 39: 951-959 (2004)). Las propiedades de rendimiento resultantes amplían el intervalo de temperatura de trabajo del sistema aglutinante-polímero.

65 El monómero de butadieno usado en SBS se deriva normalmente de materias primas petroquímicas, un subproducto de la producción de etileno. Desafortunadamente, a la luz del crecimiento antes mencionado en la demanda de asfalto líquido, sin embargo, el precio del butadieno ha aumentado rápidamente no sólo debido a los aumentos en el

precio del petróleo crudo, sino también debido a los cambios en la oferta y la demanda del mercado mundial. A medida que los suministros de gas de esquisto se vuelven más abundantes, los hornos de craqueo usan más comúnmente productos petroquímicos más ligeros tales como etano para producir etileno y sus coproductos. Sin embargo, el uso de materias más ligeras reduce la producción de butadieno, lo que reduce el suministro (Foster, "Lighter Feeds in US Steam Crackers Brings New Attitude Toward On-purpose Butadiene, Propylene Prospects", Platts Special Report: Petrochemicals 1-6 (2011)).

Tal como se resume brevemente antes, los aceites vegetales se han considerado como materias primas monoméricas para la industria del plástico en general durante más de 20 años. Hasta la fecha, se ha logrado un éxito moderado mediante la aplicación de rutas de polimerización catiónica y por radicales libres tradicionales a los aceites vegetales para producir plásticos termoestables (es decir, plásticos que, una vez sintetizados, conservan permanentemente su forma y no están sujetos a procesamiento adicional). Sin embargo, la gran mayoría de los polímeros básicos son materiales termoplásticos altamente procesables, y el cuerpo de trabajo relacionado con el desarrollo de alternativas a base de aceite vegetal a monómeros convencionales como el butadieno es mucho más limitado.

El documento publicado recientemente US 2013/0184383 A1 de Cochran *et al.*, "Thermoplastic Elastomers Via Atom Transfer Radical Polymerization of Plant Oil" (a continuación, la solicitud '383 Cochran *et al.*' o "Cochran *et al.*"), sin embargo, describe composiciones de elastómeros termoplásticos novedosas a partir de monómeros de aceites vegetales y métodos de elaboración y uso de los mismos. En particular, los copolímeros de bloque termoplásticos se describen en la solicitud '383 Cochran *et al.* que comprende un bloque de monómero polimerizable por radicales y un bloque de aceite vegetal polimerizado que contiene uno o más monómeros de triglicéridos.

En Cochran *et al.*, los copolímeros de bloque en cuestión se resumen como que comprenden al menos un bloque PA y al menos un bloque PB. El bloque PA representa un bloque de polímero que comprende una o más unidades de monómero A, y el bloque PB representa un bloque de polímero que comprende una o más unidades de monómero B. El monómero A se describe como un monómero de vinilo, acrílico, de diolefina, de nitrilo, de dinitrilo o de acrilonitrilo, mientras que el monómero B es un monómero de aceite vegetal polimerizable por radicales que contiene uno o más triglicéridos. Los triglicéridos de aceites vegetales son monómeros discretos que comprenden tres cadenas de ácidos grasos esterificadas en una cadena principal de glicerol.

Cochran *et al.* también contemplan un método para preparar un bloque de polímero o un copolímero de bloque termoplástico en el que se proporciona inicialmente un monómero de aceite vegetal polimerizable por radicales que contiene uno o más monómeros de triglicéridos. Este monómero de aceite vegetal se polimeriza por radicales, en presencia de un iniciador añadido como un componente independiente y un sistema de catalizador de metal de transición para formar un polímero termoplástico. Este polímero termoplástico puede usarse por sí solo como elastómero termoplástico, o puede usarse como un bloque de polímero termoplástico y polimerizarse adicionalmente con otros monómeros para formar un copolímero de bloque termoplástico a base de aceite vegetal polimerizado.

La adición de estireno a los triglicéridos polimerizados ayuda a mejorar la procesabilidad, ayuda a controlar las propiedades en estado fundido de los polímeros (temperatura de transición vítrea (T_g), módulos elásticos, etc.) (Woof, R. P. y Sun, X. S., Bio-based polymers and composites (Academic Press, Burlington, Mass. 2005)), y puede servir como sitios de reticulación físicos por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del poliestireno (100°C). En un elastómero de SBS típico, la composición de estireno es de aproximadamente el 10-30% en peso, de modo que se forman dominios de estireno esféricos o cilíndricos en una matriz de butadieno. Cuando la temperatura está por debajo de la temperatura de transición vítrea del poliestireno (T=100°C), la matriz de polibutadieno es líquida pero está unida entre las esferas de poliestireno vítreo, que sirven como reticulaciones físicas. Cuando la temperatura está por encima de la temperatura de transición vítrea del poliestireno, todo el sistema de elastómero está fundido y puede procesarse fácilmente. Se ha informado que el poli(aceite de soja) reticulado tiene valores de T tan bajos como -56°C (Yang *et al.*, Journal of Polymers and the Environment 19: 189 (2011)). Por consiguiente, el aceite de soja polimerizado es un excelente candidato para servir como componente líquido en elastómeros termoplásticos basados en copolímeros de bloque estirénicos, y los polímeros basados en macroiniciador de aceite polimérico derivado de una fuente renovable polimerizable por radicales que contiene uno o más aceites poliméricos comprenden una mejora significativa debido a su naturaleza reticulada.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un macroiniciador de polimerización, en el que el macroiniciador de polimerización comprende al menos un aceite polimérico halogenado seleccionado del grupo que consiste en aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite espesado por calentamiento halogenado hidrogenado, un aceite soplado halogenado hidrogenado, y combinaciones de cualquiera de los mismos, en el que el aceite polimérico comprende al menos un aceite o una grasa derivados de una fuente renovable.

La presente invención se refiere además a un polímero tal como se define en la reivindicación 4, y a composiciones y a productos tal como se definen en las reivindicaciones 10 a 13.

La presente invención se refiere además a un método para elaborar los macroiniciadores de polimerización de la invención tal como se define en la reivindicación 14.

Las realizaciones preferidas resultan evidentes a partir del objeto de las reivindicaciones dependientes.

5 La presente invención, en un aspecto, se refiere a una mejora de Cochran *et al.*, en la que se proporcionan copolímeros de bloque termoplásticos que se preparan a partir de monómeros A polimerizables por radicales en común con Cochran *et al.*, pero los macroiniciadores que comprenden aceites poliméricos halogenados de aceites y grasas derivados de una fuente renovable tal como se define en las reivindicaciones se usan para el bloque de polímero PB y obvian la necesidad de un iniciador independiente adicional. En otro punto de diferenciación de Cochran *et al.*, el bloque de polímero PB de la presente invención comprende una arquitectura multibloque. Los polímeros multibloque resultantes elaborados a partir del macroiniciador de la presente invención pueden proporcionar polímeros termoestables o termoplásticos con determinadas propiedades, tales como peso molecular promedio en número, índice de polidispersidad y temperatura de transición vítrea, que normalmente se asocian con polímeros derivados del petróleo o a base de petróleo tal como se usan actualmente en una amplia variedad de aplicaciones.

20 Estos macroiniciadores de aceite polimérico que comprenden aceites y grasas derivados de una fuente renovable polimerizados halogenados van a usarse con polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) según lo contemplado por Cochran *et al.*, pero a diferencia del uso de monómeros de triglicéridos de aceite vegetal epoxidado acrilado descritos en Cochran *et al.*, ofrecen varias ventajas en el contexto de la elaboración de copolímeros multibloque termoplásticos a base de aceites renovables mediante ATRP según un procedimiento que de otro modo se describe en general en Cochran *et al.* En particular, los monómeros de triglicéridos de aceite vegetal epoxidado acrilado presentan determinadas limitaciones como monómeros, tales como viscosidades más altas, y los procedimientos empleados en la elaboración de polímeros a partir de monómeros de triglicéridos de aceite vegetal epoxidado acrilado presentan limitaciones tales como la necesidad de varias etapas, incluyendo epoxidación peligrosa y exotérmica.

30 Sin embargo, estas limitaciones se superan en la presente invención mediante el uso de macroiniciadores que comprenden aceites poliméricos derivados de una fuente renovable. Los aceites y las grasas poliméricos usados para sintetizar los macroiniciadores de la presente tecnología comprenden al menos uno de aceites espesados por calentamiento, aceites soplados y aceites copoliméricos (no según la invención), denominados en conjunto "aceites poliméricos" en el presente documento, y se caracterizan por reticulaciones moleculares que se producen en los procedimientos de elaboración de los aceites soplados, aceites espesados por calentamiento, aceites copoliméricos o derivados hidrogenados de estos. Los aceites poliméricos pueden hidrogenarse antes o después de elaborar los aceites soplados, aceites espesados por calentamiento, aceites copoliméricos. Por tanto, a diferencia de los monómeros de triglicéridos de aceite vegetal epoxidado acrilado, los macroiniciadores de aceite polimérico de la presente invención se reticulan en los procedimientos de elaboración de aceites soplados o aceites espesados por calentamiento antes de la polimerización con monómero A o bloque de polímero PA. Como resultado de la estructura reticulada de los aceites poliméricos usados para elaborar los macroiniciadores, los copolímeros de bloque elaborados a partir de macroiniciadores de aceite polimérico pueden tener pesos moleculares de enmarañamiento críticos (en los que las propiedades se maximizan con respecto a la viscosidad del polímero fundido). La presencia de más de un sitio de macroiniciador en un monómero de aceite polimérico dado permite además la formación de copolímeros multibloque con propiedades deseables tales como elasticidad, tenacidad, pegajosidad y facilidad de procesamiento en estado fundido. Lo que se entiende por pegajosidad es la característica adhesiva; una mayor pegajosidad corresponde a un mayor grado de adhesividad.

50 En otro aspecto, la presente invención se refiere a elastómeros de copolímeros multibloque termoplásticos preparados a partir de monómeros polimerizables por radicales y aceites y grasas derivados de una fuente renovable polimerizados halogenados. Los aceites y las grasas derivados de una fuente renovable polimerizados halogenados pueden ser aceites espesados por calentamiento halogenados, aceites soplados halogenados, o combinaciones de cualquiera de los mismos.

55 En otro aspecto, la presente invención se refiere a métodos para usar copolímeros de bloque o polímeros termoplásticos a base de aceite y/o grasa derivados de una fuente renovable polimerizados halogenados en diversas aplicaciones, en los que actualmente se usan elastómeros de copolímeros de bloque, copolímeros de bloque y polímeros termoplásticos a base de petróleo, , tales como para modificadores de asfalto, en adhesivos, composiciones de caucho, en la industria del automóvil, calzado, envasado, etc.

60 Descripción detallada de realizaciones de la invención

Los copolímeros multibloque contemplados por la presente invención comprenden al menos un bloque PA y al menos un bloque PB. El bloque PA representa un bloque de polímero que comprende una o más unidades de monómero A, y el bloque PB de la presente tecnología es un multibloque de aceite vegetal polimerizado que comprende al menos uno de un aceite espesado por calentamiento, un aceite soplado, un aceite copolimérico, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado, un aceite soplado hidrogenado o un aceite copolimérico

hidrogenado. Sin embargo, según la invención tal como se reivindica, el bloque PB es un multibloque de aceite vegetal polimerizado que comprende al menos uno de un aceite espesado por calentamiento, un aceite soplado, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado o un aceite soplado hidrogenado.

