

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 219**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05757185 .3**  
96 Fecha de presentación: **19.05.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1761602**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **Copolímeros de bloques elastoméricos de monoalquénil areno-dieno conjugado**

30 Prioridad:  
**22.06.2004 US 582050 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.11.2012**

73 Titular/es:  
**TRIMURTI HOLDING CORPORATION (100.0%)**  
**Palm Grove House, P.O. Box 438, Road Town**  
**Tortola, VG**

72 Inventor/es:  
**TONEY, KENNETH A.**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

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).

ES 2 391 219 T3

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de bloques elastoméricos de monoalquenal areno-dieno conjugado.

5 Esta invención se refiere, en general a copolímeros de bloques elastoméricos de monoalquenal areno-dieno conjugado, particularmente a copolímeros de bloques elastoméricos de monoalquenal areno-dieno conjugado-monoalquenal areno. Esta invención mas particularmente se refiere a copolímeros de bloques elastoméricos de estireno-isopreno, aún más particularmente a copolímeros de tres bloques elastoméricos de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de cuatro bloques elastoméricos de estireno-isopreno-estireno-isopreno (SISI), copolímeros de cinco bloques elastoméricos de estireno-isopreno-estireno-isopreno-estireno (SISIS), copolímeros de seis bloques elastoméricos de estireno-isopreno-estireno-isopreno-estireno-isopreno (SISISI) y copolímeros elastoméricos que contienen secuencias alternadas de estireno e isopreno que contienen siete o más secuencias (por ejemplo, copolímeros de siete bloques y más). Esta invención se refiere especialmente a aquellos copolímeros de bloques que tienen una temperatura de hilatura capilar mínima o MCST (definida a continuación) que no sea superior, y preferentemente inferior, a su temperatura de degradación, y como tales, sean adecuados para la conversión en fibras a la MCST mediante procedimientos unión por hilatura, soplado en fusión o ambos.

15 Las Telas no tejidas producidas a partir de un polímero termoplástico unido por hilatura (por ejemplo, polipropileno) tienden a ser porosas, pero no elásticas. En otras palabras, las telas no se estiran en respuesta a la aplicación de una fuerza de tensión y no recuperan su forma inicial o configuración o una aproximación a estas. Estas telas no elásticas tienden a resistir fuerzas de tensión hasta límite de elasticidad después del cual el estiramiento es irreversible, esto se producirá por estiramientos o roturas de enlaces entre las fibras contiguas, o por rasgado. Las telas no tejidas producidas a partir de estos polímeros termoplásticos mediante procesos de fusión por soplado o por combinación de soplado en fusión y unión por hilatura sufren un estiramiento o rasgado irreversible.

20 Una técnica conocida para impartir un grado de elasticidad a materiales fibrosos implica arrugar o rizar las fibras. La patente de EE.UU. (USP) N° 3.595.731 muestra la preparación de un material fibroso aglutinado que contiene fibras rizadas mediante la formación de una estructura fibrosa que contiene fibras que potencialmente se pueden rizar que comprende dos componentes que forman fibras, uno de las cuales es potencialmente adhesivo, y posteriormente haciendo el componente potencialmente adhesivo, adhesivo. La patente de EE.UU. N° 4.551.378 muestra la preparación de una tela no tejida estirada a partir de fibras de dos componentes unidas por fusión de fibras en los puntos de contacto y rizadas térmicamente in situ.

30 El documento WO 00/20207 muestra laminas elásticas que son extensibles elásticamente en al menos una dirección. Las láminas incluyen una capa de material elastomérico formado por un elastómero termoplástico de poliestireno, como un elastómero termoplástico de estireno-isopreno-estireno, y una capa no tejida que incluye fibras de poliéster. La capa elastomérica puede estar en forma de material tejido o material no tejido.

35 En un intento de simplificar la preparación de un material o estructura elástica no tejida, uno puede elegir someter a un polímero elastomérico a procesos de formación de fibras tales como unión por hilatura, hilado por fusión o una combinación de los dos. Desafortunadamente, a temperaturas a las cuales los polímeros elastoméricos pueden ser unidos por hilatura o hilados por fusión tienden a superar las temperaturas en las cuales dichos polímeros comienzan a sufrir degradación o descomposición.

40 La patente de EE.UU. N° 5.162.074 muestra, en la columna 4, líneas de la 52 a la 59, que el hilado por fusión esta sólo disponible para polímeros que tienen su punto de fusión a temperaturas más bajas que el punto de descomposición. El Nylon y el polipropileno se encuentran entre los polímeros que pueden ser hilados. Otros polímeros, como los acrílicos, no pueden ser fundidos sin sufrir descomposición o ennegrecimiento.

45 Los copolímeros de bloques elastoméricos, especialmente los copolímeros de bloques elastoméricos de estireno (SBCs), muestran típicamente excelentes propiedades elásticas en el estado sólido. En cambio, la estabilidad térmica de su estado fundido deja mucho que desear. Los copolímeros de bloques comunes de estireno-butadieno-estireno (SBS) fácilmente forman geles como resultado del entrecruzamiento a las temperaturas necesarias para pasar los copolímeros de bloques a través de las boquillas convencionales de los procesos de hilado por fusión o unión por hilatura a tasas o disminuciones aceptables. En un intento de diseñar fibras a partir de tales copolímeros de bloques de SBS a temperaturas más bajas de donde el entrecruzamiento es producido, también falla a llegar a índices comerciales aceptables debido a la fractura dúctil o en fundido de las fibras.

50 Los SBCs parcialmente hidrogenados (también conocidos como "parcialmente saturados"), como los suministrados por Kraton Corp., y anteriormente suministrados por Shell Chemical Company, bajo la marca KRATON™ G SEBS, presentan un desafío a aquellos que busquen convertirlos desde el polímero puro en fibras sopladas en fusión o unidas por hilatura, especialmente a los índices típicos comerciales de fabricación. Para obtener estos índices, la práctica convencional incluye la combinación de SBCs parcialmente hidrogenados con uno o mas aditivos de bajo peso molecular (por ejemplo aceites, ceras y agentes de pegajosidad). Un inconveniente potencial en usar estos aditivos es que, para alcanzar los índices comerciales de fabricación, deben ser usados en unas cantidades que comprometen adversamente las propiedades elásticas y de resistencia de los SBCs parcialmente hidrogenados.

La patente de EE.UU. N° 4.663.220 muestra, en la columna 2, líneas de la 7 a la 68, especialmente de la 15 a la 56, que una excesiva degradación en las resinas del copolímero de bloques elastomérico de poliestireno/polietileno/(polibutileno)/poliestireno (SEBS) pueden dar como resultado la formación de resinas no elásticas como los copolímeros de dos bloques.

5 Los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, como las resinas de copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno/estireno, sufren degradación si se procesan en estado fundido a temperaturas superiores a sus temperaturas de degradación o descomposición. Sin embargo, en vez de entrecruzarse como los copolímeros de bloques SBS, su proceso de degradación predominante es la ruptura de cadenas, que terminará en una formación de dos bloques. Uno de estos copolímeros de bloques, VECTOR™ 4111, Un copolímero de tres bloques SIS comercializado por Dexco Polymers L.P., tiene un índice de fluidez de fundido (MFR en sus siglas en inglés), determinado en acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) D-1238 (a 200°C y con peso de cinco kilogramos) de 12 decigramos por minuto, una temperatura de degradación de 230°C y una MCST de 270°C. Esta diferencia de 40° lleva a una considerable degradación como evidencia la pérdida de elasticidad debido a la formación de dos bloques, y el desprendimiento de un olor malo debido a los subproductos de degradación.

