

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 270**

51 Int. Cl.:
C08L 53/02 (2006.01)
C08F 287/00 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07753304 .0**
96 Fecha de presentación: **16.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1999205**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **NUEVAS COMPOSICIONES DE COPOLÍMERO DE BLOQUES.**

30 Prioridad:
24.03.2006 US 388909
14.03.2007 US 686188

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

73 Titular/es:
KRATON POLYMERS U.S. LLC
3333 HIGHWAY 6 SOUTH, ROOM CA-103
HOUSTON TX 77082, US

72 Inventor/es:
WRIGHT, Kathryn, J.;
WILLIS, Carl, L.;
NISHI, Tomomi;
MASUKO, Norio;
HANDLIN, Dale, L. y
BENING, Robert, C.

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 370 270 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

Nuevas composiciones de copolímero de bloques.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones que comprenden (a) copolímeros de bloques aniónicos de mono alquencil arenos y dienos conjugados en las que uno de los bloques es un copolímero de distribución controlada de un dieno conjugado y un mono alquencil areno que presenta una configuración específica de los monómeros en el bloque copolimérico, y (b) modificadores de suavizado adaptados que presentan una estructura particular que da lugar a una mejora sorprendente de las propiedades de la composición.

Antecedentes de la invención

10 La preparación de los copolímeros de bloques se conoce bien. En un método sintético representativo, se usa un compuesto iniciador para comenzar la polimerización de un monómero. Se deja que la reacción transcurra hasta que se consuma todo el monómero, dando lugar al homopolímero en crecimiento. Sobre este homopolímero en crecimiento, se añade un segundo monómero que es diferente del primero desde el punto de vista químico. El extremo en crecimiento del primer polímero sirve como el punto para la polimerización continua, incorporándose el
15 segundo monómero como un bloque distinto en el interior del polímero lineal. El copolímero de bloques desarrollado de este modo se encuentra en crecimiento hasta que tiene lugar la terminación.

La terminación convierte el extremo en crecimiento del copolímero de bloques en especie no propagadora, dando lugar de este modo al polímero no reactivo hacia el monómero o el agente de acoplamiento. El polímero terminado de esta forma es denominado comúnmente copolímeros de dibloques. Si el polímero no se termina, los copolímeros de bloques en crecimiento se pueden hacer reaccionar con el monómero adicional para formar un copolímero de tri-
20 bloques lineal secuencial. De manera alternativa, el copolímero de bloques en crecimiento se puede poner en contacto con agentes multifuncionales comúnmente denominados agentes de acoplamiento. El acoplamiento de los dos extremos en crecimiento juntos da lugar a un copolímero de tribloque que tiene el doble de peso molecular que el copolímero de dibloques, en crecimiento, inicial. El acoplamiento de más que dos zonas del copolímero de dibloques en crecimiento da lugar a una estructura radical de copolímero de bloques que tiene al menos tres brazos.

Uno de las primeras patentes sobre copolímeros de bloques ABA lineales fabricados con estireno y butadieno es la patente de EE.UU. 3.149.182. A su vez, estos polímeros se pueden hidrogenar para formar copolímeros de bloques más estables, tales como los que se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.595.942 y Re. 27.145. Durante años, se han propuesto varios copolímeros de bloques y procesos para prepararlos. Recientemente, KRATON
30 Polymers ha introducido una nueva clase de copolímeros de bloques de estireno/dieno hidrogenados que presenta una estructura única y un equilibrio de propiedades único. Estos polímeros, conocidos como copolímero de bloques con distribución controlada, presentan bloques terminales de mono alquencil areno y bloques de distribución controlada de mono alquencil arenos y dienos conjugados. Véase las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2003/0176582 A1, 2003/0181585 A1, 2003/0176574 A1, 2003/0166776 A1 y las patentes relacionadas y las
35 solicitudes publicadas por todo el mundo, tales como los documentos WO 03/066696 y WO 03/066731. Se ha comprobado que dichos copolímeros de bloques presentan numerosos usos en, por ejemplo, aplicaciones para higiene personal, en aplicaciones de formación de compuestos y en aplicaciones para moldeo.

Cuando se usan con frecuencia en materia de formación de compuestos, la presencia de determinados componentes de mezcla típicos también puede suponer un impacto negativo sobre las propiedades. Los
40 componentes de mezcla comunes incluyen aceites plastificantes, resinas adherentes, polímeros, oligómeros, cargas, refuerzos y aditivos de todas las variedades. Con frecuencias, los aceites se añaden a dichos copolímeros de bloques para aumentar la suavidad y mejorar la aptitud para el procesado del compuesto. No obstante, típicamente dichos aceites también reducen la resistencia y la resistencia de rotura de los compuestos. Ahora se necesitan nuevos materiales de formación de compuestos que no presenten dicho efecto negativo dramático sobre las
45 propiedades, al tiempo que todavía confieren mayor suavidad y mejor aptitud de procesado.

Los solicitantes ahora han descubierto que, cuando se combinan determinados oligómeros aromáticos de dieno/vinilo, aniónicos de bajo peso molecular o polímeros, de modo particular, con los copolímeros de bloques de distribución controlada anteriormente citados, es posible obtener compuestos que presentan mejor resistencia y resistencia de rotura que los compuestos aceitados análogos, y también experimentan importantes mejoras en las
50 etapas de fabricación y en cuanto a costes así como mejores propiedades tal como mayor suavidad sin una reducción importante en cuanto a aptitud de procesado. Además, dichas composiciones presentan una menor volatilidad a dureza equivalente, dando lugar a una mejora de la sensación organoléptica, menor nebulización y menor cantidad de sustancias extraíbles.

Sumario de la invención

55 Las composiciones particulares de la presente invención son "composiciones in-situ", ya que el modificador de suavizado adaptado de bajo peso molecular (que mejora el flujo y la suavidad) está fabricado y/o terminado "in-situ", junto con el copolímero de bloques de distribución controlada. Esta recuperación "in-situ" resulta esencial ya que la

recuperación del modificador adaptado como material puro a partir del disolvente en el que se fabrica resulta muy difícil y problemática. A temperatura ambiente, los modificadores de suavizado presentan propiedades físicas que son intermedias entre los sólidos que fluyen libremente y los líquidos colables. Su manejo como materiales puros resulta difícil. Por este motivo, resulta deseable recuperarlos (acabar) a partir del disolvente de fabricación como mezcla con el copolímero de bloque de base para cuya modificación han sido diseñados. De este modo, se puede recuperar la mezcla en forma de sólido de fácil manipulación.

La mezcla de modificador de suavizado adaptado/polímero de base se puede preparar antes de la recuperación a partir del disolvente de fabricación mediante 1) combinación de las corrientes de proceso separadas que contienen los componentes individuales – modificador y copolímero de bloques de base o 2) preparándolos en la misma corriente de proceso. Los dos enfoques presentan diferentes ventajas. Cuando se polimerizan por separado los dos componentes y se prepara la mezcla de disolvente homogeneizando antes de acabar, existen pocas restricciones cuando al proceso químico que se puede emplear para fabricar el modificador de suavizado o el polímero de base. El proceso químico de fabricación y las tecnologías asociadas pueden ser simples y robustas. El modificador de suavizado se podría preparar por medio de una técnica convencional de polimerización aniónica – 1) iniciación usando un alquilo de metal tal como alquil litio, 2) propagación mediante la adición de un monómero(s) apropiado, y 3) terminación del extremo de cadena en crecimiento mediante la adición de una cantidad estequiométrica de un reactivo prótico tal como un alcohol. De manera alternativa, se podría usar un agente de transferencia de cadena de polimerización, tal como una amina secundaria, para permitir la preparación de más que una molécula de modificador de suavizado adaptado por cada molécula de iniciador de polimerización. En esta realización, se prepara el copolímero de base en una etapa de proceso separada y se puede preparar usando cualesquiera de los procesos conocidos para la síntesis de copolímeros de bloques. Otro enfoque puede ser tomar un copolímero de bloques con distribución controlada y re-disolverlo en un disolvente apropiado, y posteriormente combinarlo con una disolución del modificador de suavizado adaptado, y acabar con los dos juntos.

Por consiguiente, la presente invención comprende ampliamente una nueva composición de copolímero de bloques que comprende:

- (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de distribución controlada, hidrogenado y sólido que presenta la configuración general A-B, A-BA, $(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ o sus mezclas, en las que n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en el que:
- i. antes de la hidrogenación cada bloque A es un bloque polimérico de mono alquencil areno y cada bloque B es un bloque copolimérico de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques (I_1) de menos que aproximadamente 40 por ciento;
 - ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
 - iii. cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000;
 - iv. cada bloque B comprende zonas terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades de dieno conjugado y una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades mono alquencil areno;
 - v. la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso; y
 - vi. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S_1) se encuentra entre 5 % y aproximadamente 75 %; y
- (b) de 5 a 250 partes en peso de un modificador de suavizado adaptado hidrogenado que se encuentra estructuralmente relacionado con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques de distribución controlada, en el que:
- i. dicho modificador de suavizado contiene al menos un dieno conjugado y al menos una mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques I_2 tal que la proporción de I_2/I_1 se encuentra entre 0,1 y 10,0;
 - ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
 - iii. la proporción de $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW_2) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución controlada (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol;

iv. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S_2) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % y la proporción de S_2/S_1 se encuentra entre 0,5 y 1,5; y

5 (c) en el que dicho copolímero de bloques con distribución controlada se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de suavizado se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;

(d) dichas disoluciones primera y segunda se combinan para formar una disolución común; y

(e) se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques con distribución controlada y dicho modificador de suavizado adaptado.

10 Estas composiciones particulares se denominan "composiciones in-situ", ya que el modificador adaptado de bajo peso molecular (que actúa para mejorar el flujo y la suavidad) está fabricado o es acabado "in-situ", junto con el copolímero de bloques de distribución controlada. Cuando se fabrica de manera original el modificador de suavizado adaptado es un reactor por separado y en una disolución por separado, hay un número de medios para combinar las disoluciones y obtener la composición in-situ particular. Estos incluyen:

15 1. combinar las disoluciones primera y segunda tras la polimerización de ambos componentes antes de la hidrogenación, hidrogenar el copolímero de bloques con distribución controlada combinado y el modificador de suavizado adaptado y la disolución común, y recuperar el producto combinado en una etapa de acabado;

2. combinar la disolución primera y la disolución segunda tras la polimerización de ambos componentes y después de la hidrogenación y posteriormente acabar la mezcla de disolvente;

20 3. añadir la segunda disolución a la primera disolución antes de la polimerización del copolímero de bloques de distribución controlada y posteriormente continuar con la polimerización, hidrogenación y acabado;

4. añadir la segunda disolución a la primera disolución durante la polimerización del copolímero de bloques con distribución controlada, seguido de hidrogenación y acabado; o

25 5. re-disolver un copolímero de bloques, sólido, con distribución controlada en un disolvente para formar una primera disolución, polimerizar e hidrogenar el modificador de suavizado adaptado en una segunda disolución, combinar las disoluciones primera y segunda y posteriormente acabar la mezcla de disolvente.

De manera alternativa, es posible preparar la composición particular en un único reactor. En este caso, la composición comprende:

30 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de distribución controlada, hidrogenado y sólido que presenta la configuración general A-B, A-BA, $(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ o sus mezclas, en las que n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en el que:

35 i. antes de la hidrogenación cada bloque A es un bloque polimérico de mono alquencil areno y cada bloque B es un bloque copolimérico de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques (I_1) de menos que aproximadamente 40 por ciento;

ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;

40 iii. cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW_i) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000;

iv. cada bloque B comprende zonas terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades de dieno conjugado y una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades mono alquencil areno;

45 v. la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso; y

vi. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S_1) se encuentra entre 5 % y aproximadamente 75 %; y

50 (b) de 5 a 250 partes en peso de un modificador de suavizado adaptado hidrogenado que se encuentra estructuralmente relacionado con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques de distribución controlada, en el que:

- i. dicho modificador de suavizado contiene al menos un dieno conjugado y al menos una mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques I_2 tal que la proporción de I_2/I_1 se encuentra entre 0,1 y 10,0;
- 5 ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. la proporción de $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW_2) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución controlada (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol;
- 10 iv. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S_2) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % y la proporción de S_2/S_1 se encuentra entre 0,5 y 1,5; y
- (c) en el que dicho copolímero de bloques con distribución controlada se forma en disolución en un reactor en presencia de un disolvente para formar una disolución y dicho modificador de suavizado adaptado se forma en la misma disolución en el mismo reactor, y
- 15 (d) se retira el disolvente de la disolución, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques con distribución controlada y dicho modificador de suavizado adaptado.

En este caso, en el que se emplea un reactor sencillo, las alternativas incluyen variar el orden de la polimerización, en la que:

1. el agente de suavizado se polimeriza antes que el copolímero de bloques de distribución controlada;
- 20 2. el agente de suavizado se polimeriza durante la polimerización del copolímero de bloques de distribución controlada; y
3. el agente de suavizado se polimeriza después del copolímero de bloques de distribución controlada.

En una tercera variante, es posible tener una composición en la que se hidrogena el copolímero de bloque de distribución controlada y no se hidrogena el modificador de suavizado adaptado. En ese caso, la disolución del copolímero de bloques, de distribución controlada, hidrogenado se combina con la disolución de un modificador de suavizado, adaptado, no hidrogenado y posteriormente se recupera la mezcla resultante.

25

Como se muestra en los ejemplos que siguen, las composiciones de la presente invención presentan una mejor resistencia y menor tendencia al desparramado de petróleo. Además, es posible obtener composiciones y productos con baja permeabilidad frente a gases. Incluso resulta posible obtener composiciones que presenten baja volatilidad a dureza equivalente, junto con mejores propiedades organolépticas, mejores características de nebulización y menor cantidad de sustancias extractables. De interés principal, es posible obtener ventajas de proceso importantes e inesperadas por medio de la práctica de la invención. A continuación, se describen detalles relativos a copolímeros de bloques particulares de distribución controlada y a modificadores de suavizado adaptados, junto con procesos para su preparación.