- 5 El aceite espesado por calentamiento, el aceite soplado, el aceite copolimérico (no según la invención), el aceite espesado por calentamiento hidrogenado, el aceite de soplado hidrogenado o el aceite copolimérico hidrogenado (no según la invención) (denominados en conjunto "aceites poliméricos") se someten a halogenación para formar un aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite copolimérico halogenado (no según la invención), un aceite espesado por calentamiento hidrogenado halogenado, un aceite soplado hidrogenado halogenado o un aceite copolimérico hidrogenado halogenado (no según la invención), respectivamente (denominados en conjunto "aceites poliméricos halogenados"). El aceite polimérico halogenado sirve como macroiniciador y multibloque B en la polimerización por radicales por transferencia de átomos posterior, lo que elimina la necesidad de añadir una molécula discreta de iniciador.
- 10
- 15 El copolímero multibloque puede ser un copolímero lineal o ramificado, y puede contener dos o más bloques. Las arquitecturas de copolímero a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a $(PA-PB)_n$, $(PA-PB)_n-PA$, $PB-(PA-PB)_n$ y $(PA_n-PB)_n$, en las que n y n' son mayores de 0. Por ejemplo, n oscila entre 2 y 50 o entre 2 y 10, y n' oscila entre 0,01 y 200.
- 20 El bloque PA se elabora polimerizando uno o más monómeros polimerizables por radicales, y tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 kDa, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 kDa. El bloque PA puede comprender unidades de repetición de monómero A. Por ejemplo, el bloque PA puede ser un monómero A de cadena lineal o ramificada polimerizada o radicales del mismo. El bloque PB comprende uno o más aceites poliméricos y tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 2 kDa a aproximadamente 500 kDa, o aproximadamente 6 a aproximadamente 100 kDa. El bloque PB puede comprender unidades de repetición de aceite polimérico. Por ejemplo, el bloque PB de aceite polimérico puede ser un aceite polimérico de cadena lineal o ramificada polimerizado o un aceite polimérico hidrogenado, o radicales de los mismos. 1 Da = 1 g/mol.
- 25
- 30 Los copolímeros multibloque PA-PB contienen normalmente de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 95% en peso del bloque A polimerizado y de aproximadamente el 95% en peso a aproximadamente el 5% en peso de multibloque B de aceite polimérico derivado de una fuente renovable polimerizado. Lo que se entiende por multibloque es un componente B que puede tener más de un sitio de iniciación de la polimerización para la adición de un bloque PA, lo que da como resultado uno o más bloques PA por bloque PB.
- 35
- El bloque PA del copolímero de bloque puede considerarse como un bloque "duro" y tiene propiedades características de las sustancias termoplásticas, ya que tiene la estabilidad necesaria para el procesamiento a temperaturas elevadas y aún posee una buena resistencia por debajo de la temperatura a la que se ablanda. El bloque PA se polimeriza a partir de uno o más monómeros polimerizables por radicales, que pueden incluir una variedad de monómeros tales como monómero de vinilo, acrílico, de diolefina, de nitrilo, de dinitrilo o de acrilonitrilo. Los monómeros de vinilo aromáticos son ejemplos de monómeros de vinilo que pueden usarse en el copolímero de bloque, e incluyen cualquier vinilo aromático que tenga opcionalmente uno o más sustituyentes en el resto aromático. El resto aromático puede ser mono o policíclico. Los monómeros a modo de ejemplo para el bloque PA incluyen estireno, *a*-metilestireno, *t*-butilestireno, vinilxileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, divinilbenceno, adiponitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, y mezclas de los mismos. Además, pueden usarse dos o más monómeros diferentes juntos en la formación del bloque PA. Un monómero A polimerizable por radicales típico usado en el presente documento es estireno, y el bloque PA resultante es un homopolímero de estireno.
- 40
- 45
- 50 El bloque PB del copolímero de bloque puede considerarse como un bloque "blando" y tiene propiedades elastoméricas que le permiten absorber y disipar un esfuerzo aplicado y luego recuperar su forma. El bloque PB comprende uno o más aceites y grasas poliméricos derivados de una fuente renovable que contienen uno o más triglicéridos. Los aceites y grasas poliméricos derivados de una fuente renovable usados en el copolímero de bloque pueden ser cualquier aceite vegetal que sea polimerizable por radicales, en particular aquellos que contienen uno o más tipos de triglicéridos, en particular aceites secante.
- 55

Los procedimientos de la presente divulgación para elaborar macroiniciadores polimerizables por radicales y para elaborar copolímeros de bloque a partir de los mismos comienzan con aceites polimerizados.

- 60 La linaza (semillas de lino), la colza, el cártamo, la soja, el bogol, la oiticica, el ricino, los organismos marinos, las células individuales y las algas son ejemplos de las fuentes de monómeros de triglicéridos deseables usadas como materiales de partida para la formación de aceites polimerizados. Cualquier grasa o aceite derivados de una fuente renovable puede incorporarse a los materiales de partida de monómeros de triglicéridos, añadirse a los aceites poliméricos o añadirse a los macroiniciadores de la presente invención. Se prefieren los aceites secantes. Los monómeros de aceite derivado de una fuente renovable comprenden derivados de triglicéridos de aceite comunes. Lo que se entiende por monómero de aceite vegetal es una molécula de triglicérido única. "Triglicérido", tal como se
- 65

define en el presente documento, puede referirse a cualquier triglicérido no modificado que exista de manera natural en aceites y grasas derivados de una fuente renovable, incluyendo aceite vegetal, aceite microbiano o grasa animal, así como cualquier derivado de triglicéridos no modificados. Un triglicérido no modificado puede incluir cualquier éster derivado de glicerol con tres ácidos grasos similares o diferentes.

5 Tal como se mencionó anteriormente, los triglicéridos son monómeros discretos que comprenden tres cadenas de ácidos grasos esterificadas a una estructura principal de glicerol. Los monómeros de aceite derivado de una fuente renovable disponibles comercialmente típicos incluyen aceites de linaza (semillas de lino), colza, cártamo, soja, oiticica, ricino, organismos marinos, células individuales y algas; estos pueden ser ricos en dobles enlaces. Otros monómeros de aceite derivado de una fuente renovable incluyen grasa animal, sebo de vacuno, sebo de Borneo, 10 grasa butirométrica, aceite de camelina, aceite de eulacón, aceite de canola, aceite de ricino, manteca de cacao, sustitutos de manteca de cacao, aceite de coco, aceite de hígado de bacalao, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de sésamo bastardo, aceite de linaza, grasa flotante de instalaciones de tratamiento de aguas residuales, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de arenque, grasa de basia, aceite de 15 tártago, manteca de kokum, lanolina, manteca, aceite de linaza, aceite de semilla de mango, aceites de origen marino, aceite de espuma de pradera blanca, aceite de sábalo atlántico, grasa láctea, grasa de ilipé, aceite de mostaza, sebo de oveja, aceite de pata de vacuno, aceite de oliva, aceite de reloj anaranjado, aceite de palma, aceite de palmiste, oleína de palmiste, estearina de palmiste, oleína de palma, estearina de palma, aceite de cacahuete, manteca de phulwara, manteca de cerdo, aceite de rábano, aceite del Níger, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, grasa de sal, aceite de salicor, aceite de sardina, aceite de sasanqua, aceite de 20 sésamo, grasa de karité, manteca de karité, aceite de soja, aceite de semilla de girasol, aceite de bogol, sebo, aceite de chufa, aceite de camelia, aceite de tung, triacilgliceroles, trioleína, aceite de cocina usado, aceite vegetal, aceite de nuez, aceite de ballena, grasa blanca, grasa amarilla, y mezclas de cualquiera de los mismos.

25 Los triglicéridos conjugados se definen como triglicéridos que contienen uno o más ácidos grasos conjugados (ácidos grasos que contienen al menos un par de dobles enlaces conjugados). Los ácidos grasos conjugados a modo de ejemplo son ácidos linoleicos conjugados, tales como ácido ruménico (ácido 9-cis,11-trans-octadecadienoico); ácido 10-trans,12-trans-octadecadienoico; ácido 10-trans,12-cis-octadecadienoico; ácido linoléico conjugado, tal como ácido alfa-eleosteárico (ácido 9-cis,11-trans,13-trans-octadecatrienoico); ácido beta- 30 eleosteárico (ácido 9-trans,11-trans,13-trans-octadecatrienoico); ácido rumenólico (ácido 9-cis,11-trans,15-cis-octadecatrienoico); ácido punícico (ácido 9-cis,11-trans,13-cis-octadecatrienoico); ácido catálpico (ácido 9-trans,11-trans,13-cis-octadecatrienoico); ácido alfa-caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-cis-octadecatrienoico); ácido beta-caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-trans-octadecatrienoico); ácido jacárico (ácido 8-cis,10-trans,12-cis-octadecatrienoico); ácidos tetraenoicos, tales como ácido alfa-parinárico (ácido 9-trans,11-cis,13-cis,15-trans-octadecatetraenoico); ácido beta-parinárico (ácido 9-trans,11-trans,13-trans,15-trans-octadecatetraenoico); ácido 2- 35 trans,4-trans,6-trans,11-cis-octadecatetraenoico de bacterias *Rhizobium*; ácidos pentaenoicos, tales como ácidos bosseopentaenoicos (ácido 5-cis,8-cis,10-trans,12-trans,14-cis-pentaenoico); ácido hexapentaenoico, tal como ácido 4-cis,7-cis,9-trans,13-cis,16-cis,19-cis-docosaheptaenoico de algas marinas. Los derivados de triglicérido pueden incluir cualquier monómero de triglicérido que contenga sistemas conjugados (es decir, un sistema de orbitales p conectados con electrones deslocalizados en triglicéridos). Un monómero de triglicérido conjugado puede contener un único sitio conjugado por monómero de triglicérido. Alternativamente, dos o las tres cadenas de ácidos grasos del monómero de triglicérido pueden contener uno o más sitios conjugados.

45 La naturaleza multifuncional de los aceites altamente insaturados (aceites secantes) permite la reticulación de monómeros de triglicéridos, lo que conduce a la formación de aceites poliméricos termoestables reticulados de manera irreversible, tales como aceite espesado por calentamiento, aceite soplado o aceite copolimérico. El aceite de soja, por ejemplo, está compuesto por el 86% de moléculas de ácidos grasos mono y poliinsaturados que contienen los dobles enlaces requeridos para la química de polimerización convencional para producir macromoléculas de aceite polimerizadas.

50 Los ejemplos de aceites poliméricos preparados a partir de aceites poliinsaturados derivados de una fuente renovable incluyen aceite polimerizado por calentamiento (espesado por calentamiento) (también conocido como aceite cocido), aceite soplado y aceite copolimérico (no según la invención) (Fox, F., Oils for Organic Coatings, en Federation Series on Coatings Technology, unidad tres, Federación de Sociedades para Tecnología de pinturas, Filadelfia, PA, 1965). Estos aceites poliméricos están ampliamente disponibles como productos de comercio.

