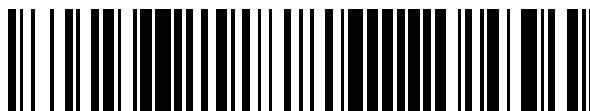


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 047**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2007 E 07753319 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1999206**

54 Título: **Nuevas composiciones de copolímeros de bloque no hidrogenados**

30 Prioridad:

24.03.2006 US 388628

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

23.05.2013

73 Titular/es:

**KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)
3333 HIGHWAY 6 SOUTH, ROOM CA-103
HOUSTON TX 77082, US**

72 Inventor/es:

**WRIGHT, KATHRYN, J.;
WILLIS, CARL, L. y
HANDLIN, DALE, L.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 404 047 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 copolímeros de bloque no hidrogenados

Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a nuevas composiciones que comprenden (a) copolímeros de bloque aniónicos de monoalqueniarenos y dienos conjugados que tienen dos o más bloques de polímeros de un monoalqueniareno y uno o más bloques de un copolímero de un dieno conjugado y monoalqueniareno, y (b) modificadores de reblandecimiento a medida los cuales tienen una estructura particular que da como resultado una mejora sorprendente en las propiedades de la composición.

Antecedentes de la Invención

10 La preparación de copolímeros de bloque se conoce bien. En un método sintético representativo, un compuesto iniciador se usa para empezar la polimerización de un monómero. La reacción se permite proceder hasta que se consume todo el monómero, que da como resultado un homopolímero vivo. A este homopolímero vivo se le añade un segundo monómero que es químicamente diferente al primero. El extremo vivo del primer polímero sirve como el sitio para continuar la polimerización, incorporando así al polímero lineal el segundo monómero como un bloque
15 distinto. El copolímero de bloque que crece de esta forma se mantiene vivo hasta la finalización.

La finalización convierte el extremo vivo del copolímero de bloque en una especie no propagadora, de modo que el polímero no sea reactivo hacia monómero o agente de acoplamiento. Un polímero terminado de esta forma se conoce comúnmente como un copolímero dibloque. Si el polímero no está terminado los copolímeros de bloque vivos pueden reaccionar con monómero adicional para formar un copolímero secuencial lineal de tres bloques.
20 Alternativamente el copolímero de bloque vivo se puede poner en contacto con agentes multifuncionales conocidos comúnmente como agentes de acoplamiento. Acoplar dos de los extremos vivos da como resultado un copolímero lineal de tres bloques que tiene el doble de peso molecular que el copolímero de dos bloques vivo del inicio. Acoplar mas de dos regiones vivas del copolímero de bloque da como resultado una arquitectura radial de copolímero de bloque que tiene al menos tres brazos.

25 Una de las primeras patentes sobre copolímeros de bloque lineales ABA hechos con estireno y butadieno es la patente de EE.UU. N° 3.149.182. Varios copolímeros de bloque y procesos para hacerlo se han propuesto a lo largo de los años. De interés particular son polímeros de relativamente alto contenido en estireno, los cuales son útiles para empaquetar y contenedores. Ejemplos de estos copolímeros de bloque, así como los métodos para preparar dichos copolímeros de bloque, incluyen pero no están limitados a estos, polímeros y métodos expuestos en la
30 patente de EE.UU. N° 4.925.899, patente de EE.UU. N° 6.521.712, patente de EE.UU. N° 6.420.486, patente de EE.UU. N° 3.369.160, patente de EE.UU. N° 6.265.485, patente de EE.UU. N° 6.197.889, patente de EE.UU. N° 6.096.828, patente de EE.UU. N° 5.705.569, patente de EE.UU. N° 6.031.053, patente de EE.UU. N° 5.910.546, patente de EE.UU. N° 5.545.690, patente de EE.UU. N° 5.436.298, patente de EE.UU. N° 4.248.981, patente de EE.UU. N° 4.167.545, patente de EE.UU. N° 4.122.134, patente de EE.UU. N° 6.593.430, y la solicitud de patente de
35 EE.UU. N° de serie 10/359.981.

Mientras que los polímeros de bloque se usan normalmente en forma compuesta, la presencia de ciertos de los típicos componentes de mezcla puede también tener un impacto perjudicial en las propiedades. Componentes de mezcla comunes incluyen aceites plastificantes, resinas adhesivas, polímeros, oligómeros, rellenos, refuerzos y aditivos de todas las variedades. Se añaden aceites a menudo a dichos copolímeros de bloque para incrementar la
40 suavidad y mejorar la procesabilidad del compuesto. Sin embargo, tales aceites también reducen típicamente la fuerza y resistencia de rasgadura de los compuestos. Lo que se necesita ahora son nuevos materiales compuestos que no tengan esos efectos dramáticamente negativos en sus propiedades, mientras mantiene aún mayor reblandecimiento con mejoras de procesabilidad.

Los solicitantes han descubierto ahora, que cuando se combinan ciertos oligómeros o polímeros aniónicos aromáticos de dieno/vinilo de bajo peso molecular de una manera particular con los copolímeros de bloque
45 estirénico señalados anteriormente, es posible obtener compuestos que tienen mejor fuerza y resistencia de rasgadura que los compuesto aceitosos análogos, y también experimentan significativas mejoras en etapas y economías de fabricación así como mejoras de propiedades como incremento del reblandecimiento sin una reducción significativa en su procesabilidad. Además, dichas composiciones tienen menor volatilidad a equivalente
50 dureza, lo que da como resultado mejoras organolépticas, reducción del empañamiento y reducción de extraíbles.

Resumen de la Invención

Las composiciones particulares de la presente invención son "composiciones in-situ", porque el modificador de reblandecimiento a medida de bajo peso molecular (lo que mejora flujo y el reblandecimiento) se hace y/o termina
55 "in-situ", junto con el copolímero de bloque. Esta recuperación "in-situ" es esencial porque la recuperación del modificador a medida como material limpio del disolvente en el cual se ha fabricado es muy difícil y problemático. A temperatura ambiente, los modificadores de reblandecimiento tienen propiedades físicas que son intermedias entre solidos de flujo libre y líquidos que se pueden verter. Son difíciles de manejar como materiales

limpios. Por esta razón, se desea recuperar los (terminales) del disolvente de fabricación como una mezcla con el copolímero de bloque base que se les ha designado para modificar. La mezcla por tanto puede ser recuperada como un sólido de fácil manejo.