30

35 Breve descripción del dibujo

La Figura 1 ilustra una reducción de los coeficientes de permeabilidad frente a CO_2 y O_2 para los copolímeros de bloques de distribución controlada que contienen un modificador de suavizado adaptado en comparación con el uso de los aceites tradicionales.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención ofrece nuevas composiciones y métodos de preparación de dichas composiciones. Los dos componentes básicos de las nuevas composiciones son (a) un copolímero de bloques de distribución controlada que presenta una distribución particular de alquencil arenos y dienos como parte de un bloque de alquencil areno/dieno conjugado y (b) un nuevo modificador de suavizado adaptado (tanto hidrogenado como no hidrogenado).

1. Copolímeros de bloques de distribución controlada

45 El copolímero de bloques con distribución controlada se describe y reivindica en la solicitud de patente de EE.UU publicada 2003/0176582 A1, publicada el 18 de septiembre de 2003. Como se muestra en la solicitud de patente publicada, la combinación de (1) un único control para la adición del monómero y (2) el uso opcional de éter dietílico u otros modificadores como componente de disolvente (que se denominan "agentes de distribución") da lugar a una determinada distribución característica de los dos monómeros (denominado en el presente documento polimerización con "distribución controlada", es decir, una polimerización que da lugar a una estructura con "distribución controlada") y también da lugar a la presencia de determinadas zonas ricas en mono alquencil areno y determinadas zonas ricas en dieno conjugado en el bloque polimérico. Para sus fines, la "distribución controlada" se

50

define haciendo referencia a una estructura molecular que tiene los siguientes atributos: (1) zonas terminales adyacentes a los bloques de homopolímero de mono alquencil areno ("A") que son ricas en (es decir, que presentan una cantidad media de) unidades de dieno conjugado; (2) una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas (es decir, que presentan una cantidad mayor que la cantidad media de) unidades de mono alquencil areno; y (3) una estructura total que presenta una formación de bloques relativamente baja. Para sus fines, "rico en" se define como mayor que la cantidad media, preferentemente mayor que 5 % por encima de la cantidad media. Esta formación de bloques relativamente baja se puede mostrar bien por la presencia de una única temperatura de transición vítrea ("Tg") intermedia entre los valores de Tg de cualquier monómero solo, cuando se analiza usando métodos térmicos de calorimetría de barrido diferencial ("DSC") o por medio de métodos mecánicos, o como se muestra por medio de métodos de resonancia magnética nuclear de protón ("RMN-H"). El potencial de formación de bloques también puede deducirse a partir de la medición de la absorbancia UV-visible en un intervalo de longitud de onda apropiado para la detección de grupos terminales de poliesterililitio durante la polimerización del bloque B. Un incremento pronunciado y considerable de este valor es indicativo de un aumento considerable de los extremos de cadena de poliesterililitio. En este proceso, esto únicamente ocurre si la concentración de dieno conjugado disminuye por debajo de un nivel crítico para mantener la polimerización con distribución controlada. Cualquier monómero de estireno que se encuentre presente en este punto añadirá en forma de bloques. La expresión "formación de bloques de estireno", medida por los expertos en la técnica usando RMN, se define como la proporción de unidades S del polímero que presenta dos vecinos más próximos S en la cadena polimérica. La formación de bloques de estireno se determina posteriormente usando RMN-1H para medir dos cantidades experimentales como se muestra a continuación:

En primer lugar, se determina el número total de unidades de estireno (es decir, unidades instrumentales arbitrarias que se cancelan cuando se establece la proporción) mediante la integración de la señal total aromática de estireno del espectro de RMN-1H de 7,5 a 6,2 ppm y dividiendo esta cantidad entre 5 para contar los 5 hidrógenos aromáticos de cada anillo aromático de estireno.

En segundo lugar, las unidades de estireno con forma de bloques se determinan integrando esa parte de la señal aromática del espectro de RMN-1H a partir de la señal mínima entre 6,88 y 6,80 hasta 6,2 ppm y dividiendo esta cantidad entre 2 para contar los 2 hidrógenos orto de cada uno de los anillos aromáticos de estireno en forma de bloque. La asignación de esta señal a los dos hidrógenos orto de los anillos de esas unidades de estireno que presentan dos vecinos más próximos de estireno fue documentada por F. A. Bovey, High Resolution RMN of Macromolecules (Academic Press, New York and London, 1972), capítulo 6.

La formación de bloques de estireno es simplemente el porcentaje de estireno con forma de bloques con respecto a las unidades totales de estireno:

$$\% \text{ en forma de bloques} = 100 \times (\text{Unidades de estireno en forma de bloques} / \text{Unidades de estireno totales})$$

Expresado de este modo, Polímero-Bd-S-(S)_n-S-Bd-Polímero, en el que cuando n es un número entero mayor que cero se define como estireno con forma de bloques. Por ejemplo, si n es igual a 8 en el ejemplo anterior, entonces el índice de formación de bloques sería de 80 %. Es preferible que el índice de formación de bloques sea menor que aproximadamente 40. Para algunos polímeros, que tienen contenidos de estireno de 10 % a 40 %, es preferible que el índice de formación de bloques sea menor que aproximadamente 10.

Esta estructura de distribución controlada es muy importante a la hora de manipular la resistencia y Tg del copolímero resultante, ya que la estructura de distribución controlada garantiza que no existe separación de fases virtual de los dos monómeros, es decir, al contrario que con los copolímeros de bloques en los que los monómeros actualmente permanecen como "microfases" por separado, con distintos valores de Tg, pero actualmente se encuentran unidos juntos. Esta estructura de distribución controlada garantiza que únicamente un Tg se encuentra presente y que, por tanto, se puede predecir el rendimiento térmico del copolímero resultante y, de hecho, se puede pre-determinar. Además, cuando se usa posteriormente un copolímero que presenta dicha estructura de distribución controlada como un bloque en un copolímero de di-bloque, tri-bloque o multi-bloque, el valor de Tg relativamente elevado hace posible, por medio de la presencia de una zona del copolímero con distribución controlada constituida de forma apropiada, una tendencia a la mejora del flujo y de la aptitud de procesado. También se puede conseguir una modificación de otras propiedades concretas.

En una realización preferida de la presente invención, el bloque de copolímero con distribución controlada presenta dos tipos de zonas diferentes – zonas ricas en dieno conjugado en un extremo del bloque y una zona rica en mono alquencil areno cerca del medio o del centro del bloque. Lo que resulta deseable es un bloque copolimérico con distribución controlada de mono alquencil areno/dieno conjugado, en el que la proporción de unidades de mono alquencil areno aumente gradualmente hasta un máximo cerca del medio o del centro del bloque y posteriormente disminuye de forma gradual hasta que el bloque copolimérico se encuentre completamente polimerizado. Esta estructura es distinta y diferentes de las estructuras adaptadas y/o aleatorias discutidas en la técnica anterior.

Con respecto a los parámetros particulares del copolímero de bloque con distribución controlada usado en la presente invención, el copolímero de bloques con distribución controlada hidrogenado presenta la configuración general A-B, A-B-A, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o sus mezclas, en las que n es un número entero de 2 a

aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en el que:

- 5
- i. antes de la hidrogenación cada bloque A es un bloque polimérico de mono alquencil areno y cada bloque B es un bloque copolimérico de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques (I_1) de menos que aproximadamente 40 por ciento;
- 10
- ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- 15
- iii. cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000;
- iv. cada bloque B comprende zonas terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades de dieno conjugado y una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades mono alquencil areno;
- v. la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso; y
- vi. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S_1) se encuentra entre 5 % y aproximadamente 75 %.

Los siguientes son intervalos preferidos para las diferentes propiedades del copolímero de bloque de distribución controlada:

- 20
- Preferentemente el mono alquencil areno es estireno y preferentemente el dieno conjugado es 1,3-butadieno, isopreno o sus mezclas, más preferentemente, 1,3-butadieno;
 - Preferentemente, el índice de formación de bloques (I_1) es de 1 a 40 %, más preferentemente de 1 a 10 %;
- 25
- La estructura es bien un copolímero de bloques A-B-A lineal o un copolímeros de bloques $(A-B)_nX$ radial en el que n es de 2 a 6. Para determinadas aplicaciones, se prefiere un copolímero de bloques lineal, mientras que para otras aplicaciones, se prefiere un copolímero de bloques radial o ramificado. También es posible tener una combinación de copolímero de bloques lineal y copolímero de bloques radial;
 - después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-5 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 95 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- 30
- preferentemente, cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000, más preferentemente entre aproximadamente 5.000 y 45.000 y preferentemente cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000 si es un copolímero de bloques lineal y la mitad de esa cantidad si es un copolímero de bloques radial;
- 35
- preferentemente la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en peso; y
 - preferentemente, el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S_1) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 %, más preferentemente entre 10 y 70 % en peso.

40 2. Modificador de suavizado adaptado hidrogenado

El modificador de suavizado adaptado hidrogenado usado con el copolímero de bloques de distribución controlada se encuentra relacionada de forma estructura con el carácter del bloque B del copolímero de bloques de distribución controlada en el que:

- 45
- i. el modificador de suavizado contiene al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques I_2 tal que la proporción de I_2/I_1 se encuentra entre 0,1 y 10,0;
- ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. la proporción de $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW_2) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución

controlada (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol;

iv. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S_2) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % y la proporción de S_2/S_1 se encuentra entre 0,5 y 1,5.

Los siguientes son intervalos preferidos para las propiedades del modificador de suavizado adaptado:

- 5
 - Preferentemente, al mono alquencil areno es estireno y preferentemente el dieno conjugado es 1,3-butadieno, isopreno o sus mezclas, más preferentemente, 1,3-butadieno.
 - Preferentemente, el índice de formación de bloques (I_2) es de 1 a 80 %, más preferentemente de 1 a 20
 - Preferentemente, la proporción de I_2/I_1 se encuentra entre 0,1 y 7,0 para composiciones opacas, y preferentemente entre 0,1 y 2,0 para composiciones transparentes;
- 10
 - Después de la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-5 % de los dobles enlaces areno y al menos aproximadamente 95 % de los dobles enlaces de dieno conjugado
 - la proporción de $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW_2) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución controlada (MW_1) es de 0,02 a 1,0, preferentemente de 0,05 a 0,6, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol; y
- 15
 - el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S_2) se encuentra entre aproximadamente 20 % y aproximadamente 50 % y la proporción de S_2/S_1 se encuentra preferentemente entre 0,75 y 1,25.
- 20
 - En determinados casos, es preferible tener un modificador de suavizado adaptado no hidrogenado. Por ejemplo, cuando se pretende reticular la mezcla de copolímero de bloques de distribución controlada y el modificador adaptado, la insaturación del modificador de suavizado adaptado permite la reticulación de la composición total por medio de, por ejemplo, peróxido, calentamiento y cizalladura, radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones.

3. Proceso total para preparar el copolímero de bloques de distribución controlada y el modificador de suavizado adaptado

La co-polimerización en disolución aniónica para formar los copolímeros de distribución controlada y los modificadores de suavizado adaptados de la presente invención se pueden llevar a cabo usando, en gran medida, materiales y métodos conocidos y empleados previamente. En general, la polimerización se consigue de forma aniónica, usando selecciones conocidas de materiales accesorios, que incluyen iniciadores de polimerización, disolventes, promotores y modificadores de estructura, pero en una característica preferida de la presente invención, en presencia de un determinado agente de distribución. Dicho agente de distribución es, en realizaciones preferidas, un éter que no forma quelatos. Ejemplos de dichos compuestos de éter son éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y tetrahidropirano y monoéteres alifáticos tales como éter dietílico y éter dibutílico. En algunos casos, en particular cuando el contenido de vinilo del dieno conjugado se encuentra por encima de 50 %, puede resultar necesario usar un agente de formación de quelatos, incluyen éteres de dialquilo de etilen glicol y poliéteres alifáticos tales como éter dimetílico de dietilenglicol y éter dietílico de dietilenglicol. Otros agentes de distribución incluyen, por ejemplo, orto-dimetoxibenceno o "ODMB", que en ocasiones es denominado agente de formación de quelatos. Preferentemente, el éter es un monoéter alifático, y más preferentemente es éter dietílico. Dicha co-polimerización se puede llevar a cabo como preparación discontinua, semi-discontinua o continua, siendo la discontinua la más preferida, pero no obstante, es importante que el agente de aleatorización se encuentre presente en el disolvente escogido antes de o de manera concurrente con el comienzo del proceso de co-polimerización.

La introducción del agente de distribución contrarresta la preferencia del extremo de cadena en crecimiento para unirse a un monómero con respecto a otro. Por ejemplo, en el caso de estireno y un dieno, la preferencia sería hacia el dieno. El agente de distribución opera para promover una co-polimerización de "distribución controlada" más eficaz de los dos monómeros ya que el extremo de cadena en crecimiento "observa" el otro. De este modo, el proceso de polimerización se "ajusta" para permitir la incorporación de cada uno de los monómeros en el polímero a aproximadamente la misma tasa. Dicho proceso da lugar a un copolímero que no tiene "largos recorridos" de ninguno de los componentes de monómero – en otras palabras, una copolímero de distribución controlada como se ha definido anteriormente. En el proceso preferido, el monómero de mono alquencil areno será casi consumido en el momento en el que la adición lenta de la segunda alícuota de dieno sea completa, de manera que la polimerización termine siendo rica en el dieno conjugado. Se pueden formar bloques cortos del monómero de dieno conjugado por medio de la polimerización, pero los bloques de monómero de mono alquencil areno únicamente se forman cuando la concentración del monómero de dieno conjugado se hace demasiado baja. En condiciones preferidas, el porcentaje acumulado de monómero de mono alquencil areno del bloque B alcanza un pico a aproximadamente 40 % -60 % de la conversión

total, pero únicamente supera el valor final en aproximadamente 25 % - 30 %. El resultado de esta distribución relativamente uniforme de monómeros es un producto que tiene un Tg sencillo, que es el promedio compensado de los valores de Tg de los dos homopolímeros correspondientes.