60 En los procedimientos de conversión de monómeros de triglicéridos en aceites soplados, aceites espesados por calentamiento o aceites copoliméricos (no según la invención), se forman enlaces intermoleculares entre los monómeros de triglicéridos derivados de una fuente renovable. Los productos resultantes a menudo tienen una viscosidad mayor que la de los monómeros de triglicéridos iniciales y no son comestibles. En la formación de aceites poliméricos, los triglicéridos forman dímeros, trímeros y oligómeros, aumentando el enmarañamiento (Paschke, R. F. y Wheeler, D. H., Inter- and Intramolecular Polymerization in Heat-Bodied Linseed Oil, J. Amer. Oil Chem. Soc. 31, págs. 208-211, 1954). Además, se forman enlaces intramoleculares entre los ácidos grasos dentro de los monómeros de triglicéridos, lo que aumenta la reticulación de los aceites poliméricos con un aumento resultante en 65 el peso molecular de enmarañamiento crítico.

En el espesamiento por calentamiento, dependiendo del aceite usado, los monómeros de triglicéridos se calientan y se mantienen a alta temperatura (un intervalo a modo de ejemplo es entre aproximadamente 288°C y aproximadamente 316°C) para catalizar la polimerización. La incubación con calor continúa hasta que se obtiene un producto con la viscosidad deseada. Los tiempos de reacción más largos producen productos de mayor viscosidad debido a niveles aumentados de reticulación, a menudo mediante la formación de anillos de seis miembros que contienen un doble enlace; a menudo los anillos son intermoleculares y unen dos moléculas de monómeros de triglicéridos en un dímero. (Heat bodying of Drying Oils, J. Amer. Oil 27 (11) 468-472, 1950). La viscosidad de los aceites espesados por calentamiento se describe usando una escala con valores que oscilan entre P y Z₉. Durante la reacción de espesamiento por calentamiento (polimerización por calentamiento), los monómeros de triacilglicerol insaturados reaccionan para formar polímeros, tales como dímeros y trímeros. A medida que tiene lugar la polimerización, el índice de yodo del aceite disminuye debido a la formación de nuevos enlaces carbono-carbono entre las unidades de triacilglicerol en sitios ocupados por dobles enlaces en los triacilglicerol originales. Se forman enlaces tanto intermoleculares como intramoleculares. Los enlaces de éster entre glicerol y ácidos grasos en los monómeros de triglicéridos permanecen en gran parte intactos. Se han resumido los cambios significativos experimentados por el aceite de linaza a medida que se transforma mediante el espesamiento por calentamiento de monómeros de triglicéridos para dar un aceite polimérico ("Linseed oil. Changes in physical and chemical properties during heat-bodying, "Caldwell y Mattiello, Ind. Eng. Chem. 24 (2) 158-162 1932). Los aceites espesados por calentamiento no son comestibles y se usan en recubrimientos tales como esmalte de secado rápido, barniz de oleorresina, imprimaciones, lacas, subcapas, pinturas planas, masillas, selladores, pastas para juntas, tintas de impresión, conservantes de madera, inhibidores de óxido y aceites para machos. OKO M25™, OKO M37™, Alinco Y™ y Alinco Z2/Z3™ son ejemplos de aceites espesados por calentamiento disponibles de Archer Daniels Midland Company, Decatur IL, EE.UU.

Otro método para polimerizar monómeros de triglicéridos es burbujeando aire a través del aceite mientras se calienta, generalmente con catalizadores (denominados "catalizadores desecadores"), tales como jabones metálicos, ácidos grasos o sales de plomo, manganeso y cobalto, para formar "aceites sopladados" con una amplia variedad de aplicaciones industriales. El aceite se polimeriza y se oxida parcialmente, y se forman grupos hidroxilo libres. Por ejemplo, los aceites sopladados se preparan mediante polimerización y oxidación parcial burbujeando aire a través de un monómero de triglicéridos mientras se calientan a temperaturas de aproximadamente 110°C. (Patente estadounidense n.º 7.842.746 de Bloom y Holzgraefe, emitida el 30 de noviembre de 2010: "Hydrogenated and Partially Hydrogenated Heat-Bodied Oils and Uses Thereof; "Fox, F., Federation Series on Coatings Technology, unidad tres (1965) páginas 25-26). Los aceites de triacilglicerol sopladados tienen enlaces carbono-carbono y éter entre las unidades de triacilglicerol. (Teng, G. *et al.*, Surface Coatings International, parte B: Coatings Transactions 86 (B3): 221-229 (2003), Resumen). Los cambios que tienen lugar cuando los monómeros de triglicéridos se convierten en aceites poliméricos mediante soplado se han resumido de la siguiente manera: "... cuando el aceite de linaza se soplaron con aire a temperaturas que oscilaban entre 100 y 200° y las muestras se analizaron a intervalos, los siguientes hechos fueron evidentes. La viscosidad, el número de saponificación, la densidad, el índice de acidez, el índice de hidroxilo y la tolerancia al etanol aumentaron al aumentar el tiempo y la temperatura y, además, el grado de maduración y el tiempo de secado disminuyeron ... (189) (Wexler, H. Polymerization of Drying Oils, Chemical Reviews 64 (6) 591-611, 1964 citando "Uber geblasene Leinöle, Wilaborn y Morgner, Fette, Siefen, Anstrichmittel 57 178181 (1955)). Los aceites sopladados no comestibles se han usado tradicionalmente en aplicaciones tales como grasas de relleno para cuero y aplicaciones en embadurnado de charol, litografía, tinta, plastificantes, resinas alquídicas, recubrimientos, barnices, calafateo, plastes, masillas, inhibidores de óxido, defloculantes de cerámica y para lubricantes en los que los aceites de monómeros de triglicéridos tradicionales serían menos adecuados. Blown Soya J-L™ es un aceite de soja soplado comercializado por Werner G. Smith Company, Cleveland, OH, EE.UU.

Otro método para polimerizar monómeros de triglicéridos es mediante el procesamiento térmico de un aceite natural insaturado con al menos un comonomero reactivo, tal como estireno, viniltolueno, anhídrido maleico o dicitropentadieno, para formar "aceites copoliméricos" (Copolymerization, J. Amer. Oil Chem. Soc. 27 (11) 481-491 1950). Una mezcla de monómeros de triglicéridos y comonomero reactivo se calienta, por ejemplo, hasta 75-135°C, y puede continuar durante 20-50 horas. Las temperaturas más altas pueden conducir a la formación de gel Estados Unidos (patente estadounidense US2382213, emitida el 14 de agosto de 1945). Puede hacerse pasar aire u oxígeno a través del aceite durante el procedimiento. Los aceites copoliméricos basados en fuentes renovables tales como los aceites maleinizados y de dicitropentadieno se caracterizan por un tiempo de secado rápido y resistencia al agua. La mezcla de tales aceites copoliméricos con monómero de aceite renovable o monómeros de aceite modificado produce mezclas de aceite que también poseen propiedades características y proporciona más diversidad de propiedades químicas. Toplin X-Z™ es un aceite copolimérico disponible de Archer Daniels Midland Company, Decatur IL, EE.UU.

Ni el método al que se hace referencia en el presente documento para formar aceites copoliméricos, ni los aceites copoliméricos en sí mismos son parte de la invención tal como se reivindica.

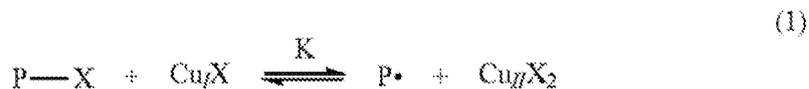
Cada uno de los aceites poliméricos, las combinaciones de aceites poliméricos con aceites monoméricos y los macroiniciadores pueden estar parcial o totalmente hidrogenados para reducir el número de dobles enlaces en los aceites. El término "hidrogenado" abarca grados variables de hidrogenación parcial y total. Llevar a cabo una hidrogenación parcial permite que los aceites retengan algunos dobles enlaces para proporcionar sitios útiles para la

derivatización. Las propiedades de los polímeros elaborados a partir de aceites espesados por calentamiento parcialmente hidrogenados, aceite soplado y/o aceites copoliméricos (no según la invención) pueden seleccionarse o ajustarse controlando el grado de hidrogenación de los aceites. Es necesaria una cuidadosa selección de los catalizadores y las condiciones cuando se hidrogenan los macroiniciadores para evitar el desplazamiento del componente de halógeno del macroiniciador. Se proporciona una descripción de los métodos adecuados para la hidrogenación de aceites y grasas derivados de una fuente renovable en la divulgación de la patente estadounidense n.º 7.842.746 citada previamente. Normalmente, el índice de yodo ("IV") se usa para cuantificar los dobles enlaces en una composición. El IV del monómero de triglicéridos de aceite de linaza oscila entre aproximadamente 135 y aproximadamente 175; el IV de un aceite polimérico de linaza (aceite de linaza espesado por calentamiento), por ejemplo, oscila entre aproximadamente 115-150. Aunque las características físicas de la composición pueden determinarse empíricamente, los índices de yodo del/de los aceite(s) puede(n) usarse para cuantificar dobles enlaces para cualquier realización dada de la presente divulgación. Cuando se hidrogena un monómero de triglicéridos, un aceite polimérico, una combinación de aceite polimérico con aceite monomérico o un macroiniciador, el IV de la composición disminuye. Los aceites poliméricos o las combinaciones de aceites poliméricos con aceites monoméricos pueden hidrogenarse antes de la halogenación para proporcionar una variedad de propiedades físicas en los copolímeros de bloque elaborados a partir de los mismos. Los valores de IV de los macroiniciadores reivindicados en el presente documento pueden situarse por debajo de aproximadamente 110, en otra realización por debajo de aproximadamente 70, y en otra realización por debajo de aproximadamente 30.

Los monómeros de triglicéridos derivados de una fuente renovable pueden someterse a determinadas reacciones mientras se mantenga su estructura de triglicéridos. Por ejemplo, la hidrogenación se lleva a cabo comúnmente y elimina dobles enlaces. Los aceites poliméricos o los macroiniciadores de aceites poliméricos halogenados pueden mezclarse con grasas y aceites derivados de una fuente renovable no modificados o modificados. Además, puede llevarse a cabo la epoxidación para unir heteroátomos de oxígeno a uno o más sitios de insaturación de una o más cadenas de ácidos grasos (ácidos grasos) de monómeros de aceite. La mezcla de tales monómeros de triglicéridos no modificados o modificados con aceites polimerizados o macroiniciadores de aceites polimerizados halogenados produce mezclas de aceites que poseen propiedades características y proporcionan más diversidad de propiedades químicas.

La polimerización por radicales del monómero A y B para formar un copolímero de bloque termoplástico puede realizarse a través de la polimerización por radicales libres vivos que implica la polimerización viva/controlada con radicales libres como el extremo activo de la cadena polimérica (Moad *et al.*, "The Chemistry of Radical Polymerization-Second Totally Revised Edition", Elsevier Science Ltd. (2006)). Esta forma de polimerización es una forma de polimerización de adición en la que se ha eliminado la capacidad de terminación de una cadena polimérica en crecimiento. La tasa de iniciación de la cadena es, por tanto, mucho mayor que la tasa de propagación de la cadena. El resultado es que las cadenas poliméricas crecen a una velocidad más constante que la que se observa en la polimerización en cadena tradicional y sus longitudes siguen siendo muy similares. Una forma de polimerización por radicales libres vivos es la polimerización por radicales por transferencia de átomos.

La polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) es un proceso redox reversible catalizado que logra una polimerización controlada a través de una fácil transferencia de radicales lábiles (por ejemplo, radicales de haluro) entre cadenas poliméricas en crecimiento y un catalizador (Davis *et al.*, "Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers", *Macromolecules* 33:4039-4047 (2000); Matyjaszewski *et al.*, "Atom Transfer Radical Polymerization," *Chemical Reviews* 101: 2921-2990 (2001)). En la ATRP convencional, las reacciones de transferencia y terminación de la cadena se eliminan esencialmente manteniendo pequeña la concentración de radicales libres. Brevemente, el mecanismo por el cual opera la ATRP puede resumirse como:



En la ecuación (1), el radical lábil X puede ser un halógeno (por ejemplo, Br, Cl) unido al extremo de un polímero P. El catalizador, CuBr sustrae reversiblemente este halógeno, formando un radical libre polimérico (P•). El equilibrio alcanzado entre los polímeros inertes y los radicales libres poliméricos activos favorece fuertemente el lado izquierdo ($K \ll 10^{-8}$). La ecuación (2) es la reacción de propagación por radicales libres convencional entre un polímero de longitud i y un monómero M. La pequeña concentración de radicales libres asegurada por la ecuación (1) prácticamente elimina las reacciones de terminación, y la funcionalidad de halógeno se mantiene en los polímeros producidos, lo que permite la producción de copolímeros multibloque a partir de casi cualquier monómero susceptible de polimerización por radicales libres convencional.

La reacción de polimerización ATRP comienza con la iniciación. La iniciación se logra convencionalmente mediante la adición de un agente que puede descomponerse para formar radicales libres; el fragmento de radicales libres descompuesto del iniciador ataca a un monómero produciendo un radical libre de monómero, y finalmente produce un producto intermedio que puede propagar la polimerización. Estos agentes a menudo se denominan "iniciadores".

5 La iniciación se basa normalmente en la formación reversible de radicales en crecimiento en una reacción redox entre diversos compuestos de metales de transición y un iniciador. Los iniciadores adecuados dependen en gran medida de los detalles de la polimerización, incluyendo los tipos de monómeros que se usan, el tipo de sistema de catalizador, el sistema de disolvente y las condiciones de reacción. Los haluros orgánicos simples se usan normalmente como iniciadores de transferencia de átomos de halógeno modelo. La presente invención evita la
10 necesidad de añadir un iniciador independiente.

Para la polimerización de bloques de aceites poliméricos de grasas o aceites derivados de una fuente renovable, tiene lugar la autoiniciación debido a la presencia del macroiniciador de aceite polimérico, y no se necesita un iniciador independiente. Además, para los bloques aromáticos de vinilo tales como estireno, la autoiniciación térmica
15 puede ocurrir sin la necesidad de iniciadores adicionales.

En la ATRP, se requiere la introducción de un sistema de catalizador en los medios de reacción para establecer el equilibrio entre los estados activos (radicales libres de polímero activo para el crecimiento del polímero) y los estados inactivos (el polímero inerte formado). El catalizador es normalmente un compuesto de metal de transición que puede participar en un ciclo redox con el iniciador y una cadena polimérica inactiva. El compuesto de metal de transición usado en la ATRP convencional es un haluro de metal de transición. Cualquier metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y la cadena polimérica inactiva, pero que no forme un enlace directo C-metal con la cadena polimérica, es adecuado en la presente invención. Los metales de transición a modo de ejemplo incluyen Cu^{1+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} , Ru^{5+} , Ru^{6+} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mo^0 , Mo^{1+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , W^{2+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Rh^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Re^{4+} , Co^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Zn^+ , Zn^{2+} , Au^+ , Au^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^0 , Pd^+ , Pd^{2+} , Pt^0 , Pt^+ , Pt^{2+} , Pt^{3+} , Pt^{4+} , Ir^0 , Ir^+ , Ir^{2+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} , Os^{2+} , Os^{3+} , Os^{4+} , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Nb^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{3+} , Ta^{4+} , Ta^{5+} , Ni^0 , Ni^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Nd^0 , Nd^+ , Nd^{2+} , Nd^{3+} , Ag^+ y Ag^{2+} . Un sistema de catalizador de metal de transición típico usado en el presente documento es un haluro de cobre (I). El ligando sirve para coordinarse con el compuesto de metal de transición de tal manera que no se formen enlaces directos entre el metal de transición y los radicales poliméricos en crecimiento, y el material de copolímero formado aislado. El ligando puede ser cualquier compuesto que contenga N, O, P o S que se coordine con el metal de transición para formar un enlace sigma, cualquier compuesto que contenga C que se coordine con el metal de transición para formar un enlace pi, o cualquier compuesto que contenga C que se coordine con el metal de transición para formar un enlace sigma C-metal de transición pero que no forme un enlace C-C con los monómeros en las condiciones de polimerización. Un ligando
30 típico usado en el presente documento es pentametildietilentriamina (PMDETA).
35

Se ha revisado el estado de la técnica de ATRP (Matyjaszewski *et al.*). Pueden encontrarse más detalles para la selección de iniciadores, sistemas de catalizadores/ligando para la reacción de ATRP en la patente estadounidense n.º 5.763.548 de Matyjaszewski *et al.* y la patente estadounidense n.º 6.538.091 de Matyjaszewski *et al.*
40

En la ATRP de estireno y macroiniciador de aceite polimérico para preparar elastómeros termoplásticos, la polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura de 120°C o menor. La temperatura óptima es la mínima a la que pueda producirse la polimerización en escalas de tiempo razonables, por ejemplo, 6-48 horas. En la ATRP de macroiniciadores de aceite polimérico para elaborar elastómeros, las ventajas de macroiniciadores de alto peso molecular y una baja temperatura de transición vítrea (T_g), y con la retención del halógeno terminal, permiten la posterior adición de un bloque de poliestireno. Por lo tanto, las altas temperaturas de reacción como en las polimerizaciones por radicales convencionales no son deseables en la ATRP de macroiniciadores de aceites poliméricos. Una temperatura de reacción típica para la ATRP de estireno y aceite macroiniciador de BO, HBO o CPO es de 140°C o menor.
45
50

De manera parentética, el bromuro de bencilo o el cloruro de bencilo pueden usarse como iniciadores en la ATRP de estireno y aceite polimérico. Puede usarse CuX (en donde $\text{X} = \text{Br}$ o Cl) como el sistema de catalizador y PMDETA puede usarse como ligando. Normalmente, una razón molar 1:1 de $\text{Cu}_i\text{X}:\text{PX}$ es suficiente para establecer el equilibrio entre los estados activo e inactivo de los polímeros resultantes. Puede usarse CuX_2 como
55 contracatalizador para reducir aún más la concentración de radicales libres poliméricos. Normalmente, son deseables una razón molar 0,1:1 de contracatalizador:catalizador y una razón molar 1:1 de ligando:(catalizador y contracatalizador) para garantizar la solvatación del catalizador. El peso molecular del polímero resultante se rige en parte a través de la razón, que puede variar entre 5:1 y 1000:1.

60 En la presente invención, el grado de halogenación de un aceite polimérico dicta el número de sitios de macroiniciador, el peso molecular de los copolímeros multibloque resultantes puede ajustarse ajustando el número de sitios de macroiniciación, el peso del monómero A y la duración de la reacción de polimerización.

Se selecciona un disolvente para la reacción de ATRP basándose en los requisitos de solubilidad mutua de poliestireno/macroiniciador de aceite polimérico y un punto de ebullición normal compatible con la temperatura de polimerización. El disolvente usado en la ATRP de estireno y macroiniciador de aceite polimérico puede ser tolueno,
65

- THF, cloroformo, ciclohexano, o una mezcla de los mismos. Un disolvente típico usado para la ATRP de estireno y macroiniciador de aceite polimérico es tolueno. La concentración de monómero y macroiniciador en las reacciones depende en parte de la solubilidad del monómero, del macroiniciador y de los productos poliméricos, así como de la temperatura de evaporación del disolvente. La concentración de monómeros y macroiniciadores disueltos en el disolvente en las reacciones de ATRP puede oscilar entre el 5% y el 100% (en peso de la suma de los monómeros y el macroiniciador). Normalmente, la suma de las concentraciones de monómero y macroiniciador en el disolvente es menor del 50% en peso para garantizar la solubilidad de los polímeros resultantes y, además, para evitar la gelificación prematura.
- La polimerización por radicales controlada, tal como ATRP, limita el número de sitios de iniciación, reduce drásticamente la tasa de las reacciones de transferencia y de terminación de la cadena, y también introduce la capacidad de producir arquitecturas de cadena personalizadas, tales como copolímeros de bloque (BCP). Una ventaja de aplicar ATRP a la polimerización de un macroiniciador de aceite polimérico derivado de una fuente renovable polimerizable por radicales que contiene uno o más aceites poliméricos es que se dificulta la iniciación de nuevas ramificaciones de cadena a partir de otras cadenas en crecimiento. Sin embargo, todavía es posible la ramificación de la cadena que finalmente conduce a la gelificación, y continuará rápidamente si la tasa de polimerización o la concentración de polímero se vuelve demasiado grande. Cuando las reactividades de una cadena de propagación hacia todos los sitios funcionales tanto en monómeros libres como en unidades de repetición que ya están incorporadas en una cadena son idénticas, la expectativa general es que el punto de gel se alcanzará con una conversión extremadamente baja, de modo que, antes de la gelificación, el polímero de macroiniciador de aceite polimérico derivado de una fuente renovable polimerizable por radicales que contiene uno o más aceites poliméricos aún no ha alcanzado un grado de polimerización suficiente para desarrollar propiedades mecánicas útiles. Esta expectativa general está respaldada por las últimas dos décadas de informes de termoestables a partir de aceites vegetales producidos mediante polimerización catiónica y por radicales libres convencionales.
- En la ATRP convencional, se requiere la introducción de Cu_nX en los medios de reacción para establecer el equilibrio entre los estados activo e inactivo. Normalmente, una razón molar 1:1 de $Cu_{II}X:PX$ es suficiente para establecer este equilibrio (Matyjaszewski *et al.*, 2001). En algunos sistemas convencionales, el equilibrio se sitúa demasiado a la derecha y la polimerización no se controla a menos que se introduzca el contracatalizador, $Cu_{II}X_2$, para controlar el equilibrio, que es independiente de la temperatura de reacción (Behling *et al.*, "Influence of Graft Density on Kinetics of Surface-Initiated ATRP of Polystyrene from Montmorillonite", *Macromolecules* 42: 1867-1872 (2009); Behling *et al.*, "Hierarchically Ordered Montmorillonite Block Copolymer Brushes", *Macromolecules*, 43(5): 2111-2114 (2010)).
- La presente invención abarca el descubrimiento de que pueden sintetizarse aceites poliméricos halogenados, y que son útiles como macroiniciadores en la ATRP. En la presente invención, los aceites poliméricos o los aceites poliméricos hidrogenados se halogenan para formar macroiniciadores de aceite polimérico que tienen un iniciador de polimerización de halógeno incorporado en el monómero B. El halógeno sirve como sitio de iniciación para la polimerización para elaborar copolímeros de bloque. La razón de monómero de estireno con respecto a sitios de macroiniciador en el aceite polimérico determina el peso molecular del bloque de poliestireno y puede ajustarse para controlar las propiedades de los copolímeros de bloque elaborados a partir de los mismos.
- Los aceites poliméricos o los aceites poliméricos hidrogenados elaborados a partir de aceites renovables pueden halogenarse directamente. Cuando un aceite polimérico o un aceite polimérico hidrogenado se halogena, el halógeno unido al aceite polimérico sirve como sitio de iniciación para la copolimerización de multibloques. Las realizaciones de macroiniciador adecuadas incluyen un aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado halogenado y un aceite soplado hidrogenado halogenado. La razón de aceite polimérico con respecto a sitios de iniciador de halógeno determina el número de puntos de iniciación para la formación de bloques de poliestireno.
- Las cantidades de sitios de iniciador en los macroiniciadores de la presente invención pueden controlarse para ajustar las propiedades de los copolímeros multibloque elaborados a partir de los macroiniciadores. Los macroiniciadores que tienen un mayor número de sitios de iniciación de halógeno por aceite polimérico pueden producir polímeros duros y vítreos útiles como modificadores de impacto. Los macroiniciadores que tienen un número menor de sitios de iniciación de halógeno por aceite polimérico pueden producir materiales termoplásticos sólidos de tipo gomoso, con o sin pegajosidad, y pueden ser termoestables en las condiciones adecuadas. Para lograr un copolímero multibloque con propiedades similares al caucho, el número de sitios de macroiniciación en el bloque B de macroiniciador puede ser menor, o el aceite polimérico puede estar presente como la fase mayoritaria. Al usar aceite polimérico halogenado como más de la mitad de la masa, el alto peso molecular de enmarañamiento crítico resultante proporciona un copolímero de bloque a base de poliestireno con las propiedades deseadas.
- La formación del macroiniciador mediante halogenación puede tener lugar en cualquiera de al menos tres grupos funcionales en el aceite polimérico. En una primera realización, los dobles enlaces de ácidos grasos que quedan después de la formación del polímero se halogenan para formar un macroiniciador. En una segunda realización, el macroiniciador se forma mediante halogenación de grupos hidroxilo presentes en el aceite polimérico. En una tercera realización, pueden halogenarse los carbonos alfa de restos de ácidos grasos en aceites poliméricos.