5 La mezcla de polímero base/modificador de reblandecimiento a medida puede ser preparada antes de la recuperación del disolvente de fabricación mediante 1) combinación de corrientes de proceso separadas que contienen los componentes individuales – modificador y copolímero de bloque base o 2) prepararlos en la misma corriente de proceso. Las dos propuestas tienen diferentes ventajas. Cuando los dos componentes son polarizados por separado y la mezcla de disolvente se prepara mezclándola antes de la finalización, hay unas pocas limitaciones en la química que se pueden usar para hacer el modificador de reblandecimiento o el polímero base. La producción 10 química y tecnologías asociadas pueden ser bastantes simples y robustas. El modificador de reblandecimiento se puede preparar mediante una técnica convencional de polimerización aniónica – 1) se inicia usando un alquilo metálico tal como el alquilo de litio, 2) la propagación mediante la adición de monómero(s) apropiado(s), y 3) la finalización del extremo de la cadena vivo mediante la adición de una cantidad estequiométrica de un reactivo práctico como es un alcohol. Alternativamente, un agente de polimerización de transferencia de cadena, como es una amina secundaria, puede ser usado para permitir la preparación de más de una molécula de modificador de reblandecimiento a medida molécula por molécula de iniciador de polimerización. En esta realización, se prepara el copolímero de bloque base en un paso de proceso separado y se puede hacer usando cualquiera de los procesos conocidos para la síntesis de un copolímero de bloque. Otra propuesta puede ser tomar el copolímero de bloque y redisolverlo en un disolvente apropiado, y luego combinarlo con una solución del modificador de reblandecimiento a medida, y finalizar los dos juntos. 15 20

En consecuencia, la presente invención comprende en términos generales una composición novedosa de copolímero de bloque que comprende:

(a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque sólido en donde:

25 (i) dicho copolímero de bloque comprende al menos dos bloques A y al menos un bloque B, cada bloque A seleccionado independientemente de bloques de polímero monoalquilenilareno y cada bloque B seleccionado independientemente de

(1) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquilenilareno y que tienen una distribución aleatoria;

30 (2) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquilenilareno y que tienen una distribución bloqueada;

(3) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquilenilareno y que tienen una distribución cónica; y

(4) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquilenilareno y que tienen una distribución controlada.

35 (ii) teniendo cada bloque A un máximo del peso molecular promedio en número entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y teniendo cada bloque B un máximo del peso molecular promedio en número (MW_1) entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 300.000;

(iii) la cantidad total de monoalquilenilareno en el copolímero de bloque es aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

40 (iv) el porcentaje en peso de monoalquilenilareno en cada bloque B (S_1) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento; y

(b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de reblandecimiento a medida el cual es estructuralmente relacionado al tipo de bloque B de dicho copolímero de bloque en donde:

45 (i) la relación (MW_2/MW_1) del máximo del peso molecular promedio en número de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al máximo del peso molecular promedio en número de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000;

(ii) el porcentaje en peso del monoalquilenilareno en cada modificador de suavidad (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5; y

50 (c) en donde dicho copolímero de bloque se polimeriza en solución en la presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera solución y dicho modificador de reblandecimiento se polimeriza en solución en la presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda solución;

(d) dichas primera y segunda soluciones se combinan para formar una solución común; y

(e) el disolvente se elimina de la solución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloque y dicho modificador de reblandecimiento a medida.

Estas composiciones particulares son referidas como "composiciones in-situ", porque los modificadores de reblandecimiento hechos a medida de bajo peso molecular (lo que mejora flujo y reblandecimiento) se hacen y/o terminan "in-situ", junto con el copolímero de bloque de distribución controlada. Cuando el modificador de reblandecimiento a medida se hace originalmente en un reactor separado y en una solución separada, hay numerosos medios para combinar las soluciones y obtener la composición in-situ particular. Estos incluyen:

1. combinar la primera solución y la segunda solución después de polimerizar ambos componentes y luego finalizar la mezcla disolvente;

2. añadir la segunda solución a la primera solución antes de polimerizar el copolímero de bloque, y luego continuar con la polimerización y terminar;

3. añadir la segunda solución a la primera solución durante la polimerización del copolímero de bloque, seguido por la finalización; o

4. redissolver un copolímero de bloque sólido en un disolvente para formar una primera solución, polimerizar el modificador de reblandecimiento a medida en una segunda solución, combinar la primera y la segunda solución, y luego finalizar la mezcla disolvente.

Alternativamente, es posible hacer la composición particular en un solo reactor. En esta caso, la composición comprende:

(a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque en donde:

(i) dicho copolímero de bloque comprende al menos dos bloques A y al menos un bloque B, cada bloque A seleccionado independientemente de bloques de polímero monoalquencilareno y cada bloque B seleccionado independientemente de

1. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno y que tienen una distribución aleatoria;

2. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno y que tienen una distribución bloqueada;

3. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno y que tienen una distribución cónica; y

4. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno y que tienen una distribución controlada.

(ii) teniendo cada bloque A un máximo del peso molecular entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y teniendo cada bloque B un máximo del peso molecular promedio (MW_1) entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 300.000;

(iii) la cantidad total de monoalquencilareno en el copolímero de bloque es aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

(iv) el porcentaje en peso de monoalquencilareno en cada bloque B (S_1) esta entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento; y

(b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de reblandecimiento a medida el cual es estructuralmente relacionado al tipo de bloque B de dicho copolímero de bloque en donde:

(i) la relación (MW_2/MW_1) del máximo del peso molecular de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al máximo del peso molecular de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque (MW_1) es de 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000;

(ii) el porcentaje en peso del monoalquencilareno en cada modificador de reblandecimiento (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5; y

(c) en donde dicho copolímero de bloque de distribución controlada se forma en solución en un reactor en la presencia de un disolvente para formar una solución y dicho modificador de reblandecimiento a medida se forma en la misma solución en el mismo reactor; y

(d) el disolvente se elimina de la solución, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloque de distribución controlada y dicho modificador de reblandecimiento a medida.

En este caso, donde se emplea un solo reactor, las alternativas incluyen variar el orden de polimerización, en donde:

1. el agente de reblandecimiento se polimeriza antes que el copolímero de bloque;
2. el agente de reblandecimiento se polimeriza durante la polimerización del copolímero de bloque; y
3. el agente de reblandecimiento se polimeriza después del copolímero de bloque.

5 Como se muestra en los ejemplos a continuación, las composiciones de la presente invención tendrán menor dureza junto con mejoras en fuerza, mejoras en color, y menor tendencia de derrame de aceite comparado con aceites tradicionales. Además, será posible obtener composiciones y artículos con permeabilidad mejorada ante gases. Aún más, será posible obtener composiciones que tienen menor volatilidad a dureza equivalente, junto con mejoras organolépticas, mejoras en características de empañamiento/vaho y reducción de niveles de extraíbles. De especial
10 interés, será posible obtener ventajas significativas e inesperadas en el proceso mediante la práctica de la presente invención. Se describen adicionalmente a continuación detalles con relación a particulares copolímeros de bloque insaturados de distribución controlada y modificadores de reblandecimiento a medida, junto con los procesos para hacerlos.

Breve Descripción del Dibujo

15 La Figura 1 ilustra el espectro mecánico dinámico para la Formulación 5.7 como se explica en el Ejemplo N° 6.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención ofrece novedosas composiciones y métodos para preparar dichas composiciones. Los dos componentes básicos en las novedosas composiciones son (a) un copolímero de bloque insaturado con distribución controlada, y (b) un novedoso modificador de reblandecimiento a medida.