10 La temperatura de degradación de 230°C se cree que es debido, en gran parte, a la presencia de isopreno. Sobre esa base, todos los copolímero de bloques estirénico con contenido de isopreno deberían tener una degradación a esa temperatura o a valores aproximados, a menos que tales copolímeros de bloques contengan también otro bloque que sufra degradación o entrecruzamiento a una temperatura inferior a 230°C, en este caso la temperatura de degradación sería la de dicho bloque.

15 La patente de EE.UU. N° 4.874.447 expone la preparación de fibras poliméricas a partir de una mezcla polimérica que comprende al menos un polímero elastomérico, como un elastómero isopreno-estireno, y al menos un polímero termoplástico, como el polietileno, polipropileno o un copolímero de etileno y propileno. La mezcla polimérica debe ser sometida a una degradación controlada, preferentemente en presencia de un compuesto fuente de radical libre, hasta que la viscosidad intrínseca de la mezcla se reduzca hasta valores del intervalo idóneo para la preparación de la red no tejida.

20 La solicitud de patente de EE.UU. con N° 2001/0107323 describe que mezclas poliméricas transparentes que comprenden un copolímero de monovinilo aromático y dieno conjugado que tiene un peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ) de 50.000 a 400.000, un polímero de monovinildieno aromático tiene un  $M_w$  de 50.000 a 400.000 y un copolímero de tres bloques de estireno-isopreno-estireno que tiene un  $M_w$  de 40.000 a 150.000 y un contenido en estireno del 25 al 60 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de tres bloques. Las mezclas poliméricas tienen un MFR (ASTM D-1238 a 200°C, 5 kg) de 0,1 a 20 gramos por 10 minutos (g/10 minutos o dg/min). La sección de ejemplos usa Vector™ 4411, un polímero de tres bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) con un MFR (ASTM D-1238 a 200°C, 5 kg) de 40 g/10 min.

25 Existe una necesidad de polímeros puros elastoméricos adecuados para la conversión a fibras por medio de técnicas de unión por hilatura, procesos de hilado por fusión o una combinación de tales técnicas y procesos a temperaturas no mayores, y preferentemente por debajo de su temperatura de degradación.

30 Un primer aspecto de esta invención es un copolímero de bloques que contiene bloques alternados de monoalquil areno polimerizado e isopreno polimerizado, teniendo el copolímero de bloques al menos dos bloques de monoalquenil areno polimerizado, y un índice de fluidez del fundido, determinado por ASTM D-1238 (200°C, 5 kg de peso), de más de 40 dg/min, una MSCT que es menor o igual a su temperatura de degradación (nominalmente 230°C), y una viscosidad a la MSCT no mayor de 150 Pa·s (1500 poise). Si se desea, una cantidad de aditivos de bajo peso molecular, como los descritos arriba, pueden ser añadidos al copolímero de bloques de esta invención asegurando que esta cantidad no afecte adversamente a las características elásticas y físicas del copolímero de bloques.

35 Un segundo aspecto de esta invención es una composición de mezcla polimérica que comprende el copolímero de bloques mencionado en el primer aspecto en combinación con un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliuretanos termoplásticos, policarbonatos, poliamidas, poliéteres, polímeros de poli(cloruro de vinilo), polímero de poli(cloruro de vinildieno), y poliéster.

40 En esta solicitud, los intervalos que se encuentran incluirán los valores de los extremos a no ser que se diga lo contrario.

En esta solicitud, "la temperatura de degradación" se refiere a la temperatura a la cual un polímero empieza a perder peso según se determina mediante un análisis termogravimétrico o TGA. El TGA controla el peso del polímero mientras se aplica calor a este en una atmósfera de nitrógeno.

45 Una técnica alternativa y preferida para determinar una temperatura a la cual empieza la degradación de un polímero usa la calorimetría diferencial de barrido junto a calorimetría de velocidad acelerada (DSC-ARC). El análisis DSC-ARC calienta 2,5 gramos de muestra de un polímero dispuesto en un recipiente para muestras de acero inoxidable bajo una atmosfera de nitrógeno a una velocidad de 5°C/min utilizando como temperatura de inicio 30°C y continuando hasta llegar a la temperatura final de 350°C, a una presión limite de 27,6 megapascales (MPa) (4.000

psi) o hasta una velocidad de temperatura exotérmica de 1000°C/min. El análisis DSC-ARC determina la temperatura de degradación por flujo de calor o hasta que aparezca una reacción exotérmica. En análisis DSC-ARC realizado al VECTOR™ 4111 detecta el comienzo de la exotérmica a una temperatura de 229,68°C.

5 Los expertos en la técnica entienden que existen pequeñas diferencias entre la temperatura de degradación determinada mediante el TGA y la determinada mediante la técnica DSC-ARC. Para la mayoría de los polímeros, sin embargo, esta diferencia no es suficiente para afectar si el polímero es apropiado para usarlo en la producción de fibras mediante unión por hilatura.

10 Para los propósitos de esta memoria descriptiva, la "MCST o temperatura de hilatura capilar mínima" es la mínima temperatura que se puede establecer el Reómetro Capilar del Modelo Reométrico de Goettfert 2003 y sigue hilando fibras de los copolímeros de bloques de esta invención a una velocidad nominal de 305 metros por minuto (m/min) o 1000 pies por minuto (ft/min). La MCST puede ser determinada usando el proceso detallado a continuación.

15 Para los propósitos de esta memoria descriptiva, el "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en masa, o  $M_w$ . La determinación del peso molecular promedio se realizará usando cromatografía de permeación en gel (GPC) para medir el pico de peso molecular y se usara un poliestireno estándar con peso molecular conocido para corregir el pico del peso molecular dado a un  $M_w$ . Se usaron poliestirenos estándares de calibración disponibles comercialmente y los pesos moleculares de los polímeros fueron corregidos de acuerdo con Runyon et al, J.Applied Polymer Science, Vol. 13 Página 359 (1969) y Tung, L H J.Applied Polymer Science, Vol. 24 Página 953 (1979).

20 El modelo 1090 de cromatógrafos de Hewlett-Packard con un detector de índice de refracción 1047A es un aparato apropiado para hacer determinaciones con cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Para hacer estas determinaciones, el cromatógrafo esta equipado con, por ejemplo, 4 columnas Polymer Laboratories SEC de 300mm x 7,5mm rellenas con partículas de cinco micrómetros, dos con partículas con un tamaño de poro de  $10^5$  angstrom, una con partículas con tamaño de poro de  $10^4$  angstrom, y una con partículas con una mezcla de tamaños de poro. Se utiliza tetrahidrofurano (THF) de grado HPLC que fluye a una velocidad de 1 milímetro por minuto (ml/min) como disolvente portador, un ajuste de 40°C para la temperatura del detector y la columna, y un tiempo de ciclo de 45 minutos por determinación.

25 Los copolímeros de bloques monoalquencil areno-isopreno-monoalquencil areno, por ejemplo, polímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, de la presente invención se pueden preparar por polimerización aniónica, seguido por el remate o la terminación del polímero vivo resultante. Para los propósitos de esta invención, "polímero vivo" se refiere al polímero producido tal como existe durante un proceso de polimerización aniónica. Ejemplos de procesos de polimerización secuencial que dan como resultado polímeros de bloques vivos una vez acabado la polimerización son conocidos en la técnica anterior y están incluidos en la patente de EE.UU. N° 5.242.984; en la patente de EE.UU. N° 5.750.623; y en Holden; et. al. Thermoplastic Elastomers, 2ª Edición; Páginas de la 51 a la 53 (1996).