5 Como se aprecia anteriormente, preferentemente el agente de distribución es un éter que no forma quelatos. Por "que no forma quelatos" se entiende que dichos éteres no forman quelatos con el polímero en crecimiento, es decir, que no forma una interacción específica con el extremo de cadena, que procede del compuesto iniciador (por ejemplo, ión de litio). Debido a que los éteres que no forman quelatos usados en la presente invención operan modificando la polaridad de la carga de polimerización completa, preferentemente se usan en concentraciones relativamente grandes. Cuando se escoge éter dietílico, que es el preferido, preferentemente la concentración es de 10 15 aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 %, en peso de la carga de polimerización (disolvente y monómeros) y más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 % en peso. De forma alternativa, se pueden usar concentraciones más elevadas de este monoéter, pero parece que se incrementa el coste sin eficacia añadida. Cuando el agente de distribución es ODMB, típicamente la cantidad usada es de aproximadamente 20 a aproximadamente 400 partes por millón en peso ("PPMW"), basado en los contenidos totales del reactor, preferentemente de aproximadamente 20 a 15 aproximadamente 40 PPMW para productos de bajo contenido en vinilo y de aproximadamente 100 a 200 PPMW para productos de alto contenido en vinilo.

Otro aspecto importante de la presente invención es controlar la microestructura o el contenido de vinilo del dieno conjugado del bloque B de copolímero de distribución controlada y del modificador de suavizado. La expresión 20 "contenido de vinilo" se refiere al hecho de que se polimeriza un dieno conjugado por medio de adición-1,2 (en el caso de butadieno – sería adición-3,4 en el caso de isopreno). Aunque únicamente se forma un grupo "vinilo" puro en el caso de polimerización por adición-1,2 de 1,3-butadieno, los efectos de la polimerización por adición-3,4 de isopreno (y la adición similar para otros dienos conjugados) sobre las propiedades finales del copolímeros de bloques son similares. El término "vinilo" se refiere a la presencia de un grupo vinilo colgante sobre la cadena 25 polimérica. Cuando se hace referencia al uso de butadieno como dieno conjugado, es preferible que de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en moles de las unidades de butadieno condensado del bloque copolimérico presenten configuración de vinilo 1,2, según se determina por medio de análisis de RMN de protón. Para los copolímeros de bloques hidrogenados de forma selectiva, preferentemente de aproximadamente 30 a 30 aproximadamente 70 % en moles de las unidades de butadieno condensado deberían presentar una configuración 1,2. De manera eficaz, esto se controla variando la cantidad relativa del agente de distribución. Como se apreciará, el agente de distribución tiene una doble finalidad – crea la distribución controlada del mono alquencil areno y del dieno conjugado, y también controla la microestructura del dieno conjugado. La patente de EE.UU Re 27.145 describe proporciones apropiadas del agente de distribución con respecto a litio.

El disolvente usado como vehículo de polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el 35 extremo de cadena aniónico en crecimiento del polímero de conformación, se manipule de forma sencilla en unidades de polimerización comerciales y ofrezca características de solubilidad apropiadas al polímero producto. Por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos no polares, que generalmente carecen de hidrógenos ionizables, constituyen disolventes particularmente apropiados. Con frecuencia se usan alcanos cíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, todos ellos son relativamente no polares. Se pueden escoger otros 40 disolventes apropiados conocidos por el experto en la técnica que se comportan de manera eficaz en una configuración dada de condiciones de proceso, siendo la temperatura uno de los factores principales a tomar en consideración.

Los materiales de partida para preparar los nuevos copolímeros de distribución controlada y los modificadores de suavizado de la presente invención incluyen los monómeros iniciales. El alquencil areno se puede escoger entre 45 estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, vinil tolueno, vinilnaftaleno y para-butil estireno o sus mezclas. De estos, estireno es el más preferido, se encuentra comercialmente disponible, y es relativamente barato, a partir de varios fabricantes. En determinados casos, es preferible que el alquencil areno usado para los bloques A sea alfa-metilestireno o una mezcla de alfa-metilestireno y estireno. En ese caso, los bloques terminales presentan un Tg o temperatura de transición vítrea mayor.

50 Los dienos conjugados para su uso en el presente documento son 1,3-butadieno y butadienos sustituidos tales como isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1-fenil-1,3-butadieno o sus mezclas. De estos, el más preferido es 1,3-butadieno. Según se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, "butadieno" se refiere de forma específica a "1,3-butadieno".

Otros materiales de partida importantes para las co-polimerizaciones aniónicas incluyen uno o más iniciadores de 55 polimerización. En la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos de alquil litio y otros compuestos de organolitio tales como s-butillitio, n-butillitio, t-butillitio, amillitio y similares, incluyendo di-iniciadores tales como el aducto de di-sec-butillitio de m-diisopropenil benceno. La patente de EE.UU. N^o. 6.492.469 describe otros di-iniciadores. De los distintos iniciadores de polimerización, se prefiere s-butillitio. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (incluyendo monómeros y disolvente) en una cantidad calculada sobre la base de una 60 molécula de iniciador por cada cadena polimérica deseada. El proceso del iniciador de litio es bien conocido y se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.039.593 y Re. 21.145.

Típicamente, las condiciones de polimerización para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención son similares a las usadas para las polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención, preferentemente la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente -30 °C a aproximadamente 150 °C, más preferentemente de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 100 °C, y del modo más preferido, a la vista de las limitaciones industriales, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 90 °C. Preferentemente, se lleva a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno, y también se puede llevar a cabo bajo presión dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares. De manera general, esta copolimerización requiere menos que aproximadamente 12 horas, y se puede conseguir en de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, dependiendo de la temperatura, la concentración de los componentes de monómero, el peso molecular del polímero y la cantidad de agente de distribución que se emplea.

Como se ha comentado anteriormente, un importante descubrimiento de la presente invención es el control de la alimentación del monómero durante la polimerización del bloque B de distribución controlada. Para minimizar la formación de bloques, resulta deseable polimerizar tanto estireno como sea posible en presencia de butadieno. A tal fin, el proceso preferido añade la carga de estireno tan rápidamente como resulta posible, al tiempo que se añade el butadieno lentamente, para mantener una concentración no menor que aproximadamente 0,1 % en peso de butadieno durante el mayor tiempo posible, preferentemente hasta que el estireno se haya consumido casi por completo. Si la cantidad de butadieno cae por debajo de este nivel, existe riesgo de que se forme el bloque de estireno en este momento. De manera general, resulta indeseable formar un bloque de estireno durante la parte de carga de butadieno de la reacción.

Si se prepara el polímero por medio de un proceso completamente secuencial, es preferible garantizar que la adición de butadieno continúa hasta que se haya polimerizado aproximadamente 90 % de los monómeros del bloque B, y el porcentaje de monómero de mono alquencil areno en el conjunto del monómero sin reaccionar se haya reducido hasta menos que aproximadamente 20 % en peso, preferentemente menos que 15 % en peso. De este modo, se evita la formación de bloques de estireno durante la mayor parte de la polimerización y existe suficiente dieno conjugado sobrante al final de la polimerización para garantizar que la zona terminal del bloque B sea más rica en el monómero de dieno. El bloque de polímero resultante presenta zonas ricas en dieno próximas al comienzo y al final del bloque y una zona rica en areno próxima al centro del bloque. En los productos del proceso preferido, típicamente la parte primera de 15 a 25 % y la parte final de 75 a 85 % del bloque son ricas en dieno, considerándose que el resto es rico en areno. La expresión "rico en dieno" significa que la zona presenta una proporción medible más elevada de dieno con respecto a areno que la región central. Otra forma de expresar esto es que la proporción de unidades de mono alquencil areno aumenta gradualmente a lo largo de la cadena polimérica hasta un máximo próximo al medio o al centro del bloque y posteriormente disminuye gradualmente hasta que el bloque polimérico se encuentra completamente polimerizado. En una realización preferida, todo el mono alquencil areno y aproximadamente de 10 a 20 % del dieno conjugado se introducen en el reactor, y el resto del dieno conjugado se añade después de que haya polimerizado de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 % de los monómeros originales.

Cuando se prepara el copolímero de bloques de distribución controlada, típicamente es posible conseguir la distribución deseada de monómero de areno en el producto final usando el proceso descrito anteriormente si se usan niveles bastante elevados de agente de control de la distribución. A niveles elevados de estireno en la mitad de bloque y a niveles bajos del agente de control de la distribución, cierta formación de bloques resulta inevitable. Es preferible preparar estos productos por medio de acoplamiento. Esto garantiza que cualquier estireno en forma de bloques que se genere se encuentra localizado a cierta distancia de los bloques terminales. Cuando se preparan los polímeros de la presente invención por medio de acoplamiento, es preferible reservar de 5 % a 10 % de monómero de dieno, y añadir esta carga una vez que se haya completado la polimerización del areno. Esto garantiza que todas las cadenas terminan en una unidad de dieno. De manera general, los extremo de cadena de dieno en crecimiento reaccionan de manera más eficaz con los agentes de acoplamiento.

Si se preparan los productos de la presente invención en un proceso de reactor en el que se introduce el monómero B en un reactor que contiene el bloque A en crecimiento, es preferible comenzar la adición de monómero de dieno aproximadamente 1 minuto antes de comenzar la adición de monómero de areno. También resulta preferible introducir ambos monómeros de forma rápida en primer lugar y posteriormente disminuir la tasa de adición de dieno una vez que se haya añadido la mayor parte de monómero de areno. Este proceso garantiza que la zona inicial del bloque B sea rica en el monómero de dieno y genera un espacio suficientemente grande como para evitar que se produzca sub-alimentación en el monómero de dieno al comienzo de la etapa del proceso. Como se ha comentado anteriormente; las tasas óptimas dependen del contenido de estireno del bloque medio, la temperatura de reacción y el tipo y concentración de agente de control de distribución usado.

Para la distribución controlada o el bloque B, el porcentaje en peso de mono alquencil areno de cada bloque B se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % en peso, preferentemente entre aproximadamente 10 % en peso y aproximadamente 70 % en peso para los polímeros hidrogenados de forma selectiva.

Según se usa en el presente documento, "copolímero de bloques termoplástico" se define como un copolímero de bloques que tiene al menos un primer bloque de uno o más mono alquencil arenos, tales como estireno y un segundo bloque de un copolímero de distribución controlada de dieno y mono alquencil areno. El método para preparar este

copolímero de bloques termoplástico es por medio de cualesquiera de los métodos conocidos de forma general para las polimerizaciones de bloques. La presente invención incluye como realización una composición de copolímero termoplástico, que puede ser una composición de copolímero bien de di-bloques, tri-bloques, tetra-bloques o multi-bloques. En el caso de una composición de copolímero de di-bloques, un bloque es el bloque de homopolímero basado en alquencil-areno y se polimeriza con un segundo bloque de un copolímero de dieno de distribución controlada y un alquencil areno. En el caso de la composición de tri-bloques, comprende, como bloques terminales el homopolímero vítreo basado en alquencil-areno y como bloque medio el copolímero de distribución controlada de dieno y alquencil areno. Cuando se prepara una composición de copolímero de tri-bloques, en el presente documento se puede designar el copolímero de dieno/alquencil areno de distribución controlada como "B" y el homopolímero basado en alquencil-areno como "A". Las composiciones de tri-bloques de tipo A-B-A se pueden preparar bien por medio de polimerización secuencial o bien por medio de acoplamiento. En la técnica de polimerización secuencial en disolución, en primer lugar se introduce el mono alquencil areno para producir el bloque aromático relativamente duro, seguido de la introducción de la mezcla de dieno/alquencil areno de distribución controlada para formar el bloque medio, y posteriormente seguido de la introducción del mono alquencil areno para formar el bloque terminal. Además de la configuración A-B-A lineal, los bloques se pueden estructurar de manera que formen un polímero radial (ramificado), $(A-B)_nX$, o se pueden combinar ambos tipos de estructura en una mezcla. Además, queda contemplado la inclusión de copolímeros de bloques polimodales asimétricos, cuando algunos de los bloques A presentan pesos moleculares más elevados que los de algunos otros bloques A – por ejemplo, dicho polímero podría presentar la estructura $(A_1-B)_d-X-e(B-A_2)$ en la que d es de 1 a 30 y e es de 1 a 30, y el peso molecular de los bloques de A1 y A2 difiere en al menos 20 %. Algún copolímero de di-bloques A-B puede estar presente pero preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso del copolímero de bloques es A-B-A o radial (o de otro modo ramificado de manera que presente 2 o más bloque resinosos terminales por molécula) con el fin de conferir resistencia.

La preparación de polímeros radiales (ramificados) requiere una etapa de pos-polimerización denominada "acoplamiento". Es posible tener bien un copolímero de bloques ramificado de distribución controlada y/o bien un modificador de suavizado ramificado adaptado. En la fórmula radial anterior para el copolímero de bloques de distribución controlada, n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, y X es el remanente o el resto de un agente de acoplamiento. Se conoce una variedad de agentes de acoplamiento en la técnica e incluyen, por ejemplo, dihalo alcanos, haluros de silicio, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos (por ejemplo, adipato de dimetilo) y aceites epoxidizados. Se preparan polímeros con forma de estrella con agentes de acoplamiento de polialquencilo como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.985.830; 4.391.949 y 4.444.953; patente de Canadá N°. 716.645. Agentes de acoplamiento de polialquencilo apropiados incluyen divinilbenceno y preferentemente m-divinilbenceno. Se prefieren tetra-alcoxisilanos tales como tetra-etoxisilano (TEOS), diésteres alifáticos tales como adipato de dimetilo y adipato de dietilo, y compuestos epoxi aromáticos de diglucídilo tales como ésteres de diglucídilo que proceden de la reacción de bisfenol A y epiclorohidrina.