20 1. Copolímeros de bloque insaturados de distribución controlada

Los copolímeros de bloque utilizados en la presente invención comprenden en general cualquier copolímero de bloque insaturado que cumpla los siguientes criterios:

- (1) el copolímero de bloque tiene un contenido de monoalquenilareno igual a o mayor que 30 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero de bloque; y
- 25 (2) el copolímero de bloque tiene al menos dos bloques A y al menos un bloque B en donde cada bloque A es un bloque de polímero monoalquenilareno y en donde cada bloque B se selecciona de:
 - (a) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución aleatoria;
 - (b) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que
30 tienen una distribución bloqueada;
 - (c) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución cónica; y
 - (d) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución controlada.

35 Un importante aspecto de los copolímeros de bloque usados al preparar las composiciones de la presente invención es el contenido de monoalquenilareno. Como se ha dicho anteriormente, el contenido de monoalquenilareno debe ser igual a o mayor que 30 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero de bloque. Preferiblemente el contenido de monoalquenilareno estará en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 85 por ciento en peso del copolímero de bloque. En realizaciones alternativas, el contenido de monoalquenilareno estará en el
40 intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 por ciento en peso.

Los monoalquenilarenos utilizados en los bloques A y B de los copolímeros de bloque son seleccionados independientemente de estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, y para-butilestireno o mezcla de los mismos. De estos, el estireno es el más preferido.

45 Los dienos conjugados de los bloques B se seleccionan independientemente de 1,3-butadieno y butadienos sustituidos, como por ejemplo, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1-fenil-1,3-butadieno, o mezcla de los mismos. De estos, isopreno y 1,3-butadieno son los más preferidos con 1,3-butadieno siendo el más preferido de los dos.

Mientras que se puede usar un amplio intervalo de pesos moleculares de los copolímeros de bloque utilizados en la presente invención, en muchas ocasiones el peso molecular promedio en número de cada bloque A estará
50 independientemente en el intervalo de aproximadamente de 3.000 a aproximadamente 60.000, preferiblemente de

aproximadamente 5.000 a aproximadamente 45.000, y el peso molecular promedio en número de cada bloque B estará independientemente en el intervalo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 200.000, preferiblemente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 150.000, cuando los copolímeros de bloque sean un copolímero de bloque secuencial y de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 75.000, cuando los copolímeros de bloque son un copolímero de bloque acoplado.

Como se menciona anteriormente, el/los bloque/s B de los copolímeros de bloque que se pueden utilizar en esta presente invención se seleccionan de una variedad de bloques centrales. Mas específicamente, dentro del alcance de los copolímeros de bloque contemplados están aquellos copolímeros de bloque donde los bloques centrales se considera que tienen una configuración de distribución "aleatoria", "bloqueada", "cónica" o "controlada".

Más específicamente, en la realización (a), B comprende un bloque de polímero de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno donde el bloque B tiene una distribución aleatoria. Como se usa aquí, la frase "distribución aleatoria" significa que la distribución de monómeros de un extremo del bloque a el otro es aproximadamente uniforme (p.ej. es una distribución estadística basada en las concentraciones relativas de los monómeros). Preferiblemente, en esta realización el dieno conjugado de cada bloque B se elige independientemente de isopreno y butadieno, siendo el butadieno el más preferido, y el monoalquencilareno es como se ha definido anteriormente con respecto a A, siendo estireno el más preferido.

En la segunda realización (b), B comprende un bloque de polímero que comprende al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno, donde el bloque B tiene una distribución bloqueada. Como se usa aquí, la frase "distribución bloqueada" significa que la distribución es una distribución no uniforme en la cual los monómeros A (o en la alternativa los monómeros B) es mas probable que se agrupen con otros monómeros A (o en el caso de los monómeros B, con otros monómeros B) que lo que se encuentra en una distribución estadística (es decir, "aleatoria") de este modo dando como resultado un bloque de monómero corto "definido". Preferiblemente, en esta realización, el dieno conjugado de cada bloque B se selecciona también independientemente de isopreno y butadieno siendo butadieno el más preferido y el monoalquencilareno como se ha definido aquí anteriormente con respecto a A, siendo estireno el más preferido.

En la tercera realización (c), B comprende un bloque de polímero que comprende al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno, en donde el bloque B tiene una distribución cónica. Como se usa aquí, la frase "distribución cónica" significa que la distribución es una distribución no uniforme en la cual la concentración del monómero A (o en la alternativa, monómero B) en un extremo del bloque es mayor que en el otro extremo del bloque (gradualmente disminuye de un extremo del bloque al otro extremo del bloque). Como en las otras realizaciones, el dieno conjugado de cada bloque B se selecciona también independientemente de isopreno y butadieno siendo butadieno el más preferido y el monoalquencilareno es como se ha definido aquí anteriormente con respecto a A, siendo estireno el más preferido.

En la cuarta y final realización (d), B comprende un bloque de polímero que comprende al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencilareno, en donde el bloque B tiene una distribución controlada. Para el objetivo de la presente memoria, la frase "distribución controlada" es como se define en la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 10/359.981, presentada el 6 de Febrero, 2003 y con el título "NOVEL BLOCK COPOLYMERS AND METHOD FOR MAKING SAME" en trámite junto a la presente. El contenido entero de la solicitud de patente 10/359.981, son por tanto incorporados aquí mediante referencia. Mas específicamente, le estructura molecular del copolímero de bloque de distribución controlada tiene los siguiente atributos: (1) regiones terminales adyacentes a los bloques de homopolímero monoalquencilareno ("A") que son ricas en (es decir, que tienen una cantidad mayor que el promedio) unidades de dieno conjugado; (2) una o más regiones no adyacentes a los bloques A que son ricas en (es decir, que tienen una cantidad mayor que el promedio) unidades de monoalquencilareno; y (3) una estructura global que tiene relativamente poco monoalquencilareno, p.ej., estireno, en bloques. Para los propósitos de la presente memoria, "rico en" se define como mayor que la cantidad promedio, preferiblemente 5% mayor que la cantidad promedio. Como en las otras realizaciones, el dieno conjugado de cada bloque B se selecciona también independientemente de isopreno y butadieno siendo butadieno el más preferido y el monoalquencilareno es como se ha definido aquí anteriormente con respecto a A, siendo estireno el más preferido.

Los copolímeros de bloque de la presente invención se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, que incluyen polimerización secuencial y acoplamiento usando agentes de acoplamiento estándar. Ejemplos de copolímeros de bloque que se pueden usar en las películas de la presente invención, así como los bien conocidos métodos para preparar dichos copolímeros de bloque, incluyen pero no se limitan a, polímeros y métodos expuestos en la Patente de EE.UU. N° 4.925.899, la Patente de EE.UU. N° 6.521.712, la Patente de EE.UU. N° 6.420.486, la Patente de EE.UU. N° 3.369.160, la Patente de EE.UU. N° 6.265.485, la Patente de EE.UU. N° 6.197.889, la Patente de EE.UU. N° 6.096.829, la Patente de EE.UU. N° 5.705.569, la Patente de EE.UU. N° 6.031.053, la Patente de EE.UU. N° 5.910.546, la Patente de EE.UU. N° 5.545.690, la Patente de EE.UU. N° 5.436.298, la Patente de EE.UU. N° 4.248.981, la Patente de EE.UU. N° 4.167.545, la Patente de EE.UU. N° 4.122.134, la Patente de EE.UU. N° 6.593.430, y la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de serie 10/359.981, cada una incorporado aquí mediante referencia.