30 La preparación de copolímeros de bloques de monoalquencil areno-isopreno-monoalquencil areno de esta invención conlleva la carga de una primera cantidad de monoalquencil areno y un iniciador en una primera etapa y permitir que la polimerización del monoalquencil areno avance sustancialmente hasta la terminación y seguir después con la primera etapa por carga secuenciales, en forma alternada, del monómero isopreno y del monoalquencil areno con la condición de que la polimerización del monómero de la carga anterior debe ser sustancialmente completada antes de que la carga del próximo monómero sea añadida. En otras palabras, en la etapa dos, como en la primera etapa, la polimerización debe estar completada sustancialmente antes de que la etapa tres empiece añadiendo una segunda carga o cantidad de monoalquencil areno. La segunda cantidad del monoalquencil areno puede ser, pero no hay necesidad, la misma que la primera cantidad.

35 Si se desea producir un copolímero de tres bloques con monoalquencil areno polarizado en los extremos del bloque, no se añade más carga de monómero y el polímero empieza a recuperarse. La recuperación del copolímero de bloques, preferentemente un copolímero de bloques lineal preparado sin agentes acoplantes, empieza añadiendo un material que inactiva el catalizador convencional como es el agua, un alcohol, un ácido orgánico o inorgánico. La recuperación continua por procedimientos convencionales incluyendo la precipitación por ejemplo, añadiendo más alcoholes, filtración, decantación y arrastre de vapor. Si se desea, el copolímero de bloques puede ser purificado por métodos convencionales incluyendo redisolución del copolímero en un disolvente apropiado y así recuperar el polímero en su estado anterior en una segunda etapa de recuperación.

40 Si se desea producir un copolímero de cuatro bloques o un número mayor, simplemente se continua añadiendo cargas alternadas de monómero de isopreno y monoalquencil areno, en cada carga permitiendo la polimerización del monómero cargado casi hasta la terminación, hasta que se obtiene el deseado, pero no el copolímero de bloque terminado y luego seguir con la recuperación del polímero como se detalló anteriormente.

45 Los copolímeros de bloques de esta invención tienen una MCST de menor o igual valor que su temperatura de degradación, un valor nominal de 230°C. La MCST es preferentemente menor que la temperatura de degradación, mas preferentemente en el intervalo de 130°C a 229°C, mas preferentemente en el intervalo de 160°C a 229°C, y lo mas preferentemente de 200°C y 229°C. Una MCST superior a la temperatura de degradación puede ser usada si el proceso de fundido de los copolímeros de bloques ocurre en un espacio de tiempo lo suficientemente pequeño para

minimizar la degradación de productos de degradación. Los expertos en la técnica entienden que a medida que una MCST supera la temperatura de degradación, el periodo de tiempo disminuye si el objetivo es minimizar la formación de productos de degradación. A temperaturas por debajo de 130°C, los copolímeros de bloques pueden no estar en estado fundido y, por tanto, no son apropiados para ser usados en procesos convencionales de hilado por fusión o unión por hilatura. Si los copolímeros de bloques de esta invención tienen que ser usados para formar el núcleo de una fibra de dos componentes (por ejemplo, núcleo-envuelta o núcleo-funda), se debe evitar un excesivo desfase entre la temperatura de fusión del núcleo del copolímero de bloques y del polímero usado como funda o envuelta. Si el núcleo del copolímero de bloques es demasiado frío, por ejemplo, con una MCST por debajo de los 200°C, en relación a la funda o envuelta del polímero, el copolímero de bloque puede enfriar la funda o envuelta del polímero a un punto donde los resultados de las fibras de dos componentes pueden tener propiedades menos óptimas, pobre apariencia o ambas cosas.

El copolímero de bloques de esta invención tiene un peso molecular que varía dependiendo de si el copolímero de bloques es de tres bloques, de cuatro bloques, de cinco o más (por ejemplo, siete bloques, ocho, nueve, diez). Si el copolímero de bloques es un copolímero de tres bloques SIS con un contenido de estireno de 10 a 40 por ciento, el peso molecular es preferentemente entre 50.000 y 90.000, más preferentemente entre 60.000 y 80.000.

Se ha descubierto sorprendentemente que los copolímeros de bloques con más bloques tiene una viscosidad menor a  $M_w$  equivalentes. En otras palabras, dado un peso molecular, un copolímero de cinco bloques SISIS tendrá una viscosidad menor que un copolímero de tres bloques SIS. Debido a este fenómeno, para copolímeros de cinco bloques SISIS con un contenido de estireno entre el 10 y el 50 por ciento, su peso molecular se encontrará entre 70.000 y 200.000, más preferentemente entre 90.000 y 110.000. Los pesos moleculares para análogos a los copolímeros de tres y cinco bloques, como son los de cuatro bloques y mayores (por ejemplo de seis bloques, siete), son fácilmente determinados sin excesiva experimentación. Expresado de otra forma, para lograr una baja viscosidad equivalente para hilado, un pentabloque SISIS de mayor  $M_w$  puede ser usado frente a un tribloque SIS. Como guía aproximada, los copolímeros de cuatro bloques tienden a tener un peso molecular intermedio entre los copolímeros de tres bloques y los de cinco bloques y los copolímeros mayores a cinco bloques tales como de seis bloques, un peso molecular superior al valor del peso molecular de copolímeros de cinco bloques.

Para convertir los copolímeros de bloques en comprimidos adecuados para procesamiento adicional en equipos de producción de fibras no tejidas como los usados para unión por hilatura o hilado por fusión, se aplica usualmente un agente modificador de superficie a los comprimidos de copolímeros de bloques durante la finalización del proceso. Mientras el talco es normalmente utilizado como dicho agente, este tiende a taponamientos de los filtros de equipos de hilado de fibras. Otros agentes modificadores de superficie convencionales incluye la sílice, polvo de polietileno, polvo de poliestireno, esterato de calcio, esterato de magnesio, esterato de zinc, así como agentes de deslizamiento tales como erucamida, oleamida, dioleato y monooleato de glicerol. Un agente modificador de superficie preferido es una combinación de esterato de calcio y un emulsificador.

Los copolímeros de bloques de esta invención comprenden preferiblemente estireno e isopreno y tienen un contenido de estireno que varía acorde con cual copolímero de bloques es elegido. Para copolímeros de tres bloques SIS, el contenido en estireno para el intervalo de peso molecular más extenso especificado anteriormente va desde 10 a menos de 40 por ciento en peso, basado en pesos de copolímeros de bloques. Un límite superior de porcentaje en peso de estireno en copolímeros de tres bloques SIS es preferentemente 38 por ciento en peso, más preferentemente 37 por ciento en peso y aún más un 35 por ciento en peso. Un límite de porcentaje en peso de estireno en copolímeros de tres bloques SIS es preferiblemente 14, más preferentemente un 15 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso de los copolímeros de bloques. Los copolímeros de cinco bloques SISIS de esta invención puede tener un mayor contenido en estireno que sus contrapartes de tres bloques SIS y aún así tener una MCST menor que la temperatura de degradación del copolímero de cinco bloques SISIS. El contenido en estireno puede ser tan alto como 50 por ciento en peso, pero preferentemente es menor que 45, y tan bajo como 10 por ciento en peso, pero preferentemente 15 por ciento en peso o más, en cada caso basado en el peso del copolímero en bloques. Si el contenido en estireno es demasiado alto, por ejemplo, más del 40 por ciento en peso para copolímeros de tres bloques, la MCST del copolímero de bloques tiende a superar la temperatura de degradación. Si el contenido de estireno de los copolímeros de tres bloques continua subiendo por encima de 40 por ciento en peso, la MCST de los copolímeros también aumentarán. Se creen que similares tendencias le ocurren a otros copolímeros de bloques de estireno-isopreno como son los de cuatro bloques SISI, cinco bloques SISIS, seis bloques SISISI y siete bloques SISISIS, aunque con diferentes límites superiores en contenido de estireno.