Tratamientos de pos-polimerización posibles adicionales que se pueden usar para modificar más la configuración de los polímeros incluyen la terminación de cadena. La terminación de cadena simplemente evita más polimerización y de este modo evita que el peso molecular crezca más allá de un punto deseado. Esto se consigue por medio de la desactivación de los átomos metálicos activos, en particular de los átomos de metal alcalino activos, y más preferentemente de los átomos de litio activos que permanecen cuando ha tenido lugar la polimerización de todo el monómero. Agentes de terminación de cadena eficaces incluyen agua, alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, 2-etilhexanol, sus mezclas y similares; y ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico, sus mezclas y similares. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 4.788.361. Otros compuestos de la técnica anterior son conocidos por desactivar los sitios activos o sitios de átomo de metal en crecimiento, y se puede usar cualquiera de estos compuestos conocidos. De manera alternativa, el copolímero en crecimiento se puede hidrogenar de forma simple para desactivar los sitios de metal.

Los procedimientos de polimerización descritos anteriormente en el presente documento, que incluyen la preparación del copolímero de dieno/alquencil areno y los copolímeros de di-bloque y multi-bloque preparados con ellos, se pueden llevar a cabo sobre un intervalo de contenido en sólidos, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 % en peso del disolvente y los monómeros, del modo más preferido de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso. Para polimerizaciones de alto contenido en sólidos, es preferible añadir cualquier monómero dado, que puede incluir, como se ha mencionado anteriormente, un homopolímero preparado previamente o copolímero, en incrementos con el fin de evitar la superación de la temperatura de polimerización deseada. Las propiedades del polímero final de tri-bloque dependen de en cierto modo del contenido resultante de alquencilo y del contenido de dieno. Es preferible que, con el fin de garantizar un rendimiento considerablemente elastomérico al tiempo que se mantiene un valor de Tg elevado de manera deseable y propiedades de resistencia, así como al transparencia deseada, el contenido de alquencil areno del polímero de tri-bloque y de multi-bloque sea mayor que aproximadamente 20 % en peso, preferentemente de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 % en peso. Esto significa que básicamente todo el contenido restante, que es parte del bloque de dieno/alquencil areno, es dieno.

También es importante controlar el peso molecular de los distintos bloques. Para el dibloque B, los pesos de bloque deseados son de 3.000 a aproximadamente 60.000 para el bloque A de mono alquencil areno, y de 30.000 a aproximadamente 300.000 para el bloque B de dieno conjugado/mono alquencil areno de distribución controlada. Los

intervalos preferidos son de 5000 a 45.000 para el bloque A y de 50.000 a aproximadamente 250.000 para el bloque B. Para el tri-bloque, que puede ser un copolímero de bloques secuencial ABA o acoplado $(AB)_2X$, el bloque A debería ser de 3.000 a aproximadamente 60.000, preferentemente de 5.000 a 45.000, mientras que el bloque B para el bloque secuencial debe ser de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 300.000, y los bloques B (dos) para el polímero acoplado la mitad de esa cantidad. El peso molecular medio total del copolímero de tri-bloque debería ser de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 400.000, y para el copolímero radial de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 600.000. Para el copolímero de tetra-bloque ABAB el tamaño de bloque para el bloque B debería ser de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 40.000 y los otros bloques pueden ser similares al del copolímero de tri-bloque secuencial. Estos pesos moleculares se determinan del modo más preciso por medio de mediciones de dispersión de luz y se expresan como peso molecular pico.

4. Proceso de reactor por separado para preparar componentes

Una alternativa para preparar las composiciones in-situ de la presente invención es polimerizar el modificador de suavizado por separado del copolímero de bloques de distribución controlada en un reactor por separado. De este modo, son posibles las siguientes alternativas:

15 a) Adición de una disolución de modificador de suavizado adaptado antes o durante la preparación del copolímero de bloques de distribución controlada.

De manera opcional, se podría usar la disolución de modificador de suavizado adaptado como disolvente para la síntesis del copolímero de bloques de distribución controlada. Debido a que el modificador adaptado puede presentar bajo peso molecular (con respecto al peso molecular de entrelazamiento del polímero), es posible escoger las condiciones tales que contribuyan poco a la viscosidad en disolución de la mezcla. Con frecuencia, la viscosidad en disolución es el factor limitante que afecta a la cantidad de copolímero de bloques que se puede preparar en un proceso de polimerización discontinua. En este esquema, en esencia, el modificador de suavizado adaptado que está sustituyendo a parte del disolvente que se habría usado presentó el copolímero de bloques de distribución controlada preparado según el modo normal. Cuando la disolución de la mezcla se termina, se genera más producto, copolímero de bloques de base más modificador, por cada libra de disolución que el que se habría obtenido en caso de haber preparado el copolímero de bloques de base según el modo normal. Se ha mejorado la eficacia del procesos de polimerización.

b) Adición de un disolución de modificador de suavizado adaptado después de la preparación del copolímero de bloques de base.

30 El copolímero de bloques de distribución controlada podría prepararse antes de la adición de la disolución de modificador de suavizado adaptado y se podrían mezclas las dos corrientes antes de las otras etapas de tratamiento del polímero tales como hidrogenación, o lavado o adición de anti-oxidantes. Dicho proceso presentaría el beneficio de no tener que aplicar estas técnicas de pos-polimerización a las dos corrientes por separado.

c) Adición de la disolución de modificador de suavizado adaptado justo antes del acabado.

35 Incluso si las disoluciones de copolímero de bloques de distribución controlada y modificador de suavizado adaptado se únicamente se combinan inmediatamente antes de la etapa de retirada del disolvente, este proceso presenta el beneficio de poder preparar de forma sencilla los dos componentes por medio de los métodos que mejor se adapten a cada uno de ellos. Los dos procesos de polimerización no se encuentran restringidos únicamente a condiciones de procesado que sean compatibles con ambas preparaciones. Se prevé un proceso robusto. De igual forma, se puede llevar a cabo un proceso de retirada más eficaz desde el punto de vista energético, ya que la mezcla presentará un contenido de sólidos más elevado que el propio de la disolución de copolímero de bloques inicial.

d) Adición de la disolución de modificador de suavizado adaptado a una disolución de copolímero de bloques con distribución controlada re-disuelto, y posteriormente acabado.

45 En este ejemplo, se re-disuelve un copolímero de bloques sólido de distribución controlada en un disolvente apropiado y posteriormente se combina con la disolución de modificador de suavizado adaptado antes del acabado de ambos materiales juntos.

5. Proceso de reactor sencillo para preparar componentes

Por otra parte, la preparación del modificador de suavizado adaptado y del copolímero de bloques de distribución controlada en el mismo reactor evita la necesidad de un segundo recipiente de polimerización y del equipamiento de control de proceso asociado. En este enfoque, se pueden reducir considerablemente los costes de equipamiento. Sin pretender que el proceso quede limitado a los conceptos descritos anteriormente, los siguientes ejemplos se ofrecen como ilustrativos del modo en el que este enfoque puede llevarse a la práctica.

a) Preparación del modificador de suavizado adaptado antes de la preparación del copolímero de bloques de distribución controlada

Este enfoque es esencialmente el mismo que se ha mencionado anteriormente para el caso en el que se usar la disolución de modificador de suavizado adaptado para sustituir parte del disolvente para la preparación del copolímero de bloques. Se pueden lograr todas las eficacias de ese proceso con el beneficio añadido de que únicamente se usa un recipiente en el presente ejemplo.

- 5 b) Preparación del modificador de suavizado adaptado durante la preparación del bloque B, en el que el bloque B del copolímero de bloques de distribución controlada se sintetiza en primer lugar.

En este enfoque, se añade suficiente iniciador para comenzar la polimerización tanto del modificador adaptado como del copolímero de bloques de distribución controlada al mismo tiempo. Cuando se producido la polimerización de suficiente monómero (controlado por medio de la adición programada del monómero o de controlado por medio del tiempo de terminación bajo un esquema cinético regulado) para preparar el modificador adaptado con el peso molecular deseado, se terminan los extremos de cadena en crecimiento de la parte de la mezcla del modificador adaptado mediante la adición de la cantidad apropiada de un resto prático tal como un alcohol. Se deja que continúe la polimerización del resto de cadenas en crecimiento que son las del copolímero de bloques de base incipiente, hasta que se completa el primer bloque del copolímero. En ese momento, la adición del segundo monómero(s), permite la construcción de un copolímero de bloques usando técnicas convencionales para la síntesis de dichos polímeros (con el fin de incluir la adición secuencial de métodos de monómero, técnicas químicas de acoplamiento y varias técnicas de pos polimerización tales como hidrogenación). Este enfoque presenta todas las ventajas del primer método descrito en esta sección, con la ventaja añadida de que se ha eliminado una etapa de polimerización de manera que se puede conseguir un tiempo de ciclo de polimerización más corto.

- 20 c) Preparación del modificador de suavizado adaptado durante la preparación del bloque B del polímero de bloques de distribución controlada, en el que el bloque B se sintetiza al final.

El inverso del proceso anterior consiste en preparar el modificador de suavizado adaptado durante la última etapa de polimerización para el copolímero de bloque de distribución controlada. En este proceso, se añade una segunda carga de especie de iniciador en un momento apropiado durante la última etapa de la polimerización del copolímero de bloques de distribución controlada para permitir el "re-inicio" de la polimerización y la propagación suficiente de las especies iniciadas de forma pura con el fin de generar el modificador de suavizado adaptado de peso molecular deseado. Se podría introducir un nuevo lote de iniciador en una polimerización en curso justo en el momento de preparar la molécula apropiada. De manera alternativa, se podría añadir un nueva carga de monómero después de la adición de la alícuota de nuevo iniciador para permitir la polimerización del modificado de suavizado adaptado y la finalización de la polimerización del copolímero de bloques de distribución controlada. Posteriormente se sometería a terminación la mezcla de disolvente del copolímero de bloques de distribución controlada y modificador adaptado mediante la adición de una especie ácida y de manera opcional hidrogenada. A continuación, se puede recuperar la mezcla resultante a partir del disolvente usando los métodos que se usan normalmente para recuperar el copolímero de bloques de distribución controlada. Como se ha descrito anteriormente, este enfoque podría dar como resultado un ciclo de tiempo de polimerización más corto debido a que el modificador adaptado se prepara de manera concurrente con el copolímero de bloques de base.

- d) Preparación del modificador de suavizado adaptado después de la preparación del último segmento del copolímero de bloques de distribución controlada.

En este enfoque, se completa la síntesis del copolímero de bloques de distribución controlada y se someten a terminación los extremos de cadena en crecimiento del copolímero de bloques de base de manera opcional mediante acoplamiento, protonación, reacción con un agente de sellado o mediante transferencia de cadena a una especie de iniciación. En este momento de la preparación, se re-inicia la polimerización mediante la adición de una cantidad apropiada de un agente de iniciación (podría ser en parte o en total una especie de transferencia de cadena activada). Se añade suficiente monómero para completar la polimerización del modificador adaptado sobre el cual se añade el agente de terminación para completar el proceso de polimerización. Este enfoque presenta ventajas similares a las mencionadas en el primer ejemplo anterior, con la consideración de que la preparación del copolímero de bloques de distribución controlada puede ser más directa (no contaminado con los agentes de terminación y cosas de ese tipo). Posteriormente, se puede recuperar la mezcla del modificador adaptado y copolímero de bloques de distribución controlada a partir del disolvente usando cualesquiera de los métodos que son estándar para la recuperación del copolímero de bloques de distribución controlada.

Etapa de hidrogenación

Tras la polimerización, se someten a hidrogenación tanto el copolímero de bloques de distribución controlada como el modificador de suavizado adaptado. La hidrogenación preferida es una hidrogenación de las partes de dieno del copolímero de bloques final y del modificador de suavizado adaptado. De manera alternativa, tanto los bloques B como los bloques A se pueden someter a hidrogenación, o se puede hidrogenar únicamente parte de los bloques B. De manera general, la hidrogenación mejora la estabilidad térmica, la estabilidad frente a la luz ultravioleta, la estabilidad oxidativa y, por tanto, el desgaste a la intemperie del polímero final. Una ventaja principal de la presente invención es que la distribución del agente, tal como el monoéter que no forma quelatos, que se encuentra presente durante el proceso de polimerización inicial, no interfiere con o de otro modo "envenena" el catalizador de

hidrogenación, y de este modo se elimina la necesidad de etapas adicionales de retirada.

La hidrogenación se puede llevar a cabo por medio de cualesquiera procesos de varias hidrogenaciones o de hidrogenación de selectiva conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, se ha logrado dicha hidrogenación usando métodos tales como los mostrados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.595.942; 3.634.549; 3.670.054; 3.700.633 y Re. 27.145. Estos métodos operan para hidrogenar polímeros que contienen insaturación aromática o etilénica y están basados en la operación de un catalizador apropiado. Dicho catalizador, o precursor de catalizador, preferentemente comprende un metal del Grupo VIII tal como níquel o cobalto que se combina con un agente reductor apropiado tal como un alquilo de aluminio o hidruro de un metal que se escoge entre los Grupos I-A, II-A y III-B del Sistema Periódico de Elementos, en particular litio, magnesio o aluminio. Se puede conseguir esta preparación en un disolvente apropiado o diluyente a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C. Otros catalizadores que son útiles incluyen sistemas de catalizador basados en titanio.

La hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales que se haya reducido al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces del dieno conjugado y entre cero y 10 % de los dobles enlaces de areno. Intervalos preferidos son que se reduce al menos aproximadamente 95 % de los dobles enlaces de dieno conjugado y más preferentemente se reduce aproximadamente 98 % de los dobles enlaces de dieno conjugado. De manera alternativa, es posible hidrogenar el polímero de forma que también se reduce la insaturación aromática más allá de 10 % del nivel mencionado anteriormente. Normalmente, dicha hidrogenación exhaustiva se consigue a temperaturas elevadas. En ese caso, se puede reducir los dobles enlaces tanto del dieno conjugado como del areno en 90 % o más.