Como se mencionó anteriormente, los copolímeros de bloque usados en la presente invención tienen al menos dos bloques A y al menos dos bloques B. En consecuencia, los copolímeros de bloques usados en la presente invención pueden comprender cualquier copolímero de bloque que cumpla los criterios para la presente invención, incluyendo copolímeros de bloque que tienen secuencia lineal, así como copolímeros de bloque que están acoplados (incluyendo copolímeros de bloque de acoplamiento lineal y acoplamiento ramificado). Cuando el copolímero de bloque es de acoplamiento lineal o acoplamiento ramificado, los brazos pueden ser simétricos o asimétricos.

Mientras que no se desea estar ligado por la estructura de los presentes copolímeros de bloque, estructuras representativas las cuales contienen al menos dos bloques A y al menos un bloque B y los cuales son considerados estar dentro del alcance de la presente invención, siempre que cumplan los otros criterios definidos anteriormente, incluyen, pero no se limitan copolímeros de bloque de la estructura:

(1) $(A-A_1-B-C)_m-X-(C-B-A_1)_n$ o $(A-B-C)_n-X$, en donde cada bloque A es independientemente un bloque de polímero de un monoalquencilareno y cada bloque A_1 es independientemente un bloque de polímero de un monoalquencilareno, cada B es independientemente un bloque de copolímero de monoalquencilareno y dieno conjugado, cada C es independientemente un bloque de dieno conjugado y $m \leq n$ y $m+n$ es 3 a 20. Los bloques A del mismo copolímero de bloque pueden tener diferentes peso moleculares.

(2) $A_1-B_1-B_2-A_2$ en donde cada A_1 y A_2 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y cada uno de B es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado.

(3) $A-B-A$, $(A-B)_n$, $(A-B)_n-A$, $(A-B-A)_n-X$, o $(A-B)_n-X$, en donde cada A es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno, cada B es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado, X es el residuo de un agente de acoplamiento y n es de 2 a 30.

(4) $A-A_1-B-B_1-X-B_1-B-A_1-A$, $A-B-B_1-X-B-A$, $A-A_1-B-B_1-X-B_1-B-A$, en donde cada A y A_1 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y cada B y B_1 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado.

(5) $B-(A-B)_n$; $X-[(A-B)_n]^{m+1}$; $X-[(B-A)_n]^{m+1}$; $X-[(A-B)_n-A]^{m+1}$; $X-[(B-A)_n-B]^{m+1}$; $Y-[(A-B)_n]^{m+1}$; $Y-[(B-A)_n]^{m+1}$; $Y-[(A-B)_n-A]^{m+1}$; $Y-[(B-A)_n-B]^{m+1}$ en donde cada A es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno, cada B es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno, X es un radical de un iniciador n-funcional, Y es un radical de un agente de acoplamiento m-funcional y m y n son números naturales de 1 a 10.

(6) $(A_1-A_2-B_1-B_2-B_3)_n-X-(B_3-B_2-B_1-A_2)_m$ en donde cada A_1 y A_2 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno, cada B_1 , B_2 y B_3 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado y n y m son cada uno independientemente 0 o ≥ 3 .

(7) $A-A_1-B-X-B-A_1-A$, $A-B-X-B-A$, $A-A_1-B-X-B-A$ en donde cada A es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y cada B es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado.

(8) $A_1-B_1-C_1$, $A_1-C_1-B_1$, $A_1-B_1-C_1-A_2$, $A_1-B_1-C_1-B_2-A_2$, $A_1-C_1-B_1-C_2-A_2$, $A_1-B_1-B_2-C_1-A_2$, $A_1-B_1-C_1-B_2-C_2-B_3-A_2$, $A_1-B_1-A_2-B_2-C_1-A_3$, $A_1-B_1-C_1-A_2-C_2-B_2-A_3$, $A_1-B_1-A_2-C_1-B_2$, $A_1-B_1-A_2-B_2-C_1$, en donde cada A_1 , A_2 y A_3 es independientemente un monoalquencilareno, cada B_1 y B_2 es independientemente un bloque de polímero de monoalquencilareno y dieno conjugado y cada C_1 y C_2 es independientemente un bloque de polímero de dieno conjugado.

Como se usa aquí, en aquellos casos donde se menciona que los bloques son "independientemente" un bloque de polímero, dichos bloques de polímero pueden ser el mismo, o pueden ser diferentes.

Se debe mencionar que los copolímeros de bloque sin hidrogenar descritos anteriormente usado para preparar los artículos de la presente invención pueden, si se desea, ser preparados fácilmente mediante los métodos establecidos anteriormente. Sin embargo, como que muchos de estos copolímeros están disponibles comercialmente, se prefiere normalmente emplear el polímero comercialmente disponible como está, sirve para reducir el número de pasos de procesamiento implicados el proceso global. Ejemplos de los copolímeros de bloque anteriores que están disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan, Styrolux[®] Polymers (disponibles comercialmente en BASF Aktiengesellschaft), K-Resin[®] Polymers (disponibles comercialmente en Chevron-Phillips Corporation) y Polymers KRATON[®] Polymers (disponibles comercialmente en KRATON Polymers LLC).

2. Modificador de reblandecimiento a medida

El modificador de reblandecimiento a medida (TSM, en sus siglas en inglés) usado en la presente invención tendrá preferiblemente una estructura similar a la del bloque B del copolímero de bloque. Por ejemplo, si el bloque B es un copolímero aleatorio de estireno y butadieno, el TSM usado con dicho copolímero de bloque será un copolímero aleatorio de estireno y butadieno; si el bloque B es un copolímero cónico de estireno y butadieno, el TSM usado con ese copolímero de bloque será un copolímero cónico; si el bloque B es un copolímero de distribución controlada de

estireno y butadieno, el TSM usado con ese copolímero de bloque también será de distribución controlada, etc. Aunque no es la realización preferida, es posible combinar un TSM con estructura no similar a aquella del bloque B del copolímero de bloque (por ejemplo, bloque B aleatorio y TSM de distribución controlada).