Los monómeros útiles en la producción de los polímeros de esta invención son aquellos que son aptos para una polimerización aniónica. Estos monómeros son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de monómeros polimerizables aniónicamente apropiados para esta invención incluyen compuestos de monoalqueno aromáticos, como el estireno y el alfa metil estireno, viniltoluenos, vinilpiridina; e isopreno. Los preferidos son el estireno e isopreno. Aunque se pueden usar si se desea, dienos conjugados distintos al isopreno, como por ejemplo, butadieno, los resultados de rendimiento del isopreno deseables en términos de procesabilidad mediante unión por hilatura, torneado por fusión o ambos, le mantiene como la elección de monómero correcta.

Los iniciadores de hidrocarburos de metales alcalinos apropiados para la polimerización aniónica son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de tales iniciadores incluyen los alquiles de litio, de sodio, y de potasio. Los iniciadores

preferidos son los alquilos de litio, como el sec-butillitio y el n-butillitio. La patente de EE.UU. N° 3.937.760, particularmente en la columna 3, las líneas de la 33 a la 50, es una de muchas referencias donde se describe los iniciadores apropiados como compuestos con contenido de enlaces carbón-litio o carbón-sodio.

5 La preparación de los copolímeros de bloques de esta invención se produce por un proceso de polimerización llevado a cabo en un diluyente de un hidrocarburo inerte a cualquier temperatura apropiada dentro del intervalo -10°C hasta 150°C, preferentemente desde 0°C hasta 110°C, a unas presiones dentro del intervalo de presión ambiente hasta 2068,4 kilopascales (kPa) (300 psig), preferentemente dentro del rango de 68,9 hasta 1034,2 kPa (de 10 hasta 150 psig). Las temperaturas y presiones llegarán a su máximo durante la polimerización de cada carga de monómero y luego decrecerá hasta esencialmente no quede ningún monómero libre para reaccionar. Los disolventes y diluyentes apropiados para la polimerización también son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de estos incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos cicloalifáticos saturados, éteres lineales y de ciclo, y mezclas de los mismos. Los disolventes o diluyentes deseados son las parafinas lineales o de ciclo como el butano, pentano, hexano, octano, ciclohexano, ciclopentano, y mezclas de los mismos. Los disolventes o diluyentes preferidos son ciclohexano, n-hexano e isopentano y mezclas de los mismos. La elección del diluyente, temperatura y presión tiene un solo fin, mantener el polímero resultante en solución hasta que la polimerización sea completa, los aniones activos sean terminados o rematados, y el polímero resultante esta listo para recuperarlo.

20 Mientras el producto polímero resultante esta aún en solución, pueden ser añadidos agentes estabilizadores. Los estabilizadores adicionales pueden ser añadidos durante la finalización previa a la creación de comprimidos. Este tratamiento proveerá estabilidad ante la oxidación para el polímero durante el proceso y el uso posterior a largo plazo por el consumidor.

Los procesos de estabilización usados comúnmente pueden usar una combinación de compuestos que incluyen fenol impedido y un organofosfito, ejemplos particulares de estos son el 3 - (3',5'-di-terc-buti-4'-hidroxifenil) opropionato de octadecil y el tris-nonilfenilfosfito.

25 Después de la estabilización, el diluyente hidrocarburo es eliminado rápidamente la solución del polímero para incrementar el contenido de solidos y dar un cemento polímero. El cemento polímero normalmente contiene de 10 a 40, más normalmente de 20 a 35, porcentaje en peso de solidos, siendo el resto (80 a 65 por ciento en peso) disolvente. En cada caso la cantidad se basa sobre el peso del cemento polímero y las cantidades, combinadas, igualan a 100 por ciento.

30 La eliminación rápida del cemento polímero puede estar seguido, por una extrusión para eliminar el disolvente con un vacío en producción comercial o otros procesos de vacío para lograr un contenido de disolvente consistente de menos del 0,3 por ciento en peso, basado en el peso del cemento polímero.

35 El copolímero de bloques de esta invención puede estar combinado con antioxidantes adicionales, agentes antibloqueantes, u otros aditivos como agentes liberadores como se conocen en las técnicas de mezcla. Los copolímeros de bloques de la presente invención pueden ser también mezclados con otros polímeros, particularmente agentes de pegajosidad, ceras, aceite mineral, colorantes o cargas.

40 Los materiales poliméricos apropiados para la combinación con el copolímero de bloques para formar una mezcla de polímero incluyen poliolefinas (por ejemplo, el interpolímero de etileno/estireno, interpolímeros de etileno/alfa olefina donde la alfa olefina incluye 3 o más átomos de carbono, polipropileno, un polímero de polipropileno mejorado, y un elastómero de poliolefina, o plastómeros hechos usando un sistema catalizador de metaloceno de un solo sitio (por ejemplo, un polímero de etileno homogéneamente ramificado como un interpolímero de etileno sustancialmente lineal o un interpolímero de etileno lineal homogéneamente ramificado), poliestireno, poliuretanos termoplásticos, policarbonatos, poliamidas, poliéteres, polímero de poli(cloruro de vinilo), polímeros de poli(cloruro de vinildieno), y polímeros de poliéster. Ejemplos de polímeros de olefinas incluyen polietileno (homopolímero de etileno), interpolímeros de etileno/alfa olefinas, homopolímeros de alfa olefina, como el polipropileno (homopolímero de propileno), interpolímero de alfa olefina, como los interpolímeros de polipropileno y una alfa olefina teniendo al menos 4 átomos de carbono.

45 Los tipos de aditivos que pueden ser usados en la práctica de esta invención incluyen antioxidantes, eliminadores de radicales, y absorbedores de UV, como por ejemplo, Irgafos®, Irgastab, Tinuvin, o Irganox® suministrados por Ciba Geigy Corp. Los antioxidantes, eliminadores de radicales y los absorbedores de UV pueden ser añadidos a la mezcla y/o mezclas de los mismos a niveles típicos menores de 1 por ciento para proteger contra la degradación durante las operaciones de fabricación o de dar forma o para un mejor control del grado de injerto o entrecruzamiento (esto es, impedir la excesiva formación de gel) o para estabilizar el producto final. Los aditivos en proceso, por ejemplo, esterato de calcio, agua, y fluoropolímeros también pueden ser usados para fines tales como la desactivación de la catálisis residual o para posteriores mejoras de la procesabilidad. Los colorantes, los refuerzos de color, y las cargas, como las soluciones madres de colorantes en polímeros termoplásticos, dióxido de titanio, talco, arcilla, sílice, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, ácido esteárico y estearatos de metales (estos son ceras antibloqueantes) son también posibles.