Una medida del peso molecular de un polímero es “Mn”, que es el peso total de todas las moléculas de polímero en una muestra, dividido entre el número total de moléculas de polímero en la muestra.

5 En un elastómero de SBS típico, la composición de estireno es de aproximadamente el 10-30% en peso, de modo que se forman dominios de estireno esféricos o cilíndricos en una matriz de butadieno. Cuando la temperatura es inferior a la temperatura de transición vítrea del poliestireno ($T_g = 100^\circ\text{C}$), la matriz de polibutadieno es líquida ($T_g < -90^\circ\text{C}$), pero está unido entre las esferas de poliestireno vítreo, que sirven como reticulaciones físicas. Cuando la temperatura está por encima de la temperatura de transición vítrea del poliestireno, todo el sistema de elastómero está fundido y puede procesarse fácilmente. Se ha informado que el poli(aceite de soja) reticulado tiene valores de T_g tan bajos como -56°C (Yang *et al.*, “Conjugation of Soybean Oil and Its Free-Radical Copolymerization with Acrylonitrile”, *Journal of Polymers and the Environment* 1-7 (2010)).

15 Otro aspecto de la presente divulgación se refiere a un método para preparar un copolímero de bloque termoplástico. El método comprende proporcionar un monómero polimerizable por radicales, representado por A, o un bloque de polímero PA que comprende una o más unidades de monómero A. También se proporciona un componente B polimerizable por radicales derivado de un macroiniciador de aceite polimérico de grasa o aceite derivados de una fuente renovable. El monómero A o el bloque de polímero PA se polimeriza por radicales con el componente B, en presencia del macroiniciador de aceite o grasa poliméricos derivados de una fuente renovable y un sistema de catalizador de metal de transición para formar el copolímero de bloque termoplástico.

20 Después de la polimerización por radicales, el copolímero de bloque a base de grasa o aceite derivados de una fuente renovable polimerizados o puede hidrogenarse adicionalmente de manera catalítica para saturar parcial o totalmente el bloque de aceite polimérico derivado de una fuente renovable. Este procedimiento elimina la insaturación reactiva del componente gomoso, lo que proporciona una resistencia mejorada a la degradación oxidativa, una capacidad de reticulación reducida y una mayor resistencia al ataque químico. Si se lleva a cabo en condiciones seleccionadas, la hidrogenación puede retirar cualquier halógeno libre restante del macroiniciador, fomentando una mayor resistencia al ataque químico.

30 Los procedimientos a modo de ejemplo para sintetizar poli(aceite espesado por calentamiento) (PHBO), poli(aceite soplado, PBO) y poli(aceite copolimérico, PCPO) (no según la invención), mediante ATRP con un macroiniciador de aceite polimérico se presentan en los ejemplos a continuación.

35 El grado de polimerización de multibloques B de aceite polimérico puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel. La cinética de polimerización puede evaluarse posteriormente, y los parámetros pueden ajustarse de manera fina de manera que los bloques B derivados de compuestos de aceite polimérico puedan producirse de manera reproducible con una mínima polidispersidad y de peso molecular seleccionado como objetivo. Entre paréntesis, la razón de la masa molecular promedio en peso con respecto a la masa molecular promedio en número se denomina índice de polidispersidad, PDI, y es una medida de la homogeneidad de un polímero. En polímeros monodispersos, el valor de PDI es uno. Los polímeros polidispersos tienen un amplio intervalo de pesos moleculares, de modo que el valor de PDI es mayor de uno. Normalmente, se usa calorimetría diferencial de barrido para evaluar las temperaturas transición vítrea (T_g) de los polímeros.

45 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un polímero termoplástico que comprende una o más unidades de un monómero de aceite o grasa poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizables por radicales que contiene uno o más triglicéridos. Todas las realizaciones anteriores descritas para el bloque PB, tales como composiciones, estructuras, propiedades físicas y químicas (por ejemplo, peso molecular, temperatura de transición vítrea, etc.) son igualmente adecuadas para los polímeros termoplásticos a base de aceites o grasas poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizables.

50 Otro aspecto de la presente divulgación se refiere a un método de preparación de un polímero o bloque de polímero termoplástico. El método comprende proporcionar un macroiniciador de aceite o grasa polimérico derivado de una fuente renovable polimerizable por radicales que contiene uno o más triglicéridos. Este macroiniciador de aceite o grasa polimérico derivado de una fuente renovable se somete luego a polimerización por radicales, en presencia de un metal de transición formando el sistema de catalizador con el macroiniciador para formar el polímero o bloque de polímero termoplástico. Este polímero termoplástico puede usarse por sí mismo como elastómero termoplástico. Alternativamente, este polímero termoplástico puede usarse como bloque de polímero, y puede someterse adicionalmente a polimerización con otros monómeros para formar un copolímero de bloque termoplástico a base de aceites o grasas poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizado. Todas las realizaciones anteriores descritas para los métodos de preparación del bloque PB, incluyendo etapas de reacción y condiciones de reacción (por ejemplo, reactivos de reacción, sistemas de catalizador, macroiniciadores, temperaturas, disolventes, iniciación y terminación de la reacción, etc.) también son adecuadas para producir los polímeros termoplásticos a base de aceites o grasas poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizables.

65 Otros aspectos de la presente invención se refieren al uso de los copolímeros multibloque a base de aceites o grasas poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizados en una variedad de aplicaciones. Tal como se ejemplifica a continuación, los procedimientos de la presente divulgación pueden controlarse para producir polímeros

vítreos duros, elastómeros termoestables (caucho desmenuzado) o elastómeros de tipo pegajoso, si se desea. Las aplicaciones a modo de ejemplo de los copolímeros de bloque de la presente invención incluyen su uso: como cauchos o elastómeros; como termoplásticos de ingeniería endurecidos; como modificadores de asfalto; como modificadores de resina; como resinas de ingeniería; como modificadores de cuero y cemento; en calzado, tal como en tacones de caucho, suelas de caucho; en automóviles, tales como en neumáticos, tubos flexibles, cintas de transmisión, cintas transportadoras, rodillos de impresión, escurridores de caucho, alfombrillas de automóviles, guardabarros para camiones, revestimientos para molinos de bolas y burletes; como adhesivos, tales como adhesivos sensibles a la presión; en equipo aeroespacial; como mejoradores del índice de viscosidad; como detergentes; como agentes de diagnóstico y, por tanto, soportes; como dispersantes; como emulsionantes; como lubricantes y/o tensioactivos; como aditivos para papel y agentes de recubrimiento; y en envasado, tal como materiales de envasado de alimentos y bebidas.

Los usos para caucho desmenuzado incluyen pavimento y alfombras de caucho, construcción y reparación de carreteras, áreas recreativas, parachoques, alfombrillas y revestimientos de automóviles, superficies atléticas artificiales, capas intercaladas de membranas que absorben la tensión, capas de fricción de grado abierto, sellado de superficies colocado por una pavimentadora, mezclas de granulometría discontinua, asfalto con matriz de piedra, y asfalto modificado con caucho desmenuzado (CRMA). El CRMA, cuando se añade a asfalto, puede otorgar resistencia mejorada a la oxidación, formación de surcos, deshilachado, deslaminación y agrietamiento.

En otro aspecto, se proporciona una composición que comprende un macroiniciador de polimerización, en la que el macroiniciador de polimerización comprende al menos un aceite polimérico halogenado seleccionado del grupo que consiste en aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado halogenado, un aceite soplado hidrogenado halogenado, y combinaciones de cualquiera de los mismos, en la que el aceite polimérico comprende al menos un aceite o una grasa derivados de una fuente renovable.

En otra realización, se proporciona un método para elaborar el macroiniciador de polimerización, en el que un aceite polimérico que tiene al menos un doble enlace está halogenado. La halogenación puede llevarse a cabo con el ácido de un halógeno para formar un macroiniciador de aceite polimérico halogenado. Los sitios halogenados en el aceite pueden funcionar como macroiniciadores en la polimerización posterior, ejemplificada por polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) con estireno.

En una realización alternativa, se proporciona un método para elaborar el macroiniciador de polimerización mediante halogenación de grupos hidroxilo libres de aceite polimerizado formado durante la polimerización de aceite (aceite de espesamiento por calentamiento, aceite de soplado) se lleva a cabo con un acilhalógeno halogenado, ejemplificado por bromoacetilcloro o bromoacetilbromo. Los grupos hidroxilo libres pueden formarse a partir de dobles enlaces en la cadena de acilo graso o en el resto glicerol de aceites mediante la hidrólisis de un enlace éster entre el glicerol y la cadena de acilo graso.

En aún otra realización, se proporciona un método para elaborar el macroiniciador de polimerización mediante halogenación en los carbonos alfa de los restos de ácido graso de los componentes.