Adicionalmente, el TSM cumplirá los siguientes requisitos:

- 5 i. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular máximo de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al peso molecular máximo de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque (MW_1) es 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 20.000;
- ii. el porcentaje en peso de monoalquenaleno en cada modificador de reblandecimiento (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación de S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5; y
- 10 Cuando el copolímero de bloque es un copolímero de bloque de distribución controlada, el TSM también tendrá una estructura de distribución controlada. Por ejemplo, el modificador de reblandecimiento a medida usado con el copolímero de bloque de distribución controlada estará estructuralmente relacionado con la naturaleza del bloque B del copolímero de bloque de distribución controlada en donde:
- 15 i. el modificador de reblandecimiento contiene al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenaleno que tiene un índice de bloques I_2 , tal que la relación de I_2/I_1 esté entre 0,2 y 2,0;
- ii. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular máximo de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al peso molecular máximo de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque de distribución controlada (MW_1) es 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol; y
- 20 iii. el porcentaje en peso de monoalquenaleno en cada modificador de reblandecimiento (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación de S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5

Lo siguiente son intervalos preferidos para las propiedades del Modificador de Reblandecimiento a Medida usado con copolímeros de bloque de distribución controlada:

- El monoalquenaleno es preferiblemente estireno y el dieno conjugado es preferiblemente 1,3-butadieno, isopreno o mezcla de los mismos, más preferiblemente 1,3-butadieno;
- 25 • El índice de bloques (I_2) del modificador es preferiblemente 0 a 80 por ciento, más preferiblemente 0 a 35 por ciento
- La relación de I_2/I_1 está preferiblemente entre 0,5 y 1,5, y más preferiblemente entre 0,75 y 1,25;
- La relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular máximo de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al peso molecular máximo de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque de distribución controlada (MW_1) es 0,02 a 1,0, preferiblemente 0,05 a 0,8, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol; y
- 30 • El porcentaje en peso de monoalquenaleno en cada modificador de reblandecimiento (S_2) es preferiblemente entre aproximadamente 20 por ciento y aproximadamente 50 por ciento y la relación de S_2/S_1 está preferiblemente entre 0,75 y 1,25.

3. Proceso Global para Hacer Copolímero de Bloque y Modificador de Reblandecimiento a Medida

- 35 Se puede llevar a cabo una copolimerización en disolución aniónica para formar los copolímeros de bloque y los modificadores de reblandecimiento a medida de la presente invención usando, en gran parte, métodos y materiales empleados y conocidos anteriormente. En general, la copolimerización se realiza aniónicamente, usando selecciones conocidas de materiales complementarios, que incluye iniciadores de polimerización, disolventes, promotores, y modificadores de estructura.
- 40 Un importante aspecto de la presente invención es controlar la microestructura o el contenido de vinilo en el dieno conjugado en el bloque B del copolímero de distribución controlada y en el modificador de reblandecimiento. El término "contenido de vinilo" se refiere al hecho de que un dieno conjugado se polimeriza mediante adición en 1,2 (en el caso de butadieno - sería adición en 3,4 en el caso de isopreno). Aunque un grupo "vinilo" puro se forma solo en el caso de polimerización de adición en 1,2 de 1,3-butadieno, el efecto de polimerización de adición en 3,4 de isopreno (y adición similar para otros dienos conjugados) en las propiedades finales del copolímero de bloque será similar. El término "vinilo" se refiere a la presencia de un grupo vinilo colgante en la cadena polimérica. Cuando se refiere al uso de butadieno como dieno conjugado, se prefiere que aproximadamente de 20 a aproximadamente 80 por ciento en mol de las unidades de butadieno condensado en el bloque de copolímero tengan configuración de vinilo 1,2 como se determina mediante análisis RMN de protón.
- 45
- 50 El disolvente utilizado como vehículo de la polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el extremo aniónico vivo de la cadena del polímero en formación, es fácilmente manejado en unidades de polimerización comerciales, y ofrece las características de solubilidad apropiadas para el polímero producto. Por

ejemplo, hidrocarburos alifáticos no polares, los cuales carecen generalmente de hidrógenos ionizables lo que los hace disolventes particularmente apropiados. Los usados frecuentemente son alcanos cíclicos, como el ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano, todos los cuales son relativamente no polares. Otros disolventes apropiados se conocerán por un experto en la técnica y se pueden seleccionar para actuar eficientemente en una condiciones de proceso establecidas, siendo la temperatura uno de los mayores factores a tener en consideración.

Los materiales de inicio para preparar los copolímeros de bloques y modificadores de reblandecimientos de la presente invención incluyen los monómeros iniciales. El alquenilareno se puede seleccionar de estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, y para-butilestireno o mezcla de los mismos. De estos, estireno es el más preferido y está disponible comercialmente, y no muy caro relativamente, en una variedad de fabricantes.

Los dienos conjugados para su uso aquí son 1,3-butadieno y butadienos sustituidos como isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. De estos, 1,3-butadieno es el más preferido. Como se usa aquí, y en las reivindicaciones, "butadieno" se refiere específicamente a "1,3-butadieno".

Otros materiales de inicio importantes para las copolimerizaciones aniónicas incluyen uno o mas iniciadores de polimerización. En la presente invención estos incluyen, por ejemplo, compuesto de alquililitio y otros compuestos de organolitio como s-butillitio, n-butillitio, t-butillitio, amillitio y parecidos, que incluyen di-iniciadores como el di-sec-butillitio aducto de m-diisopropenilbenceno. Otros di-iniciadores se exponen en la patente de EE.UU. N° 6.492.469. De los diversos iniciadores de polimerización, el preferido es s-butillitio. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (que incluye monómeros y disolvente) en una cantidad calculada en la base de una molécula de iniciador por cadena de polímero deseada. El proceso de iniciador de litio se conoce bien y se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 4.039.593 y 27.145, cuyas descripciones se incorporan aquí mediante referencia.

Las condiciones de polimerización para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención son típicamente similares a aquellas usadas para polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura desde aproximadamente -30° hasta aproximadamente 150°C, mas preferiblemente aproximadamente 10° hasta aproximadamente 100°C, y más preferiblemente, en vista de limitaciones industriales, aproximadamente 30° hasta aproximadamente 90°C. Se lleva a cabo en una atmosfera inerte preferiblemente nitrógeno, y también se puede conseguir bajo presión dentro del intervalo desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares. Esta copolimerización generalmente requiere menos de aproximadamente 12 horas, y se puede conseguir en desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 5 horas, dependiendo de la temperatura, de la concentración de los componentes monoméricos, el peso molecular del polímero y la cantidad de que se emplea de agente de distribución.

Como se usa aquí, "copolímero de bloque termoplástico" se define como un copolímero de bloque que tiene al menos un primer bloque de uno o más monoalquenilarenos, como estireno y un segundo bloque de un copolímero de distribución controlada de dieno y monoalquenilareno. El método para preparar este copolímero de bloque termoplástico es mediante cualquiera de los métodos generalmente conocidos para polimerizaciones de bloque. La presente invención incluye como una realización una composición de copolímero termoplástico, la cual puede ser un dibloque, copolímero tribloque, copolímero tetrabloque o composición multibloque. En el caso de la composición de copolímero dibloque, un bloque es el bloque de homopolímero basado en alquenilareno y se polimeriza con este un segundo bloque de un copolímero de distribución controlada de dieno y alquenilareno. En el caso de la composición tribloque, comprende, como bloque de los extremos el homopolímero basado en alquenilareno cristalino y como bloque central el copolímero de distribución controlada de dieno y alquenilareno. Cuando se prepara una composición de copolímero tribloque, el copolímero dieno/alquenilareno con distribución controlada puede ser designado aquí como "B" y el homopolímero basado en alquenilareno se designa como "A". Las composiciones de tribloque A-B-A se pueden hacer mediante cualquier polimerización secuencial o de acoplamiento. En la técnica de polimerización secuencial en solución, el monoalquenilareno se introduce primero para producir el bloque aromático relativamente duro, seguido por la introducción de la mezcla de alquenilareno y dieno de distribución controlada para formar el bloque central, y luego seguido de la introducción del monoalquenilareno para formar el bloque terminal. En adición a la, configuración lineal A-B-A, los bloques se pueden estructurar para formar un polímero radial (ramificado), $(A-B)_nX$, o ambos tipos de estructuras se pueden combinar en una mezcla. Además se contempla que, copolímeros de bloque polimodales asimétricos están incluidos, donde algunos de los bloques A tienen mayores pesos moleculares que alguno de los otros bloques A – p.ej., tal polímero podría tener la estructura $(A_1-B)_d-X-e(B-A_2)$ donde d es de 1 a 30 y e es de 1 a 30, y el peso molecular de los bloques A1 y A2 difieren en al menos 20 por ciento. Algún polímero dibloque A-B puede estar presente pero preferiblemente al menos aproximadamente 70 por ciento en peso del copolímero de bloque es A-B-A o radial (o ramificado de esta forma para tener 2 o más bloques resinosos terminales por molécula) para conferirle resistencia.