- Aunque no es necesario, los agentes de pegajosidad pueden ser utilizados en conjunción con el copolímero de bloques y las mezclas poliméricas de la presente invención. Agentes de pegajosidad representativos incluyen las resinas alifáticas poliméricas con cinco átomos de carbono (resinas C<sub>5</sub>), las resinas de politerpeno, resinas hidrogenadas, mezcla de resinas alifáticas y aromáticas, ésteres de colofonia, y ésteres de colofonia hidrogenados.
- 5 Los agentes de pegajosidad que son apropiados tienen típicamente una viscosidad aproximadamente a 177°C (unos 350° Fahrenheit), usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 0,30, generalmente no más de 0,15, y en algunos casos, no más de 0,05 Pascales por segundo (300,150, y 50 centipoises). Estos agentes de pegajosidad normalmente tiene una temperatura de transición vítrea mayor que 50°C.
- 10 Los agentes de pegajosidad alifáticos representativos para usar en esta invención incluyen aquellos disponibles bajo las marcas Escorez®, Piccotac®, Mercurés®, Wingtack®, Hi-Rez®, Quintone®, y Tackirol®. Los agentes de pegajosidad de politerpeno apropiados incluyen aquellos disponibles como las marcas Nirez®, Piccolyte®, Wingtack®, y Zonarez®. Los agentes de pegajosidad hidrogenados adecuados incluyen, pero no están limitados a ellos, aquellos disponibles bajo las marcas Escorez®, Arkon®, y Clearon®. Los agentes de pegajosidad de mezclas alifáticas y aromáticas representativos incluyen aquellos disponibles bajo las marcas Escorez®, Regalite®,
- 15 Regalrez®, Hercures®, AR®, Imprez®, Norsolene® M, Marukarez®, Arkon® M, Quintone®. Otros agentes de pegajosidad pueden ser empleados, con la condición de que sean compatibles con el copolímero de bloques.
- Si se desea, ceras como la parafina o polímeros cristalinos que tienen un peso molecular promedio en número menor que 6000 pueden ser usados como ayudantes en la elaboración. Ejemplos poliméricos que entran en esta categoría incluyen los homopolímeros de etileno suministrados por Petrolite, Inc. (Tulsa, Oklahoma) como Polywax®
- 20 500, Polywax® 1500 y Polywax® 2000; Sasobit® y Parafint® H1 de Moore y Munger; y ceras de parafina disponibles en CP Hall bajo los nombres de 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260, y 1262. Las ceras que son satisfactorias tienen un peso molecular promedio en número menor de 5000 y mayor de 800. En general, las ceras tienen una temperatura de fusión superior a 25°C e inferior a 150°C.
- 25 Ceras de polímeros de etileno representativas incluyen los homopolímeros de etileno (bien una cera de homopolímero de etileno tradicional o un homopolímero de etileno preparado con un catalizador de geometría restringida) o un interpolímero de etileno y un comonómero, teniendo el interpolímero tiene una densidad de al menos 0,910 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) y no más de 0,970 g/cm<sup>3</sup>.
- Aunque no es necesario, se puede añadir un aceite a los copolímeros de bloques y a las mezclas de polímero de esta invención. Aceites ilustrativos incluyen grasas, líquidos viscosos, grasas y líquidos volátiles los cuales son
- 30 clasificados como aceites minerales, vegetales, animal, esenciales o comestibles. Cuando se empleen, los aceites se presentarán en cantidades menores a 40 por ciento. Ejemplos de aceites incluyen aceite mineral blanco (como Kaydol® e Hydrobite®, aceite suministrados por Witco), y el aceite nafténico Shellflex® 371 (suministrado por Shell Oil Company). Los fluidos de polisiloxano también entran dentro de esta clase, como varios polidimetilsiloxanos vendidos por Dow Corning.
- 35 Agentes de deslizamiento pueden también ser combinados con los copolímeros de bloques o las mezclas de polímeros de esta invención, especialmente si se van a utilizar para la preparación de fibras de dos componentes, particularmente como el núcleo de las fibras de dos componentes. Agentes de deslizamiento ilustrativos incluyen líquidos como el aceite mineral o polidimetil siloxano o poliglicoles (PEG=Polietilenglicol); sólidos de peso molecular bajo como ceras o erucamida (Advawax); ayudantes de proceso de perflúoro, como Dynamar ( de Dyneon); o
- 40 acabados de hilatura y liberadores de molde, como aditivos Luro (Goulston Technologies) o Moldwiz ( Axel Inc.), y combinaciones de estos.
- Las mezclas de esta invención pueden ser preparadas por cualquier medio apropiado incluido mezclado, volteado y extrusión. Ejemplos de estos métodos incluyen mezclado en seco en la forma de polvos o comprimidos, mezclado en húmedo en la forma de disolución o suspensión, y combinación de extrusión en estado fundido.
- 45 Los polímeros y cualquiera otros ingredientes o aditivos pueden ser mezclados mecánicamente en las proporciones deseadas con la ayuda de cualquier aparato de mezcla adecuado utilizado convencionalmente para la mezcla de cauchos o plásticos, tales como, por ejemplo, un molino de rodillos diferencial, un mezclador Banbury, o una extrusora.
- 50 Los copolímeros de bloques de esta invención tienen una utilidad en el sentido de que puede ser convertidos en fibras usando técnicas convencionales de hilado por fusión o unión por hilatura. Ejemplos de varios tipos de procesos de unión por hilatura son encontrados en la patente de EE.UU. N° 3.338.992, en la patente de EE.UU. N° 3.692.613, en la patente de EE.UU. N° 3.802.817, en la patente de EE.UU. N° 4.405.297, en la patente de EE.UU. N° 4.812.112 y en la patente de EE.UU. N° 5.665.300. Las técnicas y aparatos de soplado en fusión son mostradas en la patente de EE.UU. N° 3.849.241 y en la patente de EE.UU. N° 5.663.2200. Los copolímeros de bloques de esta invención pueden también ser usados como un componente para fibras de dos componentes que se preparan usando tecnología tal como la descrita en la patente de EE.UU. N° 5.108.820, en la patente de EE.UU. N°
- 55 5.336.552, y en la patente de EE.UU. N° 5.382.400.

Los copolímeros de bloques de la presente invención encuentran una utilidad particular en fabricar fibras de dos componentes, especialmente cuando su peso molecular esta por debajo de aproximadamente 110.000 y muestran evidencias de un aumento en el nivel de pegajosidad de la superficie. Esta pegajosidad de la superficie puede alcanzar un punto donde los copolímeros de bloques son etiquetados como "pegajoso". Una excesiva pegajosidad de la superficie lleva, a la producción de fibras de un solo componente a fibras que se pegan unas a otras en un fenómeno denominado "enlazado" y consecuentemente a unas telas no tejidas no óptimas. Se puede evitar este fenómeno y obtener una tela no tejida deseable preparando fibras de dos componentes usando técnicas como las enseñadas en la patente de EE.UU. N° 5.162.074.

Los copolímeros de bloques de esta invención pueden ser convertidos a fibras usando técnicas de soplado en fundido mediante extrusión de una composición de fundido a través de pluralidad de boquillas capilares finas, normalmente circulares, como hilos fundidos o filamentos dentro de corrientes de gas (por ejemplo, aire) a altas velocidades, normalmente calentadas, cuya función será la de atenuar los hilos o filamentos para reducir los diámetros. Después de eso, los filamentos o hilos son llevados por las corrientes de gas a alta velocidad y depositados en una superficie de recogida para formar una red de fibras dispersadas arbitrariamente con unos diámetros promedio por lo general de menos de 10 micrómetros de la hoja producida.