En una realización adicional, el aceite polimérico se elabora a partir de una grasa o un aceite derivados de una fuente renovable seleccionados del grupo que consiste en aceite de algas, grasa animal, sebo de vacuno, sebo de Borneo, grasa butirométrica, aceite de camelina, aceite de eulacón, aceite de canola, aceite de ricino, manteca de cacao, sustitutos de manteca de cacao, aceite de coco, aceite de hígado de bacalao, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de sésamo bastardo, aceite de linaza, grasa flotante de instalaciones de tratamiento de aguas residuales, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de arenque, grasa de basia, aceite de tártago, manteca de kokum, lanolina, manteca, aceite de linaza, aceite de semilla de mango, aceites de origen marino, aceite de espuma de pradera blanca, aceite de sábalo atlántico, aceite microbiano, grasa láctea, grasa de ilipé, aceite de mostaza, sebo de oveja, aceite de pata de vacuno, aceite de oiticica, aceite de oliva, aceite de reloj anaranjado, aceite de palma, aceite de palmiste, oleína de palmiste, estearina de palmiste, oleína de palma, estearina de palma, aceite de cacahuete, manteca de phulwara, aceite de ganado de pelo, aceite vegetal, manteca de cerdo, aceite de rábano, aceite del Níger, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, grasa de sal, aceite de salicor, aceite de sardina, aceite de sasanqua, aceite de sésamo, grasa de karité, manteca de karité, aceite monocelular, aceite de soja, aceite de semilla de girasol, aceite de bogol, sebo, aceite de chufa, aceite de camelia, aceite de tung, triacilglicérols, trioleína, aceite de cocina usado, aceite vegetal, aceite de nuez, aceite de ballena, grasa blanca, grasa amarilla, y combinaciones de cualquiera de los mismos.

En otra realización, el aceite polimérico se prepara a partir de una grasa o un aceite derivados de una fuente renovable que contiene uno o más ácidos grasos conjugados seleccionados del grupo que consiste en ácidos linoleicos conjugados, ácido ruménico (ácido 9-cis,11-trans-octadecadienoico), ácido 10-trans,12-trans-octadecadienoico, ácido 10-trans,12-cis-octadecadienoico, ácido linoléico conjugado, ácido alfa-eleosteárico (ácido 9-cis,11-trans,13-trans-octadecatrienoico), ácido beta-eleosteárico (ácido 9-trans,11-trans,13-trans-octadecatrienoico), ácido rumenólico (ácido 9-cis,11-trans,15-cis-octadecatrienoico), ácido punícico (ácido 9-cis,11-trans,13-cis-octadecatrienoico), ácido catálpico (ácido 9-trans,11-trans,13-cis-octadecatrienoico), ácido alfa-

caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-cis-octadecatrienoico), ácido beta-caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-trans-octadecatrienoico), ácido jacárico (ácido 8-cis,10-trans,12-cis-octadecatrienoico), ácidos tetraenoicos, ácido alfa-parinárico (ácido 9-trans,11-cis,13-cis,15-trans-octadecatetraenoico), ácido beta-parinárico (ácido 9-trans,11-trans,13-trans,15-trans-octadecatetraenoico), ácido 2-trans,4-trans,6-trans,11-cis-octadecatetraenoico de bacterias *Rhizobium*, ácidos pentaenoicos, ácidos bosseopentaenoicos (ácido 5-cis,8-cis,10-trans,12-trans,14-cis-pentaenoico), ácido hexaenoico, ácido 4-cis,7-cis,9-trans,13-cis,16-cis,19-cis-docosaenoico de algas marinas, y combinaciones de cualquiera de los mismos.

En otra realización, se enseña un polímero elaborado a partir de un macroiniciador de polimerización que comprende aceites poliméricos derivados de una fuente renovable halogenados, en el que el macroiniciador comprende al menos uno de aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado halogenado, un aceite soplado hidrogenado halogenado, y combinaciones de cualquiera de los mismos. En una realización, el polímero comprende un polímero vítreo duro. En un aspecto, el polímero vítreo duro comprende un modificador de impacto. En un aspecto adicional, el modificador de impacto puede incorporarse en al menos uno de plástico moldeado, plástico extruido, acrilonitrilo-butadieno-estireno, productos de poli(haluro de vinilo), nailons, poliésteres, aleaciones de polipropileno, polietilenos clorados, policarbonatos, poliestirenos, acrílicos, y combinaciones de cualquiera de los mismos. En otra realización, el polímero comprende un polímero termoestable. En un aspecto adicional, el polímero termoestable es adecuado para su uso en una aplicación seleccionada del grupo que consiste en pavimento, alfombras de caucho, construcción de carreteras, reparación de carreteras, áreas recreativas, parachoques de automóviles, alfombrillas de automóviles, revestimientos de automóviles, neumáticos, tubos flexibles, cintas de transmisión, cintas transportadoras, superficies atléticas artificiales, capas intercaladas de membranas que absorben la tensión, capas de fricción de grado abierto, sellado de superficies colocado por una pavimentadora, mezclas de granulometría discontinua, asfalto con matriz de piedra, asfalto modificado con caucho desmenuzado, termoplásticos de ingeniería endurecidos, modificadores de asfalto, modificadores de resina, resinas de ingeniería, modificadores de cuero y cemento, en calzado, en tacones de caucho, suelas de caucho, en rodillos de impresión, escurridores de caucho, guardabarros para camiones, revestimientos para molinos de bolas, burletes, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, en equipo aeroespacial, como mejoradores del índice de viscosidad, detergentes, agentes de diagnóstico, dispersantes, emulsionantes, lubricantes, tensioactivos, aditivos para papel, agentes de recubrimiento, agentes de recubrimiento para papel, envasado de alimentos, envasado de bebidas, y combinaciones de cualquiera de los mismos. En aún otra realización, el polímero comprende un elastómero termoplástico. En una realización adicional, el elastómero termoplástico puede incorporarse en al menos uno de aglomerantes, aglomerantes de asfalto, agentes de pegajosidad, pavimento, alfombras de caucho, construcción de carreteras, reparación de carreteras, áreas recreativas, parachoques de automóviles, alfombrillas de automóviles, revestimientos de automóviles, neumáticos, tubos flexibles, cintas de transmisión, cintas transportadoras, superficies atléticas artificiales, capas intercaladas de membranas que absorben la tensión, capas de fricción de grado abierto, sellado de superficies colocado por una pavimentadora, mezclas de granulometría discontinua, asfalto con matriz de piedra, asfalto modificado con caucho desmenuzado, termoplásticos de ingeniería endurecidos, modificadores de asfalto, modificadores de resina, resinas de ingeniería, modificadores de cuero y cemento, en calzado, en tacones de caucho, suelas de caucho, en rodillos de impresión, escurridores de caucho, guardabarros para camiones, revestimientos para molinos de bolas, burletes, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, en equipo aeroespacial, como mejoradores del índice de viscosidad, detergentes, agentes de diagnóstico, dispersantes, emulsionantes, lubricantes, tensioactivos, aditivos para papel, agentes de recubrimiento para papel, envasado de alimentos, envasado de bebidas, y combinaciones de cualquiera de los mismos. En todavía una realización adicional, el polímero comprende al menos un bloque A elaborado a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno, t-butilestireno, vinilxileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, divinilbenceno, acrilato de metilo, (met)acrilato C₁-C₆, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de hexilo, acrilonitrilo, adiponitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, un monómero aromático de vinilo, un homopolímero de poliestireno, y combinaciones de cualquiera de los mismos. En aún otra realización, el polímero puede someterse adicionalmente a vulcanización, reticulación, compatibilización, elaboración con uno o más de otros materiales, y combinaciones de cualquiera de los mismos.

En un aspecto de la presente divulgación, el copolímero de bloque termoplástico y elastomérico tiene una arquitectura de polímero multibloque PA-PB, en la que el bloque PA es un poliestireno (PS) de cadena lineal y el multibloque PB es un aceite polimérico (PO) o radicales del mismo. El PO puede ser al menos uno de un aceite soplado (BO), un aceite espesado por calentamiento (HBO), un aceite copolimérico (CPO) (no según la invención), un aceite soplado (BO) hidrogenado, un aceite espesado por calentamiento (HBO) hidrogenado o un aceite copolimérico (CPO) hidrogenado (no según la invención). Por tanto, el copolímero dibloque PS-PO tiene un bloque elastomérico que comprende un multibloque B elaborado a partir de un macroiniciador de aceite polimérico, y un bloque PS unido a un sitio de macroiniciación del bloque B del PO. El copolímero de bloque tiene un peso molecular (M_n) que oscila entre 1 kDa y 500 kDa, por ejemplo, entre aproximadamente 10 kDa y 300 kDa, entre aproximadamente 40 y aproximadamente 100 kDa, o entre aproximadamente 80 y aproximadamente 100 kDa, y una primera temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de -15°C, por ejemplo, desde aproximadamente -60°C hasta aproximadamente -20°C.

En un aspecto de la presente divulgación, el copolímero de bloque termoplástico y elastomérico tiene una

arquitectura de polímero tribloque PA-PB-PA, en la que el bloque PA es un poliestireno (PS) de cadena lineal y el multibloque PB es un aceite polimérico (PO) o un radical del mismo. Por tanto, este copolímero tribloque estirénico a base de aceite polimérico (PS-PO-PS) tiene un bloque interior elastomérico que comprende un multibloque B elaborado a partir de un macroiniciador de aceite polimérico que tiene bloques PS unidos a dos sitios de macroiniciación, y un bloque exterior termoplástico de PS formado unido a dos sitios de macroiniciación del bloque interior de PO. El copolímero tribloque PS-PO-PS tiene un peso molecular que oscila entre 7 kDa y 1000 kDa, por ejemplo, entre aproximadamente 7 kDa y aproximadamente 500 kDa, entre aproximadamente 15 kDa y aproximadamente 350 kDa, entre aproximadamente 80 kDa y aproximadamente 120 kDa o entre aproximadamente 100 kDa y aproximadamente 120 kDa. El copolímero tribloque puede tener una primera T_g por debajo de -15°C , por ejemplo, desde aproximadamente -60°C hasta aproximadamente -28°C .

En otro aspecto de la presente divulgación, el copolímero de bloque termoplástico y elastomérico tiene una arquitectura de polímero multibloque que comprende tres o más bloques PA que comprenden poliestirenos (PS) de cadena lineal, y el multibloque PB es un aceite polimérico (PO) o un radical del mismo que tiene al menos tres sitios de macroiniciación. Por tanto, este copolímero multibloque estirénico a base de aceite polimérico tiene un bloque interior elastomérico que comprende un multibloque B elaborado a partir de un macroiniciador de aceite polimérico, y tres o más bloques exteriores termoplásticos de PS formados unidos al multibloque interior de PO.

En un aspecto, la polimerización por radicales se lleva a cabo mediante polimerización por radicales por transferencia de átomos con un macroiniciador de aceite polimérico. El aceite polimérico se selecciona de al menos uno de un aceite soplado (BO) halogenado, un aceite espesado por calentamiento (HBO) halogenado, un aceite copolimérico (CPO) halogenado (no según la invención), un aceite soplado (BO) hidrogenado halogenado, un aceite espesado por calentamiento (HBO) hidrogenado halogenado y un aceite copolimérico (CPO) hidrogenado halogenado (no según la invención).

En un aspecto alternativo de la presente divulgación, un copolímero de bloque derivado de grasa o aceite derivado de una fuente renovable comprende un modificador de impacto útil en plástico moldeado, plástico extruido, productos de PVC, nailons, poliésteres, aleaciones de polipropileno, polietilenos clorados, policarbonatos, poliestirenos y acrílicos.