La preparación de polímeros radiales (ramificados) requiere un paso de postpolimerización llamado "acoplamiento". Es posible tener ambos un copolímero de bloque de distribución controlada y ramificado y/o un modificador de reblandecimiento a medida ramificado. En la fórmula radial anterior para el copolímero de bloque de distribución controlada, n es un entero desde 2 hasta aproximadamente 30, preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta

aproximadamente 15, y X es el resto o residuos de un agente de acoplamiento. Se conocen en la técnica numerosos agentes de acoplamiento e incluyen, por ejemplo, alcanos dihalogenados, haluros de silicio, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohidratados con ácidos carboxílicos, (p.ej. dimetiladipato) y aceites epoxidados. Los polímeros con forma de estrella se preparan con agentes de acoplamiento polialquénilos como se expone en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Números 3.985.830; 4.391.949; y 4.444.953; Patente Canadiense Número 716.645. Agentes de acoplamiento polialquénilos apropiados incluyen divinilbenceno, y preferiblemente m-divinilbenceno. Se prefiere tetra-alcóxidos tal como tetra-etoxisilano (TEOS), diésteres alifáticos como dimetiladipato y dietiladipato, y compuestos aromáticos epóxidos de diglicilo como éteres de diglicilo que derivan de la reacción de bisfenol A y epíclorohidrina.

10 **4. Proceso de Reactor Separado para Hacer Componentes**

Una alternativa para preparar las composiciones in-situ de la presente invención es polimerizar el modificador de reblandecimiento a medida separado del copolímero de bloque en un reactor separado. Las siguientes alternativas son por tanto posibles:

15 a) Adición de la solución de modificador de reblandecimiento a medida antes o durante la preparación del copolímero de bloque.

Opcionalmente, la solución de modificador de reblandecimiento a medida en su disolvente de polimerización podría usarse como el disolvente para la síntesis del copolímero de bloque de distribución controlada. Como el modificador a medida puede ser bajo en peso molecular (relación con el peso molecular de entrecruzamiento del polímero), es posible seleccionar condiciones tales que contribuyan poco a la viscosidad de la solución de la mezcla. La viscosidad de la solución es a menudo el factor limitante que afecta a la cantidad de copolímero de bloque que se puede preparar en un proceso de polimerización discontinuo. En este esquema, el modificador de reblandecimiento a medida está en esencia reemplazando parte del disolvente que se habría usado si el copolímero de bloque se hubiera hecho de la manera normal. Cuando la solución de la mezcla está acabada, más producto, copolímero de bloque base mas modificador, será generado por libra de solución en comparación con si se hubiera preparado el copolímero de bloque base de la forma normal. La eficiencia del proceso de polimerización ha sido mejorada.

20 b) Adición de la solución de modificador de reblandecimiento a medida después de la preparación del copolímero de bloque base.

El copolímero de bloque se puede preparar antes de la adición de la solución del modificador de reblandecimiento a medida y las dos corrientes se pueden mezclar antes a otros pasos de tratamiento de polímero, o lavar o añadir antioxidantes. Dicho proceso beneficiara al no tener que aplicar estas técnicas postpolimerización para separa las dos corrientes.

25 c) Adición de la solución de modificador de reblandecimiento a medida justo antes de la finalización.

Incluso si las soluciones del copolímero de bloque de distribución controlada y de modificador de reblandecimiento a medida solo se combinan inmediatamente antes del paso de eliminación de disolvente, este proceso beneficia la facilidad de ser capaz de preparar los dos componentes mediante los métodos que son más apropiados para cada uno de ellos. Los dos procesos de polimerización no son forzados a solamente las condiciones de proceso que son compatibles con ambas preparaciones. Se concibe un proceso robusto. También, un proceso de eliminación de mayor eficiencia energética se puede realizar porque la mezcla tendría un mayor contenido en sólidos que la misma solución inicial de copolímero de bloque en si misma.

40 d) Adición de la solución de modificador de reblandecimiento a medida a una solución de copolímero de bloque rediseñado, y luego finalización.

En este ejemplo, un copolímero de bloque sólido se rediseña en un disolvente apropiado, y se combina luego con la solución del modificador de reblandecimiento a medida antes de la finalización de ambos materiales juntos.

5. Proceso de reactor unitario para hacer componentes

45 Por otro lado, la preparación del modificador de reblandecimiento a medida y el copolímero de bloque en el mismo reactor quita la necesidad de un segundo recipiente de polimerización y el equipo de control del proceso asociado a el. En esta propuesta, los costes de equipo podrían ser sustancialmente reducidos. Sin querer limitarse a los conceptos de procesos descritos a continuación, los ejemplos siguientes se ofrecen como ilustraciones de cómo esta propuesta podría practicarse.

50 a) Preparación del modificador de reblandecimiento a medida antes de la preparación del copolímero de bloque.

Esta propuesta es esencialmente la misma que la señalada anteriormente para el caso donde la solución de modificador de reblandecimiento a medida se usa para reemplazar parte del disolvente para la preparación del

copolímero de bloque. Se verían todas las eficiencias de este proceso con el beneficio añadido que solo un recipiente será usado en el presente ejemplo.

b) Preparación del modificador de reblandecimiento a medida durante la preparación del bloque B, donde el bloque B del copolímero de bloque se sintetiza primero.