Los polímeros de esta invención se pueden formar en fibras usando técnicas de unión por hilatura y extendido por hilatura mediante a) extrusión de filamentos del polímero fundido procedentes de una esprea; b) enfriamiento rápido los filamentos con un flujo de aire el cual es generalmente enfriado para acelerar la solidificación de los filamentos fundidos del polímero; c) atenuación los filamentos avanzándolos por una zona de enfriamiento rápido con una tensión de estiramiento que puede ser aplicada neumáticamente a los filamentos en la corriente de aire o envolviéndolos con rodillos mecánicos de estiramiento, como los utilizados comúnmente en la industria de fibras textiles; y también d) recogiendo los filamentos estirados en una red en una superficie foramunosa (extendido por hilatura); o e) unión de la red de filamentos perdidos en un tejido (unión por hilatura). Las fibras resultantes tienen típicamente diámetros en un intervalo desde 15 a 35 micrómetros.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Los números arábigos representan ejemplos (Ej.) de la invención y las letras del alfabeto designan ejemplos comparativos (Ej. Comp.). Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se establezca de otra manera. Además, todas las cantidades mostradas en las tablas se basan en el peso del polímero contenido en las composiciones respectivas a no ser que se establezca de otra manera.

#### **Reómetro Capilar reógrafo Goettfert**

Se evalúa la hilabilidad de fibras usando un reógrafo Goettfert Modelo 2003 que consiste en un tambor que contiene tres zonas de calentamiento, un transductor de fuerza para regular la presión del fundido del polímero, una boquilla capilar de diámetro de orificio y longitud variable, y un émbolo de velocidad variable para empujar el polímero fundido a velocidades constantes o variables. Se procesa cada polímero a unas condiciones de experimentación establecidas con cambios de temperatura para facilitar las condiciones de proceso óptimas. Las fibras que salen del reógrafo 2003 se recoge en un rodillo doble de Godet a alta velocidad. La velocidad se controla mediante las revoluciones por minuto del rodillo (rpm). Se mantienen las dimensiones de la boquilla capilar (0,35 milímetros (mm) de longitud con una relación longitud a diámetro (L/D) igual a 5), y la velocidad del émbolo (0,147 milímetros por segundo(mm/s), o un flujo de polímero de 1 g/min). Los cambios de temperatura se realizaran según sean necesarios para optimizar la velocidad máxima de recogida de fibras en aparato de rodillos de alta velocidad. La velocidad relativa de rotura, según la mide el reómetro capilar, es una indicación de la hilabilidad en los procesos textiles.

Medida de la viscosidad de fundido con un reómetro capilar Goettfert. El reómetro capilar Goettfert contiene un tambor calentado, un pistón con un dispositivo que lo mueve hacia delante a una velocidad conocida, y un capilar de 30mm de longitud y 1 mm de diámetro. La temperatura del tambor es ajustada a un parámetro conocido. El polímero es cargado en el tambor y se deja precalentar en el pistón durante 5 minutos. Después el pistón avanza a velocidad constante conocida, correspondiendo a una velocidad de cizalla conocida del polímero a través de la boquilla capilar. Un transductor mide la presión del polímero antes de la boquilla capilar con la velocidad de cizalla del polímero y la presión del polímeros, la viscosidad es calculada. La velocidad de cizalla medida y la viscosidad del polímero son corregidas usando las correcciones de Rabionowitsch/ Weisenberg para obtener la velocidad de cizalla y la viscosidad corregidas. Después, se hace avanzar el pistón a una serie de velocidades de cizalla para dar un conjunto de datos viscosidad / velocidad de cizalla a la temperatura dada.

#### **Ejemplos comparativos (Ej. Comp.) A a E:**

La tabla 1 abajo muestra el  $M_w$ , el porcentaje de estireno y una descripción para una serie de SBCs comerciales y las MCST para estopas de fibras preparadas a partir de SBCs comerciales SIS.

Se preparan estopas de fibras usando un reógrafo Goettfert Modelo 2003 que consiste en un tambor que contiene tres zonas de calentamiento, un transductor de fuerza para regular la presión del polímero fundido, una boquilla capilar de diámetro de orificio y longitud variable, y un émbolo con velocidad variable para empujar el polímero fundido del polímero a velocidades constantes o variables. Se procesa el polímero a unas condiciones de

5 experimentación establecidas con cambios de temperatura para facilitar las condiciones de proceso óptimas. Se mantienen las dimensiones de la boquilla capilar (0,35 milímetros (mm) de longitud con una relación longitud a diámetro (L/D) igual a 5), y la velocidad del émbolo (0,147 milímetros por segundo(mm/s), o un flujo de polímero de 1 g/min). Se recogen las fibras que salen por el Reograph 2003 con un rodillo doble de Godet a de alta velocidad. Se incrementa la velocidad del rodillo incrementando las revoluciones por minuto (rpm) hasta la rotura de la fibra. Cuando se alcanza la velocidad de ruptura es alcanzada, se quitan las fibras de polímero que sobresalen del rodillo Godet y se miden propiedades elásticas tales como el porcentaje de recuperación.

Tabla 1: Propiedades materiales del SBCs de tres bloques SIS comercial. Condiciones de hilado de fibras por reometría capilar para polímeros SBC comerciales y la recuperación de elasticidad de las estopas de fibras formadas tras 2 ciclos a un alargamiento de 100 por ciento.

Ej. Comp.	Nombre comercial	Polímero	Porcentaje de Estireno	M <sub>w</sub> *kDalton	MFR <sup>*</sup> /10 min	MCST (°C) y velocidad (m/min)	Porcentaje de recuperación
A	Vector™ 4111	SIS	18	130	12	270	81
B	Vector™ 4211	SIS	29	100	13	250	95
C	Vector™ 4411	SIS	44	77	40	270	80
D	Vector™ 4213	SIS + 25 por ciento en peso de SI	25	116	12	260	92
E	Kraton™ 1107	SIS + 17 por ciento en peso de SI	15	160	9	285	73
F	Enichem Sol-T™ 9113	SIS** + 12 por ciento en peso de SI	18	126	8	275	95

Los copolímeros de bloques Vector son suministrados por Dexco, una compañía Joint Venture de Dow/Exxon. Los copolímeros de bloques Kraton son suministrados por Kraton Corp.

\* Los valores de Mw y MFR son aproximados, basados en el grado general del polímero.

\*\*SIS acoplado linealmente.

5 Los datos de la Tabla 1 muestran que, mientras que los materiales comerciales producen las fibras estiradas a altas velocidades, lo hacen bajo condiciones que exceden los 230°C, temperatura nominal de degradación de los SBCs que contienen isopreno, incluso con mezclas de dos bloques en los Ejemplos Comparativos D-F a menores viscosidades de SBC. Aunque difícil de cuantificar, las fibras resultantes tienden a evidenciar un olor asociado típicamente a la degradación de polímeros.

### **Ejemplos (Ej.) 1 al 6 y Ejemplos Comparativos (Ej. Comp.) G al I**

#### Síntesis de polímeros SIS para ejemplos 1 al 3 y ejemplo comparativo G

10 A un reactor agitado de 0,019 metros cúbicos (5 galones), equipado con una camisa de vapor/agua, bajo una atmósfera de nitrógeno se añade una cantidad (véase Tabla 2) de disolvente ciclohexano. Se establece la temperatura del reactor en una temperatura fija de 76°C y secuencialmente se añade una cantidad (véase Tabla 2) de una solución 0,22 molar (M) de sec-butillitio (SBL) en ciclohexano y una primera cantidad (véase Tabla 2) del monómero estireno. Antes de añadirlos al reactor, el disolvente y todos los monómeros son purificados antes de usarlos pasándolos a través de un lecho de alúmina activada. Se deja durante 38 minutos la polimerización del monómero de estireno, y durante aproximadamente los últimos 5 minutos se disminuirá la temperatura del reactor a 60,7°C. Se añade una cantidad de isopreno (véase Tabla 2) al reactor y se deja que polimerice 28 minutos, durante 15 este tiempo el reactor alcanza una temperatura máxima de 99°C antes de bajar a los 80°C. Se añade una segunda cantidad (véase Tabla 2) de estireno y se continúa con la polimerización durante un periodo de 23 minutos. Se añade 4 mililitros (ml) de 2-propanol para terminar la reacción. Las cantidades de disolvente y monómeros en la 20 Tabla están expresadas en términos de gramos (g) o kilogramos (kg). La cantidad de catalizador en la Tabla 2 esta expresada en término de mililitros (ml) o litros (l).