Algunos aspectos de la presente divulgación se refieren a métodos de elaboración de un copolímero multibloque termoplástico que comprende al menos uno bloque de polímero de monómero polimerizable por radicales y un bloque de polímero de aceite o grasa poliméricos derivado de una fuente renovable polimerizado por radicales que contiene uno o más aceites poliméricos de triglicéridos, según las etapas descritas anteriormente. Los monómeros polimerizables por radicales de bloque A usados en este método incluyen, pero no se limitan a, estireno, α -metilestireno, t-butilestireno, vinilo, vinilxileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, divinilbenceno, acrilato de metilo, (met)acrilato C_1 - C_6 (es decir, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de heptilo o (met)acrilato de hexilo, acrilonitrilo, adiponitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, un monómero aromático de vinilo, un homopolímero de poliestireno, una diolefina, un nitrilo, un dinitrilo, o mezclas de los mismos. En un aspecto, el monómero de vinilo polimerizado es un monómero aromático de vinilo, por ejemplo, un homopolímero de poliestireno. En un aspecto, el macroiniciador de aceite polimérico se prepara a partir de aceite soplado. El macroiniciador de aceite polimérico se prepara a partir de un aceite polimérico.

Alternativamente, el método de la presente divulgación puede comprender las siguientes etapas: a) ATRP de homopolímero de estireno (PS), usando un macroiniciador derivado de aceite polimérico en un disolvente adecuado para la disolución mutua de PS y el macroiniciador, para dar lugar un copolímero multibloque. En una realización, el método se lleva a cabo en presencia de un disolvente, sin ningún contracatalizador. La polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre 65 y 120°C . La concentración de disolvente puede oscilar entre el 5% y el 90% en razón en masa del disolvente con respecto al macroiniciador B.

Los copolímeros multibloque a base de aceites poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizados de la presente invención pueden usarse como componente principal en una composición de elastómero termoplástico, para mejorar las propiedades termoplásticas y elásticas de la composición. Para formar una composición elastomérica, el copolímero multibloque puede someterse adicionalmente a vulcanización, reticulación, compatibilización y/o elaboración con uno o más de otros materiales, tales como otros elastómeros, aditivos, modificadores y/o materiales de relleno. El elastómero resultante puede usarse como composición de caucho, en diversas industrias tales como en calzado, automóviles, envasado, etc.

En un aspecto particular de una de las posibles aplicaciones mencionadas anteriormente, los copolímeros multibloque a base de aceites poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizados de la presente invención pueden usarse en una composición de asfalto, como aditivo, modificador y/o material de relleno de asfalto a desde el 1 hasta el 5% en peso de la composición. La composición de asfalto puede comprender además un componente de betún.

En otro aspecto particular, los copolímeros de bloque a base de aceites poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizados pueden usarse en una composición termoplástica de ingeniería endurecida. Esta

composición termoplástica de ingeniería endurecida comprende normalmente, de manera predominante, un componente vítreo o semicristalino con cantidades menores de un componente gomoso o elastomérico para aumentar la dureza (reducir la fragilidad) del material, por ejemplo, análogo al poliestireno de alto impacto (HIPS). Para formar una composición termoplástica de ingeniería endurecida, el copolímero multibloque de la presente invención puede formularse de manera que el bloque polímero-aceite derivado de una fuente renovable es un componente minoritario y sirve para absorber energía que de otro modo conduciría a la fractura de la matriz sólida. El copolímero de bloque en la composición termoplástica de ingeniería endurecida puede elaborarse adicionalmente como es convencional con otros materiales, tales como otros termoplásticos, aditivos, modificadores, o materiales de relleno de ingeniería.

Todas las realizaciones y los aspectos anteriores descritos para aplicaciones de los copolímeros de bloque termoplásticos a base de aceite o grasa poliméricos derivados de una fuente renovable polimerizados también son adecuados para aplicaciones de los polímeros termoplásticos a base de aceites poliméricos derivados de una fuente renovable.

La presente invención se demuestra adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos a continuación:

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de un macroiniciador de aceite de linaza espesado por calentamiento. Se combinó aceite de linaza espesado por calentamiento (20 g) (OKO M25, ADM Red Wing MN) con ácido bromhídrico al 33% en ácido acético (37 ml) (Aldrich) y tolueno (20 ml) (Fisher) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente con una barra de agitación magnética y una placa de agitación bajo una atmósfera de nitrógeno durante 18 h para halogenar el aceite de linaza espesado por calentamiento. Después de la halogenación, se lavó la mezcla tres veces con agua y se eliminó el tolueno mediante evaporación rotatoria. El aceite bromado resultante se caracterizó mediante ¹H-RMN y se encontró que tenía 1,32 bromos por unidad de repetición de triglicérido.

Ejemplo 2

Síntesis mediante polimerización por radicales por transferencia de átomos de copolímero de aceite estirénico/polimérico usando un macroiniciador de aceite polimérico para formar polímeros vítreos duros. Se combinaron diversas razones de macroiniciador de aceite polimérico halogenado (aceite de linaza polimerizado), estireno, cloruro de cobre (I), cobre metálico, pentametildietilentríammina con 20 ml de tolueno en un matraz Schlenk de 100 ml (tabla 2.1). No se añadió iniciador de halógeno a las mezclas de reacción. Se sometieron las mezclas de reacción a tres ciclos de congelación/bombeo/descongelación para eliminar el oxígeno (congelación con nitrógeno líquido, bombeo hasta 133,322 Pascal (1 torr) de presión, sellado con la válvula de cierre y se deja descongelar). Luego se sofocó con nitrógeno a través de una línea de nitrógeno equipada con un burbujeador. Se agitó cada mezcla de reacción con una barra de agitación magnética en una placa de agitación y se calentó hasta 110°C durante 16 h para llevar a cabo la polimerización por radicales por transferencia de átomos. Después de la reacción, se vertieron las mezclas de producto en metanol con agitación para precipitar el polímero resultante, y el polímero se recogió mediante filtración. Luego volvió a disolverse el polímero sólido en cloruro de metileno y se filtró para retirar el cobre. Luego se vertió el filtrado en metanol con agitación para precipitar el polímero. Se recogió el polímero mediante filtración y se secó a vacío.

Tabla 2.1. Componentes de la polimerización de aceite de linaza espesado por calentamiento halogenado. BrBLO = aceite de linaza espesado por calentamiento OKO M25™ bromado; CuCl = cloruro de cobre (I); PMDETA = pentametildietilentríammina.

Serie	BrBLO (g)	Estireno (ml)	CuCl (g)	Cu	PMDETA (ml)
1	1,0442	3,3546	0,1148	0,0775	0,5093
2	0,6677	3,8070	0,0370	0,0440	0,2890
3	0,3871	3,9862	0,0180	0,0307	0,2017

En este ejemplo, la polimerización de aceite de linaza espesado por calentamiento halogenado tuvo lugar sin la adición de ningún iniciador, tal como bromo. Los polímeros resultantes de las series 1-3 eran polímeros vítreos duros a temperaturas ambientales, potencialmente útiles como polímeros resistentes al impacto (como acrilonitrilo-butadieno-estireno, ABS) o modificadores de impacto para aumentar la durabilidad de plásticos moldeados o extruidos reduciendo la fragilización a baja temperatura en productos de PVC, nailons, poliésteres, aleaciones de polipropileno, polietilenos clorados, policarbonatos, poliestirenos y acrílicos.

Ejemplo 3

Síntesis de macroiniciador y síntesis mediante polimerización por radicales por transferencia de átomos de copolímero de aceite estirénico/polimérico usando el macroiniciador de aceite polimérico para formar cauchos desmenuzados termoplásticos y polímeros termoestables. Se sometió a bromación aceite de linaza espesado por calentamiento (OKO M37™, 20 g) sustancialmente tal como se describió en el ejemplo 1, excepto que se usaron 0,8 ml de ácido bromhídrico al 33% en ácido acético (37 ml) y 100 ml de tolueno. Se sometió a reflujo la mezcla y se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno durante 2 h, luego se lavó tres veces con agua y se eliminó el tolueno mediante evaporación rotatoria. El aceite bromado resultante se caracterizó mediante ¹H-RMN y se encontró que tenía 0,35 bromos por unidad de repetición de triglicérido (mediante ¹H-RMN).

Polimerización. El aceite vegetal espesado por calentamiento bromado se sometió a polimerización mediante ATRP sustancialmente tal como se indicó en el ejemplo 2, con razones variables de aceite de linaza polimerizado halogenado, estireno, cloruro de cobre (I), cobre metálico, pentametildietilentríamina (tabla 3.1).

Tabla 3.1. Componentes de la polimerización de aceite de linaza espesado por calentamiento halogenado. BrBLO = aceite de linaza espesado por calentamiento OKO M25™ bromado; CuCl = cloruro de cobre (I); PMDETA = pentametildietilentríamina.

Serie	BrBLO (g)	Estireno (ml)	CuCl (g)	Cu	PMDETA (ml)
4	3,1143	0,9744	0,1092	0,0225	0,1228
5	2,5497	1,5954	0,0732	0,0184	0,1005
6	2,1584	2,0259	0,0525	0,0156	0,0851

La copolimerización de macroiniciador de aceite de linaza espesado por calentamiento bromado y estireno mediante ATRP en estas condiciones dio como resultado materiales de tipo caucho sólidos termoplásticos adecuados para aplicaciones de caucho desmenuzado. Más del 50% de la masa se originó a partir del aceite de linaza espesado por calentamiento bromado. Los copolímeros mantuvieron las propiedades de secado del aceite de linaza espesado y se reticularon bajo exposición durante la noche a aire para elaborar elastómeros termoestables.

Ejemplo 4

Síntesis de macroiniciador y síntesis mediante polimerización por radicales por transferencia de átomos de copolímero de aceite estirénico/polimérico usando el macroiniciador de aceite polimérico para formar elastómeros termoplásticos pegajosos. Se sometió a bromación aceite de linaza espesado por calentamiento (OKO M37™, 20 g) sustancialmente tal como se describió en el ejemplo 1, excepto que se sometieron a reflujo 0,35 ml de ácido bromhídrico al 33% en ácido acético (37 ml) y 100 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 ml con una barra de agitación magnética y una placa de agitación bajo una atmósfera de nitrógeno durante 2 h. Luego se lavó la mezcla tres veces con agua y se eliminó el tolueno mediante evaporación rotatoria. El aceite bromado resultante se caracterizó mediante ¹H-RMN y se encontró que contenía 0,1 bromos por unidad de repetición de triglicérido.

Polimerización. El aceite vegetal espesado por calentamiento bromado se sometió a polimerización sustancialmente tal como se indicó en el ejemplo 2, con razones variables de aceite de linaza polimerizado halogenado, estireno, cloruro de cobre(I), cobre metálico y PMDETA. Se vertieron las mezclas de reacción en metanol con agitación para precipitar los polímeros resultantes, y los polímeros se recogieron mediante filtración. Luego volvieron a disolverse los polímeros sólidos en cantidades variables de tolueno y se añadieron 100 ppm de antioxidante (hidroxitolueno butilado, BHT) (tabla 4.1). El peso molecular promedio en número (Mn) y el índice de polidispersidad (PDI) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel. La temperatura de transición vítrea (Tg) se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (tabla 4.2).