5 En esta propuesta, se añadirá suficiente iniciador para empezar la polimerización de ambos, el modificador de reblandecimiento a medida y el copolímero de bloque al mismo tiempo. Cuando se ha polimerizado suficiente monómero (como se controla mediante la adición programada del monómero o controlado mediante el tiempo de finalización bajo un esquema regulado cinéticamente) para hacer el modificador a medida del peso molecular deseado, los extremos de cadena vivos para la porción de modificador a medida de la mezcla se terminan mediante la adición de la cantidad apropiada de una fracción prótica como un alcohol. A las cadenas vivas restantes siendo aquellas del copolímero de bloque base incipiente, se les permite continuar la polimerización hasta completar el primer bloque del copolímero. La adición del segundo monómero/s, en este punto, permitiría la construcción de un copolímero de bloque usando técnicas convencionales para la síntesis de dichos polímeros (para incluir métodos secuenciales de adición de monómeros, químicas de acoplamiento, y varias técnicas de postpolimerización). Esta propuesta tiene todas las ventajas del primer método descrito en esta sección, con el bonus añadido de que un paso de la polimerización se ha eliminado así se puede obtener un tiempo de ciclo de polimerización más rápido.

c) Preparación del modificador de reblandecimiento a medida durante la preparación de un bloque B del copolímero de bloque, donde el bloque B se sintetiza último.

20 Lo opuesto al proceso anterior es hacer el modificador de reblandecimiento a medida durante el último paso de la polimerización para el copolímero de bloque de distribución controlada. En este proceso, una segunda carga de la especie de iniciador se añade en un punto apropiado en el último paso de la polimerización del copolímero de bloque de distribución controlada para permitir la "reiniciación" de la polimerización y la suficiente propagación de la especie iniciada recientemente para general el modificador de reblandecimiento a medida del peso molecular deseado. El lote más reciente del iniciador se podría cargar a una polimerización en marcha al tiempo correcto para hacer la molécula correcta. Alternativamente, una carga reciente de monómero podría ser añadida después de la adición de la nueva alícuota de iniciador para permitir la polimerización del modificador de reblandecimiento a medida y la finalización de la polimerización del copolímero de bloque. La mezcla de disolvente del copolímero de bloque y el modificador a medida estarían ya finalizadas mediante la adición de especies ácidas. La mezcla resultante podría entonces ser recuperada del disolvente usando métodos normalmente usados para recuperar copolímeros de bloque. Como se describe anteriormente, esta propuesta podría dar como resultado un tiempo de ciclo de polimerización más rápido mientras el modificador a medida se esta preparando a la vez junto con el copolímero de bloque base.

d) Preparación del modificador de reblandecimiento a medida después de la preparación del último segmento del copolímero de bloque de distribución controlada.

35 En esta propuesta, la síntesis del copolímero de bloque se completa y los extremos de cadena vivos del copolímero de bloque base se finalizan opcionalmente mediante acoplamiento, protonación, reacción con un agente de remate, o la transferencia de cadena a una especie en iniciación. En este punto en la preparación, la polimerización se reinicia mediante la adición de una cantidad apropiada de agente iniciador (podría ser en parte o en su totalidad una especie de transferencia de cadena activada). Se añade monómero suficiente para completar la polimerización del modificador a medida con lo cual un agente de finalización se añade para completar el proceso de polimerización. Esta propuesta tiene ventajas similares a aquella señaladas en el primer ejemplo anterior, con la salvedad de que la preparación del copolímero de bloque puede ser más directa (no contaminado con agentes de finalización y cosas de ese tipo). La mezcla del modificador a medida y el copolímero de bloque podría ser luego recuperado del disolvente usando cualquiera de los métodos que son estándar para la recuperación de copolímero de bloque.

45 **6. Paso de finalización**

El último paso, siguiendo a toda polimerización/es, es un tratamiento de finalización para eliminar los últimos polímeros del disolvente. Varios medios y métodos son conocidos por los expertos en la técnica, e incluyen el uso de vapor para evaporar el disolvente, y coagulación del polímero seguido de filtración. El resultado final es una composición de copolímero de bloque "limpio" útil para una amplia variedad de aplicaciones exigentes, de acuerdo con las propiedades de los mismos.

55 **7. Usos Finales y Aplicaciones**

Las composiciones poliméricas de la presente invención son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. La siguiente es una lista parcial de los muchos usos finales potenciales o aplicaciones: sobremoldeo, higiene personal, artículos moldeados y extruidos, películas barrera, empaquetamiento, cierres como corchos sintéticos y tapas selladas, tuberías, contenedores que incluyen contenedores para comida y bebidas, aplicaciones para el interior de automóviles, juntas de ventanas, productos espumosos, película elástica, fibras que incluyen bicomponentes y monofilamentos, adhesivos, artículos cosméticos y medicinales.

Finalmente, las composiciones poliméricas de la presente invención se pueden mezclar con otros componentes sin afectar adversamente a las propiedades del copolímero. Ejemplos de materiales que se podrían usar como componentes adicionales incluyen, sin limitación, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, tensioactivos, ceras, promotores de flujo, aceites tradicionales de proceso, disolventes, material particulado, resinas pegajosas, resinas de bloque de extremo, y materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y el manejo de pellets de la composición. Además, las composiciones de copolímeros se pueden formular adicional con otros polímeros, que incluyen a modo de ilustración y no de limitación, poliolefinas (p.ej., homopolímeros y copolímeros de propileno, homopolímeros y copolímeros de etileno y copolímeros y homopolímeros de butileno), polímeros de estireno (p.ej., homopolímeros de poliestireno, HIPS, ABS, SAN), termoplásticos ingenieriles, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, polímeros funcionalizados (p.ej., S-I-S, S-B-S, S-I/B-S), copolímeros de bloque de dieno y estireno hidrogenados (p.ej., S-EB-S, S-EP-S, S-EP, S-EB) y parecidos.

Se pretende que los siguientes ejemplos sean solamente ilustrativos, y no se intenta de que sean, y no se deben interpretar como, limitantes en ningún sentido del alcance de la presente invención.

Ejemplo N° 1A

Una serie de modificadores de reblandecimiento a medida se prepararon mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en la presencia de dietileter, un agente de control de distribución y resumen en la Tabla N°1.

Tabla N°1

N° TSM	MW (g/mol)	Bloques estireno (%)	PSC (%)	1,2-butadieno (%)
1	16.500	29	41	8
2	38.000	11	37	17
3	11.300	23	51	9
4	4.200	11	48	10

Un modificador de reblandecimiento a medida representativo, TSM N°1, se hizo bajo condiciones estándar de copolimerización aniónica iniciando la reacción de estireno (0,92kg) y butadieno (0,93kg) a 45°C con s-butillitio (289ml de una solución 12% en peso) en la presencia de un agente de control de distribución, dietiléter (9,8kg), usando ciclohexano(123kg) como un disolvente. Seguido a la iniciación de la polimerización de cargas discontinuas de monómeros, los restantes 6,43 kg de estireno y 11 kg de butadieno se cargaron a una velocidad de aproximadamente 0,75 kg/min y 0,34 kg/min, respectivamente; la temperatura se permitió incrementar hasta aproximadamente 60°C. Cuando se completo la polimerización, la reacción se finalizó con aproximadamente 20 mililitros de metanol. El modificador de reblandecimiento a medida insaturado resultante tenia un peso molecular de 60,7 kg/mol, un contenido de vinilo de 34,6% y un contenido de poliestireno de 37,6% mediante ¹H NMR. Mediante ¹H NMR se midió los bloques de estireno y fue de 11%, indicando que una substancial mayoría del estireno se separó de otras unidades de estireno mediante al menos una unidad de butadieno. Se lavó el cemento con agua desionizada y se añadió como estabilizador 19 gramos de Irganox 1010 (0,07% en peso basado en polímero). El contenido de solidos en este punto era de 13% en peso.