#### Síntesis de polímeros SISI para Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo H

25 Se replica la síntesis de los polímeros SIS con algunos cambios. Se permite la polimerización de la primera cantidad de monómero de estireno durante 30 minutos en vez de los 38 minutos y se reduce la temperatura establecida del reactor a 64°C en vez de a 64,7°C en los últimos 5 minutos. Se permite la polimerización del isopreno durante 24 minutos en vez de los 28 minutos, durante este tiempo los contenidos del reactor alcanzarán una temperatura máxima de 89°C en vez de 99°C antes de descender a 77°C en vez de a 80°C. La polimerización de la segunda cantidad del monómero de estireno se deja durante 25 minutos en vez de 23 minutos y se reduce la temperatura establecida de reactor a 70°C durante los últimos 5 minutos. Antes de finalizar la reacción, se añade una segunda 30 cantidad (véase Tabla 2) de monómero de isopreno y se le permite la polimerización durante 15 minutos durante los cuales los contenidos del reactor alcanzarán una temperatura máxima de 75°C.

#### Síntesis de polímeros SISIS para Ejemplos 5 y 6 y Ejemplo Comparativo I

35 Usando 0,757 metros cúbicos (200 galones) se replica el proceso usado para preparar los copolímeros de bloques SISI, pero añadiendo una tercera cantidad de monómero de estireno (véase Tabla 2) antes de añadir el 2-propanol para terminar la reacción.

Los Ejemplos 5 y 6 y el Ej. Comp. G e I incluyen datos de dos lotes de polimerizaciones en vez de un lote o partida como en los Ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo Comparativo H. Las cantidades son mostradas individualmente en vez de un promedio. Los lotes tienen el mismo número, por ejemplo, 5, excepto que el segundo lote es modificado como primo ('), por ejemplo, 5'.

Tabla 2 – Síntesis de SBCs que contienen Isopreno.

Ej./Ej.Comp.	Tipo de polímero	Disolvente (kg)	Concentración de SBL (M)	Cantidad de SBL	1ª cantidad de Estireno	1ª cantidad de Isopreno	2ª cantidad de Estireno	2ª cantidad de Isopreno	3ª cantidad de Estireno
1	SIS	13,6	0,22	63,4 ml	121,9 g	1973 g	121,9 g	nada	nada
2	SIS	13,6	0,22	93,4 ml	177,4 g	1863 g	177,4 g	nada	nada
3	SIS	13,7	0,22	146,4 ml	345,0 g	1536 g	345,0 g	nada	nada
4	SISI	13,6	0,22	89,2 ml	177,5 g	1304 g	177,5 kg	559 g	nada
5	SISIS	473	1,41	0,66 l	6,71 g	49,13 g	6,71 kg	49,13 kg	6,71 kg
5'	SISIS	473	1,41	0,65 l	6,71 g	49,13 g	6,71 kg	49,13 kg	6,71 kg
6	SISIS	474	1,41	0,81 l	9,51 g	45,16 g	9,51 kg	45,16 kg	9,51 kg
6'	SISIS	475	1,41	0,82 l	9,51 g	45,16 g	9,51 kg	45,16 kg	9,51 kg
G	SIS	13,6	0,22	84,2 ml	199,90 g	1822 g	199,90 g	nada	nada
G'	SIS	13,6	0,22	79,1 ml	199,90 g	1822 g	199,90 g	nada	nada
H	SISI	13,7	0,22	55,4 ml	194,50 g	349 g	194,50 g	1486 g	nada
I	SISIS	506	1,41	0,78 l	8,47 g	52,64 g	4,61 kg	52,64 kg	8,47 kg
I'	SISIS	506	1,41	0,72 l	8,47 g	52,64 g	4,61 kg	52,64 kg	8,47 kg

Los polímeros producidos en los Ejemplos 1-6 se convierten en estopas de fibras usando el procedimiento indicado anteriormente para los Ejemplos Comparativos A-F. Los datos de las estopas de fibras, ensayados de la misma forma que los Ejemplos Comparativos A-F, son resumidos en la Tabla 3.

5 Tabla 3: Propiedades de materiales y fibras producidas mediante reometría capilar para polímeros experimentales SBCs. La recuperación es medida en estos ejemplos después a 2 ciclos de 100 por ciento de alargamiento.

Ejemplo de patente	Diseño de polímero	Porcentaje de Estireno	Mw kDalton	MFR g/10min	MCST,(°C) y Vel, (m/min)		Porcentaje de recuperación
1	SIS	11	140	44	200	300	96
2	SIS	16	93	177	190	420	96
3	SIS	31	64,5	240	205	450	86
4	SISI	16	106	153	170	330	91
5	SISIS	18	126	49	–	–	90
6	SISIS	25	102	82	–	–	90

– significa no medido.

10 Los datos presentados en la Tabla 3 para los Ejemplos 1-4 muestran que los copolímeros de tres bloques (Ej. 1-3) y los de cuatro bloques (Ej. 4) de la presente invención producen fibras muy satisfactorias a una MCST por debajo de la temperatura de degradación nominal de 230°C. Los datos de MFR, Mw y el porcentaje de recuperación para los Ej. 5-6 sugieren que resultados similares pueden ser obtenidos con los copolímeros de cinco bloques de la presente invención. Los datos también sugieren que similares resultados pueden ser obtenidos con copolímeros con mayores números de bloques (por ejemplo, copolímeros de seis y siete bloques). Los datos además sugieren que se puede, con un cuidadoso ajuste de la combinación del contenido en estireno y el Mw, crear un copolímero de bloques para obtener una temperatura de hilado deseada. Cuando los copolímeros de bloques son para ser usados como núcleo de una fibra de dos componentes núcleo-envuelta, tal creación permite obtener una mayor cercanía de la temperatura de fusión del polímero núcleo y la del polímero funda siempre que la temperatura de fusión del polímero de envuelta o funda no exceda de la temperatura de degradación del copolímero de bloques.

Ejemplos Comparativos G-I

20 Los copolímeros de bloques de los Ej. Comp. G-I son convertidos en estopas de fibras como en los Ej. 1-6 y se ensayan como en los Ej. Comp. A-F y los Ej. 1-6. Los resultados de los ensayos están resumidos en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de materiales y fibras producidas mediante reometría capilar para polímeros experimentales SBCs. La recuperación es medida en estos ejemplos después de 2 ciclos a 100 por ciento de alargamiento.

Ejemplo de patente	Diseño de polímero	Porcentaje de Estireno	Mw kDalton	MFR g/10min	MCST,(°C) y Vel, (m/min)		Porcentaje de recuperación
G	SIS	18	107	40	–	–	–
H	SISI	17,5	169	4,9	270	152	80
I	SISIS	18	129,3	41	–	–	–

– significa no medido

25 Los datos de la Tabla 4 demuestran que el MFR y el contenido de estireno solos no son suficientes para dar un polímero apropiado para convertirlo en fibras mediante técnicas de unión por hilatura. La MCST de 270 para el Ej. Comp. H resalta este punto. Resultados similares se esperan para Ej. Comp. G e I.