Una vez que la hidrogenación es completa, es preferible extraer el catalizador mediante agitación con la disolución de polímero una cantidad relativamente grande de ácido acuoso (preferentemente 20-30 % en peso), a una proporción en volumen de aproximadamente 0,5 partes de ácido acuoso con respecto a 1 parte de disolución de polímero. Ácidos apropiados incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos. Esta agitación se continúa a aproximadamente 50 °C durante de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos al tiempo que se rocía con una mezcla de oxígeno en nitrógeno. Es preciso prestar atención a esta etapa para evitar la formación de una mezcla explosiva de oxígeno e hidrocarburos.

Como se ha descrito anteriormente, se puede hidrogenar de forma independiente el copolímero de bloques de distribución controlada, y posteriormente se puede mezclar con la disolución que contiene el modificador de suavizado adaptado antes de la retirada del disolvente, o se puede mezclar después de la polimerización e hidrogenar en un lote único. Además, es posible usar un modificador de suavizado adaptado no hidrogenado con el copolímero de bloques hidrogenado de distribución controlada.

Como etapa adicional también es posible funcionalizar tanto el CDDB como el TSM. En esta alternativa, se puede funcionalizar el CDDB y el TSM de la presente invención de varias formas. Una forma es mediante tratamiento con un monómero insaturado que tiene uno o más grupos funcionales o sus derivados, tales como grupos de ácido carboxílico y sus sales, anhídridos, ésteres, grupos imida, grupos amida y cloruros ácidos. Los monómeros preferidos que se pueden injertar sobre los copolímeros de bloques son anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico y sus derivados. Una descripción mayor de la funcionalización de tales copolímeros de bloques se puede encontrar en Gergen et al., patente de EE.UU. N°. 4.578.429 y en la patente de EE.UU. N°. 5.506.299. De otra manera, los polímeros de la presente invención se pueden funcionalizar mediante injertado de compuestos que contienen silicio o boro en el polímero, como se muestra en la patente de EE.UU. N°. 4.882.384. De otra manera, el copolímero de bloques de la presente invención se puede poner en contacto con un compuesto de alcoxi-silano para formar un copolímero de bloques modificado de silano. De otra manera, el copolímero de bloques de la presente invención se puede funcionalizar mediante injertado de al menos una molécula de óxido de etileno en el polímero, como se muestra en la patente de EE.UU. N°. 4.898.914, o mediante reacción del polímero con dióxido de carbono, como se muestra en la patente de EE.UU. N°. 4.970.265. Todavía, los copolímeros de bloques de la presente invención se pueden metalizar como se muestra en las patentes de EE.UU. Nos. 5.206.300 y 5.276.101, en las que el polímero se pone en contacto con un alquilo de metal alcalino, tal como alquil litio. E incluso, los copolímeros de la presente invención se pueden funcionalizar mediante la adición de grupos sulfónicos al polímero, como se muestra en el documento de EE.UU. 5.516.831.

7. Etapa de acabado

La última etapa, que sigue a todas las polimerización(es) así como también a la etapa de hidrogenación, es una tratamiento de acabado para retirar los polímeros finales del disolvente. Se conocen varios medios y métodos por parte de los expertos en la técnica, e incluyen el uso de vapor para evaporar el disolvente, y la coagulación del polímero seguido de filtración. El resultado final es una composición de copolímero de bloques "limpia" útil para una amplia variedad de aplicaciones interesantes, de acuerdo con sus propiedades.

8. Usos finales y aplicaciones

Las composiciones de polímero de la presente invención son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. La siguiente es una lista parcial de muchos usos finales potenciales o aplicaciones: sobre-moldeo, higiene personal,

productos moldeados y sometidos a extrusión, películas de barrera, envasado, cierres tales como corchos sintéticos y precintos para tapones, catéteres para entubado, recipientes, incluyendo recipientes para alimentos y bebidas, aplicaciones para el interior de automóviles, juntas para ventanas, geles de aceite, productos esponjosos, fibras que incluyen bicomponentes y monofilamentos, adhesivos, cosméticos y productos médicos.

- 5 Finalmente, las composiciones de copolímero de la presente invención se pueden someter a formación de compuestos con otros componentes que no afecten de manera negativa a las propiedades del copolímero. Materiales ejemplares que se podrían usar como componentes adicionales incluirían, sin limitación, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, tensioactivos, ceras, promotores de flujo, aceites de proceso tradicionales, materia particulada y materiales añadidos para mejorar la aptitud de procesado y la manipulación de las pellas de la
10 composición. Además, las composiciones de copolímero se pueden formular con otros polímeros, incluyendo a modo de ilustración y sin limitación, poliolefinas (por ejemplo, homopolímeros de propileno y copolímeros, homopolímeros de etileno y copolímeros y homopolímeros de butileno y copolímeros), polímeros de estireno (por ejemplo, homopolímeros de poliestireno, HIPS, ABS, SAN), termoplásticos de ingeniería, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, polímeros funcionalizados (por ejemplo, PP maleado, S-EB-S maleado), copolímeros de
15 bloques de dieno conjugado (por ejemplo, S-IS, S-B-S, S-I/B-S), copolímeros de bloques de dieno y estireno conjugado (por ejemplo, S-EB-S, S-EP-S-, S-EP, S-EB) y similares.

Se pretende que los siguientes ejemplos sean únicamente ilustrativos, y no se pretende que sean o deban ser interpretados como limitantes en ningún caso del alcance de la presente invención.

Ejemplo Nº. 1

- 20 Se prepararon una serie de modificadores de suavizado adaptados mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en presencia de éter dietílico, un agente de control de distribución. Se hidrogenaron los copolímeros insaturados usando una técnica de Ni/Al. Se preparó un modificador de suavizado adaptado representativo, TSM-6, en condiciones estándar de copolimerización aniónica mediante la iniciación de la reacción de estireno (0,92 kg) y butadieno (0,93 kg) a 45 °C con s-butilitio (289 ml de una disolución de 12 % en peso) en presencia de un agente de
25 control de la distribución, éter dietílico (9,8 kg), usando ciclohexano (123 kg) como disolvente. Tras la iniciación de la polimerización de los cargas discontinuas de los monómeros, se introdujeron 6,43 kg de estireno restante y 11 kg de butadieno a una tasa de aproximadamente 0,75 kg/min y 0,34 kg/min, respectivamente; se dejó aumentar la temperatura hasta aproximadamente 60 °C. Cuando se completó la polimerización, se terminó al reacción con aproximadamente 20 mililitros de metanol. El modificador de suavizado adaptado, insaturado, resultante presentó un peso molecular de 60,7 kg/mol, un contenido de vinilo de 34,6 % y un contenido de poliestireno de 37,6 % por
30 RMN¹H. Se midió que la formación de bloques de estireno por medio de RMN¹H fue de 11 %, indicando que una mayoría considerable del estireno fue separada de las otras unidades de estireno por parte de al menos una unidad de butadieno. Posteriormente, se hidrogenó este polímero hasta una insaturación residual de 0,05 miliequivalentes de olefina/gramo usando un catalizador de Ni/Al (aproximadamente 20 PPM de Ni) a 700 psi de hidrógeno, 85 °C. Se oxidó el catalizador y se extrajo poniendo en contacto el cemento con ácido fosfórico acuoso al tiempo que se rociaba con una mezcla gaseosa de N₂/O₂. Posteriormente, se lavó el cemento con agua destilada (al tiempo que se rociaba con N₂/O₂) y se neutralizó cualquier ácido residual mediante rociado con amoníaco. A continuación se lavó el cemento con agua desionizada y se añadieron 19 gramos de Irganox 1010 (0,07 % en peso de base de polímero) como estabilizador. En este momento, el contenido en sólidos fue de 13 % en peso.
- 35
- 40 Se prepararon los modificadores de suavizado adaptados que se describen en la Tabla 1, en reactores separados, usando técnicas de copolimerización aniónica y métodos de hidrogenación relacionados pero cantidades diferentes de reactivos. TSM-1, TSM-2 y TSM-10 son modificadores de suavizado adaptados preparados en presencia de CDBC.

Tabla 1: Modificadores de suavizado adaptados preparados por separado

Muestra	MW (kg/mol)	Vinilo (%)	PSC (% en peso)	Índice de formación de bloques (%)
TSM-1	99	38	38	< 5
TSM-2	65	38	38	< 5
TSM-3	3	39	25	5
TSM-4	6	39	25	4
TSM-5	14	37	25	2
TSM-6	61	35	38	11
TSM-7	21	35	25	1
TSM-8	73	35	39	31
TSM-9*	76	38	36	22

Muestra	MW (kg/mol)	Vinilo (%)	PSC (% en peso)	Índice de formación de bloques (%)
TSM-10	56	25	38	< 5
TSM-11	76	36	35	24
TSM-12	70	35	39	6

TSM-9* es una mezcla de TSM-11 y TSM-12.
 En la que "MW" = peso molecular pico medido por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel, "vinilo" = parte del butadieno que se polimerizó por medio de adición-1,2 y se mide usando un método de RMN-H, "PSC" = contenido de estireno del modificador de suavizado adaptado, TSM, polímero medido por RMN-H e "Índice de Formación de Bloques" es una medición de las unidades de estireno que presentan vecinos más próximos de estireno en la cadena de polímero de TSM.

Ejemplo Nº. 2A (copolímero CDBC-6 de bloques de distribución controlada acoplado)

Se prepararon copolímeros de bloques de distribución controlada saturados, CDBC's, usando el procedimiento descrito en la solicitud de patente publicada de EE.UU. 2003/0176582 A1, publicada el 18 de septiembre de 2003. En un ejemplo representativo (CDBC-6), se inició la polimerización aniónica de estireno en un disolvente mixto de éter dietílico (6 % en peso)/ciclohexano mediante la adición de s-BuLi (estireno/s-BuLi = 9,6 (kg/mol)). Cuando se había consumido el estireno, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel, GPC; el peso molecular del bloque de estireno preparado de este modo fue de 9,7 kg/mol. Se trató la disolución de poliestireno en crecimiento con una mezcla de butadieno y estireno para preparar el bloque de copolímero de distribución controlada. Se graduó la adición de los dos monómeros para mantener una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó usando GPC y RMN de protón, (RMN-H). A partir de estos análisis, se dedujo que el segmento de distribución controlada presentó un peso molecular de 40,4 kg/mol, un contenido de estireno de 25 % en peso, un nivel de adición-1,2 de butadieno de 37 % y que se controló la distribución de estireno hasta una formación de bloques de menos que 5 %. Se trató la disolución de copolímero de dibloques en crecimiento con metiltrimetoxisilano (MTMS) a una proporción aproximadamente 0,5 moles de MTMS por cada mol de polímero-anión de Li, para acoplar las cadenas en crecimiento. Después de dejar transcurrir la reacción de acoplamiento durante 15 minutos, se trató la disolución de polímero en crecimiento con MeOH (aproximadamente 10 % molar en base a la carga inicial de s-BuLi) para someter a terminación los extremos de cadena en crecimiento que pudieran quedar sin reaccionar con el agente de acoplamiento. El análisis de la disolución de polímero terminado por medio de GPC indicó que aproximadamente 90 % de las cadenas de dibloque en crecimiento se había acoplado, de estas aproximadamente 94 % fueron lineales, siendo el resto fundamentalmente un polímero radial de 3 brazos.

Se hidrogenó el cemento de polímero usando una técnica de Co/A1 hasta una insaturación residual de < 0,1 meq/g en la parte de butadieno del polímero. Se sometió a extracción el catalizador de hidrogenación en una disolución acuosa de ácido fosfórico tras oxidación con una mezcla de aire y nitrógeno. Se puso en contacto la disolución de polímero resultante con un exceso de amoníaco para neutralizar el ácido fosfórico retenido y se retiró el disolvente para recuperar el polímero.

Ejemplo Nº. 2B (CDBC-1 seguido de fabricación de TSM-1)

En este ejemplo (CDBC-1), se inició la polimerización de estireno en un disolvente mixto de éter dietílico (6 % en peso)/ciclohexano mediante la adición de s-BuLi (estireno/s-BuLi = 29,0 (kg/mol)). Cuando se había consumido el estireno, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel, GPC; el peso molecular del bloque de estireno preparado de este modo fue de 30,1 kg/mol. Se trató la disolución de poliestireno en crecimiento con una mezcla de butadieno y estireno para preparar el bloque de copolímero de distribución controlada. Se graduó la adición de los dos monómeros para mantener una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó usando GPC y RMN de protón, RMN-H. A partir de estos análisis, se dedujo que el segmento de distribución controlada presentó un peso molecular de 78,9 kg/mol, un contenido de estireno de 38 % en peso, un nivel de adición-1,2 de butadieno de 35 % y que se controló la distribución de estireno hasta una formación de bloques de menos que 5 %. Se trató la disolución de copolímero de dibloques en crecimiento con metiltrimetoxisilano (MTMS) a una proporción aproximadamente 0,5 moles de MTMS por cada mol de polímero-anión de Li, para acoplar las cadenas en crecimiento. Después de dejar transcurrir la reacción de acoplamiento durante 30 minutos, se trató la disolución de polímero en crecimiento con MeOH (aproximadamente 10 % molar en base a la carga inicial de s-BuLi) para someter a terminación los extremos de cadena en crecimiento que pudieran quedar sin reaccionar con el agente de acoplamiento. El análisis de la disolución de polímero terminado por medio de GPC indicó que aproximadamente 90 % de las cadenas de dibloque en crecimiento se había acoplado, de estas aproximadamente 97 % fueron lineales, siendo el resto fundamentalmente un polímero radial de 3 brazos.