Tabla 4.1. Componentes de polimerización de aceite de linaza espesado por calentamiento halogenado. BrBLO = aceite de linaza espesado por calentamiento OKO M25™ bromado; CuCl = cloruro de cobre (I); PMDETA = pentametildietilentríamina.

Serie	BrBLO (g)	Estireno (ml)	CuCl (g)	PMDETA (ml)	Tolueno (ml)
7	3,1523	0,97	0,10506	0,15	16,70
8	2,5511	1,60	0,07638	0,12	13,51
9	2,1622	2,00	0,05400	0,10	11,45

Tabla 4.2. Características de los polímeros de material de partida producidos en las series 7-9. Material de partida = aceite de linaza espesado por calentamiento OKO M25™ bromado; Mn, g/mol = peso molecular promedio en

ES 2 811 918 T3

número; PDI = índice de polidispersidad; Tg = temperatura de transición vítrea.

Serie	Descripción	<Mn> g/mol	PDI	1ª T _g (°C)	2ª T _g (°C)
	Material de partida	8.300	9,21	NA	NA
7	Elastómero termoplástico (sólido pegajoso)	10.300	6,19	-29	Tf a 66
8	Elastómero termoplástico (sólido gomoso)	13.200	4,95	-24	76
9	Elastómero termoplástico (sólido gomoso)	13.400	4,37	-25	80

- 5 En los polímeros descritos en este ejemplo, más del 50% de la masa se originó a partir del aceite de linaza espesado por calentamiento bromado. La copolimerización de macroiniciador de aceite de linaza espesado por calentamiento bromado y estireno mediante ATRP en estas condiciones dio como resultado materiales de tipo caucho sólidos o elastómeros termoplásticos pegajosos adecuados para procesamiento por fusión para dar artículos terminados. Estas propiedades pudieron seleccionarse mediante el ajuste de la razón de estireno con respecto al macroiniciador de aceite polimérico derivado de fuentes naturales. Al disminuir la razón del monómero (estireno) con respecto al multibloque B, se formaron agentes de pegajosidad con un amplio intervalo de aplicaciones potenciales.
- 10 En los polímeros formados con una mayor razón de monómero A con respecto a macroiniciador B, se formaron elastómeros termoplásticos tal como en el ejemplo 3, pero se evitó la reticulación y formación de elastómeros termoestables mediante la adición de un antioxidante (BHT).

REIVINDICACIONES

1. Macroiniciador de polimerización, en el que el macroiniciador de polimerización comprende al menos un aceite polimérico halogenado seleccionado del grupo que consiste en aceite espesado por calentamiento halogenado, un aceite soplado halogenado, un aceite espesado por calentamiento hidrogenado halogenado, un aceite soplado hidrogenado halogenado, y combinaciones de cualquiera de los mismos, en el que el aceite polimérico comprende al menos un aceite o una grasa derivados de una fuente renovable.
2. Macroiniciador de polimerización según la reivindicación 1, en el que el aceite polimérico se prepara a partir de una grasa o un aceite derivados de fuentes renovables seleccionado del grupo que consiste en aceite de algas, grasa animal, sebo de vacuno, sebo de Borneo, grasa butirométrica, aceite de camelina, aceite de eulacón, aceite de canola, aceite de ricino, manteca de cacao, sustitutos de manteca de cacao, aceite de coco, aceite de hígado de bacalao, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de sésamo bastardo, aceite de semillas de lino, grasa flotante de instalaciones de tratamiento de aguas residuales, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de arenque, grasa de basia, aceite de tártago, manteca de kokum, lanolina, manteca, aceite de linaza, aceite de semilla de mango, aceites de origen marino, aceite de espuma de pradera blanca, aceite de sábalo atlántico, aceite microbiano, grasa láctea, grasa de ilipé, aceite de mostaza, sebo de oveja, aceite de pata de vacuno, aceite de oiticica, aceite de oliva, aceite de reloj anaranjado, aceite de palma, aceite de palmiste, oleína de palmiste, estearina de palmiste, oleína de palma, estearina de palma, aceite de cacahuete, manteca de phulwara, aceite de ganado de pelo, aceite vegetal, manteca de cerdo, aceite de rábano, aceite del Níger, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, grasa de sal, aceite de salicor, aceite de sardina, aceite de sasanqua, aceite de sésamo, grasa de karité, manteca de karité, aceite monocelular, aceite de soja, aceite de semilla de girasol, aceite de bogol, sebo, aceite de chufa, aceite de camelia, aceite de tung, triacilgliceroles, trioleína, aceite de cocina usado, aceite vegetal, aceite de nuez, aceite de ballena, grasa blanca, grasa amarilla, y combinaciones de cualquiera de los mismos.
3. Macroiniciador de polimerización según la reivindicación 1, en el que el aceite polimérico se prepara a partir de una grasa o un aceite derivados de una fuente renovable que contiene uno o más ácidos grasos conjugados seleccionado del grupo que consiste en ácidos linoleicos conjugados, ácido ruménico (ácido 9-cis,11-trans-octadecadienoico), ácido 10-trans,12-trans-octadecadienoico, ácido 10-trans,12-cis-octadecadienoico, ácido linolénico conjugado, ácido alfa-eleoesteárico (ácido 9-cis,11-trans,13-trans-octadecatrienoico), ácido beta-eleoesteárico (ácido 9-trans,11-trans,13-transoctadecatrienoico), ácido rumenólico (ácido 9-cis,11-trans,15-cis-octadecatrienoico), ácido punílico (ácido 9-cis,11-trans,13-cis-octadecatrienoico), ácido catálpico (ácido 9-trans,11-trans,13-cis-octadecatrienoico), ácido alfa-caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-cis-octadecatrienoico), ácido beta-caléndico (ácido 8-trans,10-trans,12-trans-octadecatrienoico), ácido jacárico (ácido 8-cis,10-trans,12-cis-octadecatrienoico), ácidos tetraenoicos, ácido alfa-parinárico (ácido 9-trans,11-cis,13-cis,15-trans-octadecatetraenoico), ácido beta-parinárico (ácido 9-trans,11-trans,13-trans,15-trans-octadecatetraenoico), ácido 2-trans,4-trans,6-trans,11-cis-octadecatetraenoico de bacterias *Rhizobium*, ácidos pentaenoicos, ácidos bosseopentaenoicos (ácido 5-cis,8-cis,10-trans,12-trans,14 cis-pentaenoico), ácido hexaenoico, ácido 4-cis,7-cis,9-trans,13-cis,16-cis,19-cis-docosahexaenoico de algas marinas, y combinaciones de cualquiera de los mismos.
4. Polímero elaborado a partir del macroiniciador de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que preferiblemente el polímero se forma mediante polimerización por radicales por transferencia de átomos.
5. Polímero según la reivindicación 4, en el que el polímero comprende un polímero vítreo duro.
6. Polímero según la reivindicación 4, en el que el polímero comprende un polímero termoestable.
7. Polímero según la reivindicación 4, en el que el polímero comprende un elastómero termoplástico.
8. Polímero según la reivindicación 4, en el que el polímero comprende al menos un bloque A preparado a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno, t-butilestireno, vinilo, vinilxileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, divinilbenceno, acrilato de metilo, (met)acrilato C₁-C₆, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de hexilo, acrilonitrilo, adiponitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, un monómero aromático de vinilo, un homopolímero de poliestireno, una diolefina, un nitrilo, un dinitrilo, y combinaciones de cualquiera de los mismos.
9. Polímero según la reivindicación 4, en el que el polímero se somete además a un método seleccionado del grupo que consiste en vulcanización, reticulación, compatibilización, elaboración con uno o más de otros materiales, y combinaciones de cualquiera de los mismos.
10. Composición de asfalto que comprende el polímero según la reivindicación 4.

11. Composición que comprende el polímero según la reivindicación 4 y un antioxidante.
- 5 12. Pavimento, alfombras de caucho, construcción de carreteras, reparación de carreteras, áreas recreativas, parachoques de automóviles, alfombrillas de automóviles, revestimientos de automóviles, neumáticos, manguitos, correas de transmisión, cintas transportadoras, superficies atléticas artificiales, capas intercaladas de membranas que absorben la tensión, capas de fricción de grado abierto, sellado de superficies colocado por una pavimentadora, mezclas de granulometría discontinua, asfalto con matriz de piedra, asfalto modificado con caucho desmenuzado, termoplásticos de ingeniería endurecidos, modificadores de asfalto, modificadores de resina, resinas de ingeniería, modificadores de cuero y cemento, en calzado, en tacones de caucho, suelas de caucho, en rodillos de impresión, escurridores de caucho, guardabarros para camiones, revestimientos para molinos de bolas, burletes, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, en equipo aeroespacial, como mejoradores del índice de viscosidad, detergentes, agentes de diagnóstico, dispersantes, emulsionantes, lubricantes, tensioactivos, aditivos para papel, agentes de recubrimiento, agentes de recubrimiento para papel, envasado de alimentos, envasado de bebidas, o combinaciones de cualquiera de los mismos, que comprenden el polímero termoestable según la reivindicación 6.
- 10 13. Aglomerantes, aglomerantes de asfalto, agentes adherentes, pavimento, alfombras de caucho, construcción de carreteras, reparación de carreteras, áreas recreativas, parachoques de automóviles, alfombrillas de automóviles, revestimientos de automóviles, neumáticos, manguitos, correas de transmisión, cintas transportadoras, superficies atléticas artificiales, capas intercaladas de membranas que absorben la tensión, capas de fricción de grado abierto, sellado de superficies colocado por una pavimentadora, mezclas de granulometría discontinua, asfalto con matriz de piedra, asfalto modificado con caucho desmenuzado, termoplásticos de ingeniería endurecidos, modificadores de asfalto, modificadores de resina, resinas de ingeniería, modificadores de cuero y cemento, en calzado, en tacones de caucho, suelas de caucho, en rodillos de impresión, escurridores de caucho, guardabarros para camiones, revestimientos para molinos de bolas, burletes, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, en equipo aeroespacial, como mejoradores del índice de viscosidad, detergentes, agentes de diagnóstico, dispersantes, emulsionantes, lubricantes, tensioactivos, aditivos para papel, agentes de recubrimiento para papel, envasado de alimentos, envasado de bebidas, o combinaciones de cualquiera de los mismos, que comprenden el elastómero termoplástico según la reivindicación 7.
- 15 20 25 30 35 14. Método para elaborar el macroiniciador de polimerización según la reivindicación 1, que comprende,
 (i) proporcionar un aceite polimérico que tiene al menos un doble enlace; y, halogenar al menos un doble enlace del aceite polimérico;
 o
 (ii) proporcionar un aceite polimérico que tiene al menos un grupo hidroxilo libre; y, halogenar al menos un grupo hidroxilo del aceite polimérico;
 o
 (iii) proporcionar un aceite polimérico; y,
 halogenar al menos un carbono alfa en al menos un resto de ácido graso del aceite polimérico.
- 40 45 50 15. Uso del polímero según la reivindicación 5, incorporado en un polímero seleccionado del grupo que consiste en plástico moldeado, plástico extruido, acrilonitrilo-butadieno-estireno, productos de poli(haluro de vinilo), nailons, poliésteres, aleaciones de polipropileno, polietilenos clorados, policarbonatos, poliestirenos, acrílicos, y combinaciones de cualquiera de los mismos, como modificador de impacto.