Medidas de Viscosidad por Reometría Capilar

## ES 2 391 219 T3

Se somete los copolímeros de bloques de los Ej. 1-6 y los Ej. Comp. A-I a medidas de viscosidad por reometría capilar a tres temperaturas diferentes (190°C, 220°C y 240°C) y a dos velocidades de cizalla diferentes (100 s<sup>-1</sup> y 1000 s<sup>-1</sup>) y se resumen las medidas en Pascales por segundo (Pa·s) en la Tabla 5.

5 Tabla 5: Medidas de Viscosidad por Reometría Capilar ( Datos de viscosidad corregidos a valores de velocidad de cizalla corregidos)

Ejemplo	Viscosidad (Pa·s) 190°C 100 l/s	Viscosidad (Pa·s) 190°C 1000 l/s	Viscosidad (Pa·s) 220°C 100 l/s	Viscosidad (Pa·s) 220°C 1000 l/s	Viscosidad (Pa·s) 240°C 100 l/s	Viscosidad (Pa·s) 240°C 1000 l/s
A	1188	257,6	613,0	196,3	344,1	155,3
B	999,9	229,1	468,2	157,9	–	–
C	411,8	207,3	131,2	114,6	81,23	69,02
D	–	–	–	–	–	–
E	–	–	–	–	–	–
F	–	–	–	–	–	–
G	–	–	–	–	–	–
H	–	–	–	–	–	–
I	–	–	–	–	–	–
1	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–
3	97,19	59,60	23,23	25,00	–	–
4	–	–	–	–	–	–
5	568,6	195,0	281,8	152,6	185,7	122,7
6	388,4	170,3	160,7	117,0	105,6	88,58

–significa no medido o determinado

10 Los datos presentados en la Tabla 5 muestran varios puntos. Primero, los copolímeros de bloques de la presente invención, representados por los Ejemplos 1-6, tienden, con algunas excepciones, a tener viscosidades que son menos sensibles a cizalla que los copolímeros de bloques comerciales como los representados por los Ejemplos Comparativos A-I. Segundo, los copolímeros de bloques de la presente invención típicamente tienen bajas viscosidades a múltiples velocidades de cizalla, especialmente a aquellas velocidades de cizalla encontradas en los procesos de formación de fibras tales como unión por hilatura e hilado por fusión. Los copolímeros de bloques disponibles comerciales tienden, con algunas excepciones, a tener mayores viscosidades especialmente a temperaturas inferiores (por ejemplo, 190°C) y a velocidades de cizalla inferiores (por ejemplo, 100 s<sup>-1</sup>) que los copolímeros de bloques de la presente invención. Los datos de viscosidad capilar a varias temperaturas permiten estimar la MCST de un polímero basado en, por ejemplo que la temperatura requerida para dar una viscosidad a, por ejemplo, una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup> de < 150 Pa·s. Resultados similares se esperan con otros copolímeros de bloques que cumplen con los parámetros requeridos de los copolímeros de bloques de esta invención.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques que contiene bloques alternados de monoalqueniil areno polimerizado e isopreno polimerizado, teniendo el copolímero de bloques al menos dos bloques de monoalqueniil areno polimerizado, un índice de fluidez de fundido, determinado por ASTM D 1238 (200°C, peso de 5 kilogramos), de más de 40 decigramos por minuto, una temperatura de hilatura capilar mínima que es menor o igual a su temperatura de degradación y menor que o igual a 230°C, y que excede su temperatura de unión por hilatura en por al menos un grado centígrado, y una viscosidad a la temperatura de hilatura capilar mínima de no más de 150 pascales por segundo (1500 poise).
2. El copolímero de bloques de la Reivindicación 1, en donde el monoalqueniil areno es estireno.
3. El copolímero de bloques de la Reivindicación 2, en donde el copolímero de bloques es un copolímero de tres bloques estireno-isopreno-estireno que tiene un contenido en estireno dentro de un intervalo de entre 10 por ciento en peso a menos de 40 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques, estando ambos extremos de intervalo incluidos dentro del intervalo.
4. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el contenido en estireno es menor del 38 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
5. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el contenido en estireno es menor del 37 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
6. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el contenido en estireno es menor del 35 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
7. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el contenido en estireno es mayor del 14 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
8. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el contenido en estireno es mayor del 15 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
9. El copolímero de bloques de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de bloques es un copolímero de bloques estireno-isopreno-estireno-isopreno-estireno que tiene un contenido en estireno dentro de un intervalo de 10 a 50 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
10. El copolímero de bloques de la Reivindicación 9, en donde el contenido en estireno es menor del 45 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
11. El copolímero de bloques de la Reivindicación 9, en donde el contenido en estireno es al menos del 15 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques.
12. El copolímero de bloques de una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de hilatura capilar mínima esta dentro de un intervalo de 130° C a 229° C.
13. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el copolímero de bloques tiene un peso molecular dentro de un intervalo de 50.000 a 90.000, estando ambos extremos del intervalo incluidos dentro del intervalo.
14. El copolímero de bloques de la Reivindicación 13, en donde el peso molecular se encuentra en el intervalo de 60.000 hasta 80.000.
15. El copolímero de bloques de la Reivindicación 9, en donde el copolímero de bloques tiene un peso molecular que está dentro de un intervalo de 70.000 hasta 200.000, estando ambos extremos del intervalo incluidos dentro intervalo.
16. El copolímero de bloques de la Reivindicación 15, en donde el peso molecular se encuentra en el intervalo de 90.000 hasta 110.000.
17. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde el índice de fluidez del fundido es menor de 5000 decigramos por minuto.
18. El copolímero de bloques de la Reivindicación 17, en donde el índice de fluidez del fundido es menor de 3000 decigramos por minuto.
19. El copolímero de bloques de la Reivindicación 3, en donde la viscosidad a la temperatura de unión por hilatura esta dentro de un intervalo de 20 pascales por segundo (200 poises) a 150 pascales por segundo (1500 poises), estando ambos extremos del intervalo incluidos dentro del intervalo.

20. El copolímero de bloques de la Reivindicación 9, donde la viscosidad a la temperatura de unión por hilatura esta dentro un intervalo de 20 pascales por segundo (200 poises) a 100 pascales por segundo (1000 poises), estando ambos extremos del intervalo incluidos dentro del intervalo.
- 5 21. El copolímero de bloques de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de bloques es seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de cuatro bloques de estireno-isopreno-estireno-isopreno, copolímeros de seis bloques de estireno-isopreno-estireno-isopreno-estireno-isopreno, y copolímeros de bloques de estireno-isopreno que tienen al menos cuatro bloques de estireno y al menos tres bloques de isopreno.
22. El copolímero de bloques de la Reivindicación 21, en donde el copolímero de bloques contiene no más de siete bloques de estireno y no más de cinco bloques de isopreno.
- 10 23. Una composición de mezcla polimérica que comprende el copolímero de bloques de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 22 en combinación con un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas (por ejemplo), poliestireno, poliuretanos termoplásticos, policarbonatos, poliamidas, poliéteres, polímeros de poli(cloruro de vinilo), polímeros de poli(cloruro de vinildieno), y polímeros de poliéster.
- 15 24. La composición de mezcla de polimérica de la Reivindicación 23, en donde el polímero es una poliolefina seleccionada entre interpolímeros de etileno/estireno interpolímeros etileno-alfa olefina donde la alfa olefina incluye 3 o más átomos de carbono, polipropileno, un polímero de polipropileno mejorado, un polímero de etileno ramificado homogéneamente, un interpolímero de etileno lineal, un elastómero de poliolefina o un plastómero de poliolefina.