En este ejemplo, se preparó el modificador de suavizado adaptado (TSM-1) en el mismo reactor. Se añadieron una fracción del butadieno y todo el estireno deseado al cemento terminado preparado anteriormente. Se valoró el metanol en exceso; se añadió lentamente la disolución de s-butilitio hasta que el análisis espectroscópico indicó la aparición de color, y posteriormente se inició la polimerización mediante la adición de s-BuLi (estireno + butadieno total/s-BuLi = 45,0 (kg/mol)). Se añadió el butadieno restante a una tasa para mantener una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se terminó la reacción mediante la adición de metanol (aproximadamente 10 % de exceso molar basado en la segunda carga de butillitio). Se esperaba que los monómeros añadidos en este segunda polimerización dieran lugar a TSM de aproximadamente 45 kg/mol formado por 38 % de estireno; se esperaba que poco o nada del estireno experimentara polimerización en forma de bloques. Se esperaba que la proporción de las dos cargas de iniciación produjera una composición de polímero final formada por aproximadamente 33 % de TSM, 77 % de CDBC. Mientras que el análisis de RMN H del producto fue coherente con esta conclusión, GPC del producto indicó que la mayoría de las cadenas de TSM había alcanzado un MW mucho más elevado (aproximadamente 99 kg/mol), y aproximadamente 1/3 de las cadenas se había injertado sobre las cadenas de CDBC en algún momento, bastante después de su propagación, por medio de reacción con el grupo de Si-metoxi restante de las cadenas acopladas lineales.

Posteriormente, se hidrogenó el cemento de polímero usando una técnica de Co/A1 hasta una insaturación residual de 0,3 meq/g en la parte de butadieno del polímero. Se sometió a extracción el catalizador de hidrogenación en una disolución acuosa de ácido fosfórico después de la oxidación con una mezcla de aire y nitrógeno. Se puso en contacto la disolución de polímero resultante con un exceso de amoníaco para neutralizar el ácido fosfórico retenido y se retiró el disolvente para recuperar el polímero.

Ejemplo Nº 2C (copolímeros CDBC-4 de bloques de distribución controlada secuenciales)

En un ejemplo representativo (CDBC-4), se inició la polimerización aniónica de estireno en un disolvente mixto de éter dietílico (6 % en peso)/ciclohexano mediante la adición de s-BuLi (estireno/s-BuLi = 28 (kg/mol)). Cuando se había consumido el estireno, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel, GPC; el peso molecular del bloque de estireno preparado de este modo fue de 28,8 kg/mol. Se trató la disolución de poliestireno en crecimiento con una mezcla de butadieno y estireno para preparar el bloque de copolímero de distribución controlada. Se graduó la adición de los dos monómeros para mantener una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó usando GPC y RMN de protón, RMN-H. A partir de estos análisis, se dedujo que el segmento de distribución controlada presentó un peso molecular de 129,7 kg/mol, un contenido de estireno de 38 % en peso, un nivel de adición-1,2 de butadieno de 36 % y que se controló la distribución de estireno hasta una formación de bloques de menos que 1 %. Se trató la disolución de copolímero de dibloques en crecimiento con monómero de estireno adicional para preparar el segmento de copolímero de bloques. Cuando se había consumido todo el monómero, se trató la disolución de polímero en crecimiento con MeOH (aproximadamente 10 % molar de exceso en base a la carga inicial de s-BuLi) para someter a terminación los extremos de cadena en crecimiento. El análisis de la disolución de polímero terminado por medio de GPC y RMN-H permitió el hallazgo de que el peso molecular final del bloque de estireno fue de 31,1 kg/mol y de que el contenido de estireno del polímero fue de 59 % en peso.

Se hidrogenó el cemento de polímero usando una técnica de Co/A1 hasta una insaturación residual de < 0,3 meq/g en la parte de butadieno del polímero. Se sometió a extracción el catalizador de hidrogenación en una disolución acuosa de ácido fosfórico tras oxidación con una mezcla de aire y nitrógeno. Se puso en contacto la disolución de polímero resultante con un exceso de amoníaco para neutralizar el ácido fosfórico retenido y se retiró el disolvente para recuperar el polímero.

Ejemplo Nº. 2D (copolímero (CDBC-2) de bloques de distribución controlada secuencia, seguido de TSM-21)

Se preparó el copolímero de bloques de distribución controlada saturado CDBC-2, usando el procedimiento descrito en la solicitud de patente publicada de EE.UU. 2003/0176582 A1, publicada el 18 de septiembre de 2003. En este ejemplo, se inició la polimerización aniónica de estireno en un disolvente mixto de éter dietílico (6 % en peso)/ciclohexano mediante la adición de s-BuLi (estireno/s-BuLi = 29,0 (kg/mol)). Cuando se había consumido el estireno, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel, GPC; el peso molecular del bloque de estireno preparado de este modo fue de 28,2 kg/mol. Se trató la disolución de poliestireno en crecimiento con una mezcla de butadieno y estireno para preparar el bloque de copolímero de distribución controlada. Se graduó la adición de los dos monómeros para mantener una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se inactivó una alícuota de la disolución de polímero en crecimiento y se analizó usando GPC y RMN de protón, RMN-H. A partir de estos análisis, se dedujo que el segmento de distribución controlada presentó un peso molecular de 144,1 kg/mol, un contenido de estireno de 38 % en peso, un nivel de adición-1,2 de butadieno de 34 % y que se controló la distribución de estireno hasta una formación de bloques de menos que 1 %. Se trató la disolución de copolímero de dibloques en crecimiento con monómero de estireno adicional para preparar el segmento de copolímero de bloques. Cuando se había consumido todo el monómero, se trató la disolución de polímero en crecimiento con MeOH para someter a terminación los extremos de cadena en crecimiento. El análisis

de la disolución de polímero terminado por medio de GPC y RMN-H permitió el hallazgo de que el peso molecular final del bloque de estireno fue de 37,7 kg/mol y de que el contenido de estireno del polímero fue de 57 % en peso.

En este ejemplo, se preparó el modificador de suavizado adaptado (TSM-2) en el mismo reactor después de la polimerización de CDBC. Se añadieron una fracción de butadieno y todo el estireno deseado al cemento terminado preparado anteriormente. Se valoró el exceso de metanol; se añadió lentamente la disolución de s-butillitio hasta que el análisis espectroscópico indicó la aparición de color, y posteriormente se inició la polimerización mediante la adición de s-BuLi (estireno + butadieno total/s-BuLi = 38,4 (kg/mol)). Se añadió el butadieno restante a una tasa tal que se mantuvo una concentración baja pero finita de butadieno durante toda la reacción. Cuando se habían consumido todos los monómeros, se sometió a terminación la reacción mediante la adición de metanol (aproximadamente 10 % molar en exceso basado en la segunda carga de butillitio). Se esperaba que los monómeros añadidos en esta segunda polimerización dieran lugar a TSM de aproximadamente 39 kg/mol formado por 38 % de estireno; se esperaba que poco o nada del estireno experimentara polimerización en forma de bloques. Se esperaba que la proporción de las dos cargas de iniciación produjera una composición de polímero final formada por aproximadamente 33 % de TSM, 77 % de CDBC. Mientras que el análisis de RMN H del producto fue coherente con esta conclusión, GPC del producto indicó que las cadenas de TSM habían alcanzado un MW mucho más elevado de 65,4 kg/mol.

Posteriormente, se hidrogenó el cemento de polímero usando una técnica de Co/A1 hasta una insaturación residual de 0,07 meq/g en la parte de butadieno del polímero. Se sometió a extracción el catalizador de hidrogenación en una disolución acuosa de ácido fosfórico después de la oxidación con una mezcla de aire y nitrógeno. Se puso en contacto la disolución de polímero resultante con un exceso de amoníaco para neutralizar el ácido fosfórico retenido y se retiró el disolvente para recuperar el polímero.

Ejemplo Nº. 3

Se prepararon copolímeros de bloques de distribución controlada adicionales usando las técnicas de síntesis relacionadas. Todos los copolímeros de bloques de distribución controlada del Ejemplo 2 y otros copolímeros de bloques similares se describen a continuación en la Tabla 2. "SI" se refiere al peso molecular del bloque terminal A. "SII" se refiere al peso molecular del dibloque A-B. SIII se refiere al peso molecular de un copolímero de bloques A-B-A si se usa la polimerización secuencial y a un copolímero de bloques (A-B)_nX si se usa una polimerización de acoplamiento.

Tabla Nº. 2

CDBC	SI (kg/mol)	SII ¹ (kg/mol)	SIII ^{1,2} (kg/mol)	PSC total	PSC del medio bloque	Formación de bloques del bloque medio	Eficacia de acoplamiento
1	30,1	109,0	217,2	58 %	38 %	4 %	90 %
2	28,2	172,3	210,0	57 %	38 %	1 %	NA ³
3	9,3	88,3	97,7	41 %	25 %	< 1 %	NA ³
4	28,8	158,5	189,6	59 %	38 %	< 1 %	NA ³
5	28,7	169,3	200,9	58 %	38 %	< 1 %	NA ³
6	9,7	50,1	101,2	40 %	25 %	5 %	92 %
7	28,2	156,3	186,9	59 %	37 %	2 %	NA ³
8	29,0	179,7	221,6	58 %	38 %	5 %	NA ³

¹ MW verdadero, acumulado.
² Pico lineal (n =2) para polímeros acoplados (S-EB/S)_nX.
³ Polímero secuencial lineal

Se prepararon varias mezclas de modificadores de suavizado adaptados y copolímeros de bloques de distribución controlada de acuerdo con el siguiente procedimiento general: se añadieron la cantidad especificada de polímero de CDBC y TSM a un dispositivo de disolución de alta cizalladura de Cowles, junto con un determinada cantidad de ciclohexano, con el fin de formar una disolución que contuviera aproximadamente 14 % en peso de sólidos. Posteriormente se calentó la mezcla resultante hasta aproximadamente 90 °C y se dejó mezcla a aproximadamente 1400 rpm durante 60 a 120 minutos. Posteriormente, se sometió a extracción la mezcla resultante en un ciclón y se recuperó la mezcla en forma de grumo. Las mezclas resultantes se muestran a continuación en la Tabla Nº. 3 y posteriormente se usaron en los siguientes ejemplos:

Tabla N°. 3

Mezcla N°	CDBC N°	TSM N°	TSM (phr)
1	1	1	50
2	2	2	50
3	3	3	25
4	3	4	25
5	3	5	25
6	4	3	25
7	4	4	25
8	4	5	25
9	5	6	25
10	6	7	80
11	7	6	50
12	7	6	100
13	4	8	50
14	4	9	50
15	8	10	50

Se usaron los siguientes materiales en los ejemplos siguientes:

- FG-1901X – copolímero de bloques S-EB-S hidrogenado de forma selectiva con un contenido de 30 % de estireno y funcionalizado con anhídrido maleico \approx 1,5 % en peso suministrado por KRATON Polymers.
- 5 • G-1650 – copolímero de bloques S-EB-S hidrogenado de forma selectiva con un contenido de estireno de 30 % en peso suministrado por KRATON Polymers.
- G-1651- copolímeros de bloques S-EB-S hidrogenado selectivamente con un contenido de estireno de 33 % en peso suministrado por KRATON Polymers.
- PW90 – aceite parafínico suministrado por Idemitsu Oil.
- 10 • Drakeol 34 – aceite parafínico suministrado por Penreco.
- HPP – homopolipropileno 6331 con un flujo en masa fundida de 14 g/10 min suministrado por Taiwan Polypropylene.
- TPS – poliestireno endurecido Toyo Styrole H700 con un índice en masa fundida de 11 g/10 min proporcionado por Toyo Styrene.
- 15 • TPEE – elastómero de poliéster termoplástico Hytrel 4057 con un índice en masa fundida de 13 g/10 min suministrado por Toray DuPont.
- TPU – poliuretano termoplástico Elastollan 1180A con una dureza A Shore de 80 suministrado por BASF.
- Irganox B225 – antioxidante suministrado por Ciba Specialty Chemicals.
- Kristalex 5140 – resina de bloques terminal suministrada por Eastman.
- 20 • ABS – copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno GR1000 con un índice en masa fundida de 20 g/10 min suministrada por Denki Kagaku Kogyo.
- MMA-ABS- ABS transparente CL301 con un índice en masa fundida de 26 g/10 min suministrado por Denki Kagaku Kogyo.
- N6 – nailon Ultramid B3K suministrado por BASF.
- 25 • PC – policarbonato Lexan 141R-111 suministrado por GE Plastics.

Ejemplo N°. 4

En este ejemplo, se comparó la utilidad de modificadores de suavizado adaptados con la de los aceites tradicionales. Se prepararon todas las muestras mezclando polímeros de distribución controlada con 20 % en peso de modificador de suavizado adaptado o de aceite tradicional como se ha indicado en ciclohexano. Se colaron las películas a partir de una disolución en cazoletas revestidas de Teflón. Se coló con disolvente el control de CDBC-4 sobre un recipiente de glicerina para evitar la generación de esfuerzo residual. Se llevó a cabo el ensayo de tracción usando una muestra en miniatura con forma de hueso de perro con una longitud de medida de 1 pulgada y una velocidad de cruceta de 2 pulgadas/min. Se llevaron a cabo los ensayos de relajación de esfuerzo a 50 % de esfuerzo y 100 °F durante 30 minutos sobre una muestra de banda recta con una medida de longitud de 3 pulgadas y una anchura de 0,5 pulgadas. Se midieron las temperaturas de la transición orden-desorden (ODT) usando análisis mecánico dinámico (DMA). Se llevaron a cabo los barridos de temperatura sobre varias frecuencias. Se identificó ODT como la temperatura a la cual colapsa la viscosidad a un valor sencillo independiente de la frecuencia. Se midió la pérdida de peso usando análisis gravimétrico (TGA) en condiciones isotérmicas a 250 °C bajo una manta de nitrógeno.

El uso de modificadores de suavizado adaptados da lugar a mezclas que presentan básicamente el mismo módulo que aquellas sometidas a suavizado con aceites tradicionales (Drakeol 34 y Renoil 471). Las propiedades de tracción de las mezclas que usan los modificadores de suavizado adaptados con pesos moleculares de menos que aproximadamente 6.100 g/mol son equivalentes a las mezclas que contienen aceites tradicionales. No obstante, presentan la ventaja añadida de una volatilidad reducida como queda ilustrado por la pérdida de peso medida a 250 °C. Como se muestra en la Tabla Nº. 4, las mezclas 3-5 exhiben cada una pérdida de peso menores que 1 % durante una hora a 250 °C, mientras que las muestras que contienen Drakeol 34 y Renoil 471 perdieron 6 % y 16 %, respectivamente. Esta reducción en cuanto a volatilidad conduce a disminuciones importantes de nebulización y generación de humos durante el procesado. Además, el uso de modificadores de suavizado adaptados no reduce el análogo de ODT a aceites tradicionales. El ODT es la temperatura característica a la cual la separación de fases ya no es persistente; un copolímero de bloques es un líquido viscoso homogéneo por encima de su ODT. Como resultado de ello, un valor más elevado de ODT corresponde a un mejor rendimiento de la temperatura de servicio debido a la persistencia de la separación de fases a temperaturas elevadas.

Como se muestra en la Tabla 5, a medida que el peso molecular del modificador de suavizado adaptado aumenta por encima de 6.100 g/mol, de manera sorprendente la resistencia a la tracción aumenta más que la que se consigue usando aceites tradicionales. Además, el uso de modificadores de suavizado adaptados da lugar a una mejor relajación de esfuerzo en comparación con los aceites tradicionales. El porcentaje de relajación de esfuerzo para un copolímero de bloque de distribución controlada con 20 % en peso de un modificador de suavizado adaptado es básicamente la misma que la del material puro. La adición de 20 % en peso de aceite tradicional (100 partes de CDBC y 25 partes de aceite) da lugar a un aumento de aproximadamente 25 % de la relajación de esfuerzo.

Tabla Nº. 4

Muestra	CDBC-3	CDBC-3 Drakeol 34	CDBC-3 Renoil 471	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
MW Suavizante	-	400-600	400-600	3038	6070	13800
Módulo 50 %	186	113	113	110	112	116
Módulo 100 %	255	157	161	154	155	161
Módulo 300 %	646	325	359	326	328	345
Módulo 500 %	1617	683	866	700	705	770
Resistencia a la tracción	3960	3040	3230	3215	3220	3535
Desv. Est. Tracción	162	240	332	141	220	105
Estiramiento	689	912	847	869	863	868
Des. Est. Estiramiento	19	3	15	3	8	10
50 % de relajación de esfuerzo, %	18	22	N/W	N/W	N/W	17
ODT, °C	250	170	170	230	240	260
Pérdida de peso de 60 min, %	0,1	5,9	16,5	0,3	0,6	0,4

Tabla Nº. 5

	CDBC-4	CDBC-4 Renoil 471	Mezcla 6	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9
MW Suavizante	--	400-600	3038	6070	13800	60000
Módulo 50 %	299	68	51	62	63	136
Módulo 100 %	386	87	72	81	83	162
Módulo 300 %	931	176	137	143	151	349
Módulo 500 %	2268	339	258	255	287	424
Resistencia a la tracción	4500	3290	2770	2515	3470	3445
Desv. Est. Tracción	697	287	310	325	177	58
Estiramiento	701	1150	1128	1107	1158	1152
Des. Est. Estiramiento	44	26	67	53	50	31

Ejemplo Nº. 5

Este ejemplo ilustra una reducción de los coeficientes de permeabilidad frente a CO₂ y O₂ para los copolímeros de bloques de distribución controlada que contienen un modificador de suavizado adaptado en comparación con los aceites tradicionales. Se prepararon tres muestras formuladas por medio de mezcla en disolución del polímero (CDBC-3) indicado con 20 % en peso de modificador (Mezcla Nº. 4) o aceite tradicional (Renoil 471 o Drakeol 34) en ciclohexano. Se colaron las películas a partir de la disolución hasta un espesor de aproximadamente 10 mil. Se sometieron a ensayo las tasas de transmisión de CO₂ y O₂ usando un aparato MOCON a 23 °C y 0 % de humedad relativa. Se expuso el lado 1 de la barrera a 760 mm de Hg de 100 % de CO₂ u O₂ mientras que el lado 2 de la barrera experimentó inicialmente 760 mm de Hg de 100 % de N₂. Se usaron dos aceites tradicionales a modo de comparación. Drakeol 34 y Renoil 471 son aceites parafínicos y nafténicos, respectivamente.

Según se ilustra en la Figura Nº. 1, la adición de aceites tradicionales (Renoil 471 y Drakeol 34) a un copolímero de bloques de distribución controlada da lugar a un aumento de los coeficientes de permeabilidad de CO₂ y O₂. El aumento del coeficiente de permeabilidad de CO₂ es considerablemente más pronunciado. El aumento del coeficiente de permeabilidad debido a la incorporación de aceites parafínicos es el más pronunciado. El uso de un modificador de suavizado adaptado reduce la dureza de forma similar a los aceites tradicionales sin aumentar los coeficientes de permeabilidad de CO₂ y O₂. De manera sorprendente, los coeficientes de permeabilidad de CO₂ y O₂ son los mismos que los del copolímero de distribución controlada puro con error experimental.

Ejemplo Nº. 6

En este ejemplo, se compara el uso de un modificador de suavizado adaptado con el uso de un aceite tradicional en una formación sometida a formación de compuesto. Se sometieron todas las formulaciones a formación de compuesto en un dispositivo de extrusión de doble husillo. Las cantidades mostradas en la Tabla 6 se recogen como partes en peso. Se generaron placas moldeadas de inyección (de 2 mm de espesor) con fines de ensayo. La formulación de control está basada en el polímero S-EB-S comercial de peso molecular similar e ilustra una configuración de propiedades útil para los productos generales moldeados y sometidos a extrusión con requisitos moderados en cuanto a propiedades físicas. Para muchas aplicaciones mayores valores de resistencia a la tracción y a la rotura resultan deseables. Una forma de mejorar estas propiedades es usar un polímero de distribución controlada de peso molecular similar. La formulación 6.1 demuestra un 33 % de mejora en cuanto a resistencia de la tracción y 11 % de mejora en cuanto a resistencia a la rotura debido al uso de un polímero de distribución controlada y un aceite tradicional. Se pueden conseguir mejoras sorprendentes utilizando un polímero de distribución controlada junto con un modificador de suavizado adaptado tal y como se ilustra en la Formulación 6.2 en la que se observan mejoras de 208 % y 33 % en los valores de resistencia a la tracción y a la rotura, respectivamente, con respecto a la formulación tradicional de control de S-EB-S. Este nivel de mejora es importante y único ya que las formulaciones presentan una dureza idéntica. Además, el uso de un modificador de suavizado adaptado en la formulación 6.2 mejora considerablemente el comportamiento de barrera de la formulación. El coeficiente de permeabilidad frente a dióxido de carbono se reduce en 64 % mientras que el coeficiente de permeabilidad frente a oxígeno es 44 % menor que cuando se usa TSM.

Tabla Nº. 6

Formulación	Control	6.1	6.2
G1650	100		
CDBC-3		100	
Mezcla 10			180
Drakeol 34	83	80	
Dow 5E12 PP	41,5	55	55
Irganox 1010	0,3	0,3	0,3
Dureza A Shore. 10s	64	67	64
Propiedades de tracción MD			
Módulo 100 %, psi	460	500	540
Módulo 300 %, psi	655	660	780
Resistencia, psi	930	1240	1940
Estiramiento, psi	540	615	650
Resistencia a rotura MD, pli	248	276	330
Deformación mecánica por compresión			
25 °C/22 h, %	21	28	28
70 °C/22 h, %	97	96	93
Flujo en masa fundida @ 200/5 kg	70	152	18
Coeficiente permeabilidad [1E-12 (ccxcm)/(cm ² x s x Pa)]			
CO ₂	6,95		2,5
O ₂	1,7		0,75

Ejemplo 7

- 5 Se somete a sobre-moldeo una aplicación principal de copolímero de bloques estirénico sobre sustratos rígidos para proporcionar una sensación suave al tacto y un aspecto adaptado. Ejemplos de sustratos rígidos incluyen ABS (terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno), PC (policarbonato), Poliamida, etc. De estos, ABS es uno de los más difíciles para conseguir niveles elevados de adhesión con fallo cohesivo. Se ha comprobado que la sustitución parcial del aceite tradicional por un modificador de suavizado adaptado en las formulaciones que contienen polímeros de distribución controlada mejora considerablemente la adhesión de sobre-moldeo en una variedad de sustratos.
- 10 En este ejemplo, se compara la adhesión de sobre-moldeo para formulaciones basadas en un polímero de distribución controlada que contiene un modificador de suavizado adaptado con respecto al aceite tradicional. Se prepararon todos los compuestos por medio de extrusión con doble husillo usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Se sometió a ensayo el flujo en masa fundida del compuesto de acuerdo con ASTM D1238 a 230 °C/2,16 kg. Se secaron todos los compuestos y los materiales de sustrato rígido durante la noche antes del
- 15 moldeo por inyección. Los datos de la Tabla 7 corresponden a muestras de 25 mm de ancho que se moldearon por inyección de manera que la capa de compuesto suave se ubica "sobre la partes superior" del sustrato rígido dando lugar a una configuración de tipo encima-debajo. La adhesión de sobre-moldeo se sometió a ensayo según una configuración de ensayo de descascarillado a 180° de acuerdo con JIS K6854 con una velocidad de cruceta de 200 mm/min. En este tipo de ensayo de adhesión, se considera un resistencia de descascarillado media± 100 N/25 mm
- 20 para demostrar una excelente adhesión. Se sometió a ensayo al dureza A de Shore de acuerdo con ASTM D2240 a 0 y 30 segundos. Los datos de la Tabla 7 corresponden a muestras sometidas a ensayo por medio del método de Renault D41 1916, en el que y el sustrato rígido y el sobre-molde son inyectados de lado a lado dando lugar a una configuración de junta a tope con una superficie de contacto de 2 mm de anchura. Se midió la adhesión de

descascarillado usando un ensayo de descascarillado a 90° con un elemento móvil de sujeción. Se consideran fuerzas de descascarillado medias de aproximadamente 10 N para demostrar una buena adhesión de sobre-molde en el ensayo de Renault.

5 La formulación 25 representa la técnica anterior típica de esta invención. Formulaciones de sobre-moldeo conocidas para estos tipos de sustratos típicamente incluyen un polímero de SEBS de alto peso molecular junto con SEBS maleado o poliolefina maleada. El aceite y al resina de bloque terminal representan ingredientes comunes para mejorar el flujo para una mejora humectación superficial. Estas formulaciones conocidas no presentan una adhesión al sobre-molde extraordinaria sobre sustratos tales como ABS (terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno) y PC (policarbonato). En este ejemplo, los polímeros de distribución controlada junto con los modificadores de suavizado adaptados han mostrado una adhesión al sobre-molde extraordinariamente buena tanto sobre ABS como sobre PC, de acuerdo con los dos métodos de ensayo empleados.

10 Con respecto a la Formulación 25, el uso de polímeros de distribución controlada junto con modificadores de suavizado adaptados mejora de forma considerable la resistencia media al descascarillado sobre ABS, MMA-ABS y PC, como queda demostrado por medio de las formulaciones 1, 9, 11, 15, 20 y 21 en las Tabla 7 y 8. Los copoliésteres termoplásticos y los poliuretanos termoplásticos también se pueden utilizar junto con los polímeros de distribución controlada modificados para mejorar la adhesión. El hecho de que estas formulaciones demuestren buena adhesión tanto en una configuración de junta a tope como en una configuración de encima-debajo ilustra su versatilidad. El uso de un polímero de distribución controlada junto con un aceite tradicional únicamente no mejora de forma considerable la adhesión de sobre-molde con respecto a la Formulación 25. También se pueden usar SEBS maleado y poliolefinas maleadas junto con el polímero de distribución controlada para proporcionar una mejor adhesión sobre poliamidas, como queda demostrado por las formulaciones 13 y 14.

Tabla N° 7

Formulación	1	2	9	10	9	11	12	13	14	15	16	20	21	25
G1651														30
FG1901X								30	30					
Mezcla 11		150		150		1150		105				105		
Mezcla 12										200		200	200	
CD-4			100		100		100				100			
PW90		50	100	50	100	50	100	50	50	50	150	50	50	
Drakeol 34														100
HPP (6331)														20
TPS (Toyo HI H700)		34	34							34	34			
Kristalex5140														20
TPEE (Hytrel4057/TD)				50	50			50				50		
TPU (Elastilan 1180®/BASF)						50	50		50				50	
InganoxB225		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,8
Resultados de ensayo														
Shore A (Os)		42	27	39	32	38	28	45	42	37	10	38	36	41
Shore A(30s)		35	27	35	31	33	27	42	39	28	10	32	29	38
MI (230C, 2,16 kg)		0,1	0,8	0,7	3,4	1,0	9,1	2,8	4,6	1,5	5,0	4,5	4,7	

(continuación)

Formulación	1	2	9	10	9	11	12	13	14	15	16	20	21	25
Descascarillado 180 °C (N/25 mm)	Pico max	78	-	107	65	78	-	118	98	88	-	115	80	61
Sobre ABS	media	70	<30	104	62	78	<30	95	95	82	<30	114	79	56
Descascarillado 180 °C (N/25 mm)	Pico max	142	43	108	64	84 -	-	104	108	115	-	108	88	73
Sobre MMA-ABS	media	117	38	108	62	83	<30	100	101	106	<20	103	83	64
Descascarillado 180 °C (N/25 mm)	Pico max	-	-	32,8	-	76	38	48	76	-	-	33	79	40
Sobre N6	media	<10	<10	<20	<10	72	29	39	71	<10	<5	24	71	26
Descascarillado 180 °C (N/25 mm)	Pico max	80	-	106	60	75	32	96	94	85	-	125	86	51
Sobre PC	media	60	<20	99	38	70	25	90	84	73	<10	121	72	42
US: Adhesión Inestable														
MF: Fallo de material														

Tabla Nº. 8

Formulación		1	9	15	20
Adhesión sobre:					
ABS					
Fuerza media de descascarillado	N	6,5	17	8	16
Fmax	N	8	8	9,5	17
Modo de fallo		Fallo adh.	Fallo adh.	Fallo adh.	Fallo adh.
MMA-ABS					
Fuerza media de descascarillado	N	11	18	18	23
Fmax	N	12,5	19	19	27
Modo de fallo		Fallo adh.	Fallo adh.	Fallo adh.	Coh. Par.
PC					
Fuerza media de descascarillado	N	8	16	13,5	15
Fmax	N	10	17	15	16
Modo de fallo		Fallo adh.	Fallo adh.	Fallo adh.	Fallo adh.
Propiedades físicas*					
Módulo 100 %	MPa	1,6	1	1	1
Resistencia de la tracción	MPa	4,8	4	3,5	4,9
Estiramiento hasta rotura	%	350	590	360	510
Dureza A de Shore, 30 s	-	41	41	31	33

Ejemplo Nº. 8

5 Este ejemplo ilustra una mejora en la deformación mecánica por compresión a temperatura elevada en comparación con el uso de cantidades equivalentes de modificador de suavizado adaptado y con el aceite tradicional junto con un polímero de distribución controlada. Se mezclaron ambas formulaciones usando un cabezal de mezcla de Brabender con una temperatura de masa fundida de ≈ 220 °C durante 4 -5 min. Posteriormente se moldearon las muestras por compresión a 190 °C durante 2 min para proporcionar placas de 2 mm de espesor. La adición de 50 phr de un modificador de suavizado adaptado a CDBC-4 mejora la deformación mecánica por compresión a 70 °C sin reducción importante de otras propiedades. La dureza de la formulación es ligeramente más elevada que la del control que contiene únicamente el aceite tradicional. Como resultado de ello, el uso del modificador de suavizado adaptado da lugar a una mejor adhesión del sobre-molde (a partir del ejemplo anterior) así como también a una mejor deformación mecánica por compresión a temperatura elevada.

10

Tabla Nº. 9

Formulación	26	27
COBC-4	100	
Mezcla 11		150
Drakeol 34	100	50
MC3600 (13 MF Ps)	34	34
Dureza, 30 s	18	30
Propiedades de tracción		
Mod. 100 %, psi	30	60
Mod. 300 %, psi	115	225
Resistencia, psi	1200	1195
Estiramiento, %	730	620
Resistencia a rotura, psi	82	83

Formulación	26	27
Deformación mecánica por compresión, %		
25 °C/22 h	8	9
7 °C/22 h	27	15

Ejemplo Nº. 9

Este ejemplo ilustra la eficacia de un polímero de distribución controlada junto con un modificador de suavizado para aplicaciones altamente elásticas. Se produjeron hebras de polímero fundido usando un dispositivo de división en masa fundida a 230 °C y 2,16 kg. Se midieron las histéresis y el esfuerzo-relajación de las hebras de polímero. Se midió la deformación mecánica permanente del segundo ciclo de histéresis usando una longitud de medida de 5 cm y una velocidad de ensayo de 500 mm/min. Se estiraron las muestras hasta 120 % e inmediatamente se relajaron hasta esfuerzo nulo. Se comenzó de inmediato un segundo ciclo de histéresis, estirando la muestra hasta 120 % de nuevo y liberando la carga. A continuación comenzó el tercer ciclo de histéresis tras un tiempo de espera de 1 minuto. Se midió la deformación mecánica permanente como la diferencia entre la longitud de la muestra antes y del tercer ciclo y al comienzo del ensayo.

Se midió el esfuerzo-relajación usando un dispositivo de ensayo mecánico de Zwick. Se estiraron las hebras hasta una extensión de 50 % en un horno de aire caliente a 40 °C. Se mantuvieron las muestras a una extensión de 50 % durante 2 horas. Se registró la disminución de fuerza y se expresó la relajación de esfuerzo como la proporción entre la fuerza final y la inicial.

El comportamiento elástico de la Mezcla 10 es considerablemente mejor que el de CDBC-3. La adición del modificador de suavizado adaptado mejora en gran medida el flujo, reduce la dureza y da lugar, de forma sorprendente, a un mejora comportamiento de relajación de esfuerzo. Los datos indican una reducción de 50 % en la deformación mecánica permanente y una mejora de 20 % en la relajación de esfuerzo. Debe notarse que el polímero modificado presenta un aumento importante del caudal en masa fundida así como un menor módulo debido a la incorporación del modificador de suavizado adaptado. Todos estos atributos de comportamiento hacen que el polímero modificado sea particularmente atractivo para aplicaciones de higiene personal incluyendo materiales no tejidos, películas elásticas y fibras.

Tabla Nº.10

Muestra		CDBC-3	Mezcla 10
Cantidades, partes en peso			100
		100	
MFR (230 °C/2,16 kg)	g/10	1	16
Deformación mecánica permanente del segundo ciclo de histéresis	%	6	3
Módulo 50 %, 40 °C, t(0)	MPa	1,98	0,43
Módulo 50 %, 40 °C, t (2h)	MPa	1,25	0,33
F(t) F(0)	%	63	76

Ejemplo Nº. 10

Este ejemplo demuestra un comportamiento similar para las mezclas 1 y 2 que contienen TSM-1 y TSM-2, respectivamente. En ambos casos, se polimerizó TSM en el mismo reactor tras la polimerización de CDBC-1 y CDBC-2. CDBC-1 es del tipo (A-B)_nX mientras CDBC-2 presenta la estructura A-B-A. Los pesos moleculares de la etapa I y los contenidos de estireno son similares para CDBC-1 y CDBC-2. Se midieron las propiedades de tracción sobre películas coladas en disolución a partir de tolueno. La Tabla 11 demuestra un comportamiento de tracción similar para ambas mezclas, independientemente de la ruta sintética.

Tabla Nº. 11

	Mezcla 1	Mezcla 2
Módulo 100 %, psi	400	315
Módulo 300 %, psi	590	565
Resistencia a la tracción, psi	2800	3200
Estiramiento, %	980	1050

Ejemplo Nº. 11

5 Se prepararon placas moldeadas por compresión de las mezclas 13, 14 y 15 a 230 °C. El espesor de las placas fue de 4 mm. Se midió la dureza A de Shore con un retardo de 10 segundos. Se midió la transparencia en un Haze-gard plus de BYK Gardner calibrado a 0 % de transmitancia de luz y a 100 % de transmitancia de luz. Se midió la viscosidad de cizalladura a 3 s⁻¹ en un reómetro capilar a 230 °C. Los CDBC's usados en cada muestra presentan valores de formación de bloques del bloque medio de 5 % o menos.

10 Se sometieron a ensayo las mezclas 13 y 15 y se encontró que tenían una adhesión de sobre-moldeo buena como se describe en el Ejemplo Nº. 7. Además, el índice de formación de bloques de TSM en comparación con el índice de formación de bloques del bloque B de CDBC (I_2/I_1) da como resultado dureza, viscosidad y transparencia. A medida que disminuye la formación de bloques de TSM, disminuye de forma considerable la viscosidad de cizalladura y la dureza. También, a medida que disminuye la formación de bloques de TSM aumenta la transparencia óptica como se ilustra a continuación, ya que la mezcla 15 presenta una transparencia de 15 % con una formación de bloques de TSM < 5%, mientras que las mezclas 13 y 14 presentan una transparencia \approx 55 % con valores de formación de bloques de TSM más elevados.

Tabla Nº. 12

Mezcla Nº.	Dureza A de Shore (10s)	Transparencia (%)	Viscosidad de cizalladura @ 230C	Índice de formación de bloques TSM %
13	68	54	34.400	31
14	55	55	21.200	22
15	47	78	16.700	<5

REIVINDICACIONES

1.- Una nueva composición de copolímero de bloques que comprende:

- 5 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de distribución controlada, hidrogenado y sólido que presenta la configuración general A-B, A-BA, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o sus mezclas, en las que n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en el que:
- i. antes de la hidrogenación cada bloque A es un bloque polimérico de mono alquencil areno y cada bloque B es un bloque copolimérico de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques (I₁) de menos que aproximadamente 40 por ciento;
- 10 ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW₁) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000;
- 15 iv. cada bloque B comprende zonas terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades de dieno conjugado y una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades mono alquencil areno;
- v. la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso; y
- 20 vi. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S₁) se encuentra entre 5 % y aproximadamente 75 %; y
- (b) de 5 a 250 partes en peso de un modificador de suavizado adaptado e hidrogenado que se encuentra estructuralmente relacionado con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques de distribución controlada, en el que:
- 25 i. dicho modificador de suavizado contiene al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques I₂ tal que la proporción de I₂/I₁ se encuentra entre 0,1 y 10,0;
- ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- 30 iii. la proporción de (MW₂)/(MW₁) del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW₂) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución controlada (MW₁) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW₂) de 2.000;
- iv. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S₂) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % y la proporción de S₂/S₁ se encuentra entre 0,5 y 1,5; y
- 35 en el que
- dicho copolímero de bloques con distribución controlada se polimeriza en disolución o dicho copolímero de bloques de distribución controlada se disuelve, en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de suavizado se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;
- 40 y dichas disoluciones primera y segunda se combinan para formar una disolución común;
- o en el que dicho copolímero de bloques de distribución controlada se forma en disolución en un reactor en presencia de un disolvente y dicho modificador de suavizado se forma en la misma disolución en el mismo reactor;
- 45 y en el que se retira el disolvente de la disolución común o de la misma disolución respectivamente, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques con distribución controlada y dicho modificador de suavizado adaptado.

2.- Una nueva composición de copolímero de bloques que comprende:

- 50 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de distribución controlada, hidrogenado y sólido que presenta la configuración general A-B, A-BA, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o sus mezclas, en las que n

es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en el que:

- 5 i. antes de la hidrogenación cada bloque A es un bloque polimérico de mono alquencil areno y cada bloque B es un bloque copolimérico de distribución controlada de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques (I_1) de menos que aproximadamente 40 por ciento;
- 10 ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- 15 iii. cada bloque A presenta un peso molecular pico de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B presenta un peso molecular pico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000;
- 20 iv. cada bloque B comprende zonas terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades de dieno conjugado y una o más zonas no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades mono alquencil areno;
- 25 v. la cantidad total de mono alquencil areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso; y
- 30 vi. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada bloque B (S_1) se encuentra entre 5 % y aproximadamente 75 %; y
- (b) de 5 a 250 partes en peso de un modificador de suavizado adaptado e hidrogenado que se encuentra estructuralmente relacionado con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques de distribución controlada, en el que:
- 35 i. dicho modificador de suavizado contiene al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquencil areno que tiene un índice de formación de bloques I_2 tal que la proporción de I_2/I_1 se encuentra entre 0,1 y 10,0;
- 40 ii. después de la hidrogenación se ha reducido aproximadamente 0-10 % de los dobles enlaces areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- 45 iii. la proporción de $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular pico de dicho modificador de suavizado (MW_2) con respecto al peso molecular pico de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques con distribución controlada (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000;
- 50 iv. el porcentaje en peso de mono alquencil areno en cada modificador de suavizado (S_2) se encuentra entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 75 % y la proporción de S_2/S_1 se encuentra entre 0,5 y 1,5; y
- en el que dicho copolímero de bloques con distribución controlada se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución, donde dicho copolímero de bloques se hidrogena y dicho modificador de suavizado se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución en la que dicho modificador de suavizado no se hidrogena;
- dichas disoluciones primera y segunda se combinan para formar una disolución común; y
- se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques con distribución controlada y dicho modificador de suavizado adaptado.
- 3.- La composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho mono alquencil areno para el copolímero de bloques de distribución controlada y el modificador de suavizado es estireno y dicho dieno conjugado para el copolímero de bloques de distribución controlada y el modificador de suavizado se escoge entre isopreno, 1,3-butadieno y sus mezclas.
- 45 4.- La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno y en la que de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en moles de las unidades de butadieno condensado en el bloque B y en el modificador de suavizado tienen una configuración-1,2 antes de la hidrogenación.
- 5.- La composición de la reivindicación 4, en la que el índice de formación de bloques de estireno del bloque B se encuentra entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 40 %.
- 50 6.- La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el porcentaje en peso de estireno en el bloque B y en el modificador de suavizado se encuentra entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 40 %, y el índice de

formación de bloques de estireno del bloque B es menor que aproximadamente 10 %, siendo dicho índice de formación de bloque de estireno la proporción de unidades de estireno del bloque B que presenta dos vecinos de estireno en la cadena de polímero.

5 7.- La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho modificador de suavizado presenta un peso molecular de entre 2000 y 100.000, un índice de formación de bloques entre aproximadamente 1 % y 80 %, y una proporción de I_2/I_1 de entre 0,1 y 7,0.

10 8.- La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicha primera disolución y segunda disolución se combinan tras la polimerización tanto del copolímero de bloque de distribución controlada como del modificador de suavizado adaptado, y antes de la hidrogenación, y dicha disolución común se hidrogena y dicha disolución común después de la hidrogenación se injerta con un compuesto ácido o su derivado.

9.- La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que dicho compuesto ácido o derivado se escoge entre ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y sus derivados.

10.- La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la dicha disolución común, tras ser hidrogenada, se injerta con grupos de ácido sulfónico.

15 11.- Una composición formulada que comprende la composición de la reivindicación 1 ó 2 y al menos un componente que se escoge entre cargas, refuerzos, aceites prolongadores de polímero, resinas adherentes, lubricantes, estabilizadores, polímeros de estireno, anti-oxidantes, copolímeros de bloques de estireno/dieno y poliolefinas.

20 12.- Un producto que comprende la composición de la reivindicación 11, en el que el producto está formado en un proceso que se escoge entre moldeo por inyección, sobre moldeo, inmersión, extrusión, roto moldeo, moldeo con pasta, rotación de fibras, preparación de película o formación de espuma.

25 13.- Un producto que comprende la composición de la reivindicación 11, en el que el producto se escoge entre cierres, corchos sintéticos, precintos para taponos, catéteres para entubado, recipientes para alimentos, recipientes para bebidas, partes para el interior de automóviles, juntas para ventanas, geles de aceite, productos esponjosos, fibras bicomponente, monofilamentos, adhesivos, cosméticos y productos médicos.

FIGURA 1

Coefficientes de permeabilidad