Ejemplo N° 1B

Un modificador de reblandecimiento a medida representativo, TSM N°2, se preparó mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en ciclohexano, en la presencia de aproximadamente 50 PPM de o-dimetoxibenceno (ODMB), bajo condiciones estándar de copolimerización aniónica, mediante iniciando la reacción de estireno (0,243kg) y butadieno (0,036kg, añadido como solución al 50% en peso en ciclohexano) a aproximadamente 65°C con s-butillitio (38,6ml de una solución de aproximadamente 5% en peso) en la presencia de un agente de control de distribución, ODMB (0,2 gramos) usando ciclohexano (3,02kg) como un disolvente. Seguido a la iniciación de la polimerización de cargas discontinuas de monómeros, los restantes 0,647 kg de solución de butadieno (0,323 kg de butadieno) se cargaron a una velocidad de aproximadamente 12 kg/min; la temperatura se permitió incrementar hasta aproximadamente 70°C. Cuando se completo la polimerización, la reacción se finalizó con aproximadamente 0,8 mililitros de metanol, y se neutralizó añadiendo aproximadamente 1 gramo de agua, seguido por la caída de la presión del reactor, y la presurización hasta aproximadamente 3,06 atm (45 psig) con dióxido de carbono. El modificador de reblandecimiento a medida insaturados resultante tenia un peso molecular de 38 kg/mol, un contenido de vinilo de 17% y un contenido de poliestireno de 37% mediante ¹H NMR. Mediante ¹H NMR se midió los bloques de estireno y fue de 11%, indicando que una substancial mayoría del estireno se separó de otras unidades de estireno mediante al menos una unidad de butadieno. Se añadió como estabilizador 0,6 gramos de Irganox 1010 (0,01% en peso basado en polímero) y 1,2 gramos de Irgafos 168 (0,2% en peso basado en polímero). El contenido de solidos en este punto era de 15% en peso.

Ejemplo N° 1C

Un modificador de reblandecimiento a medida representativo, TSM N°3, se preparó mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en ciclohexano, bajo condiciones estándar de copolimerización aniónica, iniciando la reacción de estireno (255 gramos) y butadieno (57 gramos) a aproximadamente 85°C con s-butillitio (aproximadamente 57 gramos de solución 1M) en ciclohexano (3,9 kg). Seguido a la iniciación de la polimerización de cargas discontinuas de monómeros, los restantes 193 gramos de butadieno se cargaron a una velocidad de aproximadamente 4,9 gramos/min; la temperatura se mantuvo a aproximadamente 85°C. Cuando se completó la polimerización, la reacción se finalizó con aproximadamente 23 gramos de metanol. El modificador de reblandecimiento a medida insaturados resultante tenía un peso molecular de 11,3 kg/mol, un contenido de vinilo de 9% y un contenido de poliestireno de 51% mediante ¹H NMR. Mediante ¹H NMR se midió los bloques de estireno y fue de 23%, indicando que una substancial mayoría del estireno se separó de otras unidades de estireno mediante al menos una unidad de butadieno. El contenido de sólidos a este punto era de 13% en peso.

Ejemplo N° 1D

Un modificador de reblandecimiento a medida representativo, TSM N°4, se preparó mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en ciclohexano, bajo condiciones estándar de copolimerización aniónica, mediante iniciando la reacción de estireno (260 gramos) y butadieno (52 gramos) a aproximadamente 85°C con s-butillitio (aproximadamente 59 gramos de solución 1M) en ciclohexano (4,7 kg). Seguido a la iniciación de la polimerización de cargas discontinuas de monómeros, los restantes 197 gramos de butadieno se cargaron a una velocidad de aproximadamente 3,9 gramos/min; la temperatura se mantuvo a aproximadamente 85°C. Cuando se completó la polimerización, la reacción se finalizó con aproximadamente 18 gramos de metanol. El modificador de reblandecimiento a medida insaturados resultante tenía un peso molecular de 4,2 kg/mol, un contenido de vinilo de 10% y un contenido de poliestireno de 48% mediante ¹H NMR. Mediante ¹H NMR se midió los bloques de estireno y fue de 11%, indicando que una substancial mayoría del estireno se separó de otras unidades de estireno mediante al menos una unidad de butadieno. El contenido de sólidos en este punto era de 10% en peso.

Ejemplo N°2 – preparación de CDBC N°1

Varios copolímeros de bloque de distribución controlada fueron sintetizados para mezclarlos con modificadores de reblandecimiento a medida para ilustrar la presente invención. El bloque de caucho de un copolímero de bloque de distribución controlada (CDBC N°1) se preparó mediante copolimerización aniónica de estireno y butadieno en ciclohexano, en la presencia de aproximadamente 20 PPM de o-dimetoxibenceno (ODMB). En un reactor, se polimerizó el estireno (24 kg) a aproximadamente 60°C con s-butillitio (1160 ml de una solución 12% en peso) en ciclohexano (98 kg). El análisis GPC de una muestra recogida al final de esta polimerización indicó un peso molecular de 14,5 kg/mol. 100,8 kg de esta disolución se transfirió luego a un segundo reactor que contenía 262 kg de ciclohexano, 26 kg de estireno, 3,8 kg de butadieno y 8,6 gramos de ODMB a aproximadamente 70°C. Seguido a la finalización de la transferencia, uno 35 kg adicionales de butadieno se cargaron a una velocidad de aproximadamente 0,58 kg/min; la temperatura se mantuvo a aproximadamente 70°C. Aproximadamente 10 minutos después de cargar completamente el butadieno, el color de la solución cambió de amarillo pálido a naranja, lo que indica que el butadieno se ha consumido completamente. Se permitió a la reacción continuar por otros pocos minutos, para asegurar que se había consumido todo el estireno, y luego se añadieron aproximadamente 0,5 kg de butadieno. Se permitió reaccionar al butadieno cargado durante varios minutos, y luego se añadieron 129,5 gramos de tetraetoxisilano (aproximadamente 0,46 mol/mol polímero/Li) para acoplar las cadenas vivas. Una muestra tomada antes del acoplamiento tenía un peso molecular de 66,6 kg/mol, un contenido de vinilo de 15% y un contenido de poliestireno global de 54% por ¹H NMR. Este contenido de poliestireno es coherente con un contenido de poliestireno del segmento de distribución controlada de aproximadamente 40%. Se midieron los bloques de estireno mediante ¹H NMR y fue 59%. Asumiendo que todo el estireno en los primeros segmentos está en bloque lleva a la conclusión que aproximadamente 28% del estireno en el segmento de distribución controlada está en bloque; la mayoría del estireno en este segmento se separa de otras unidades de estireno mediante al menos una unidad de butadieno. El análisis GPC del producto final indica que aproximadamente el 91% de las cadenas acoplan, y la mayoría de estas (90%) se acoplan para formar un producto lineal, con el resto siendo primariamente de 3 brazos (radial). Se añadieron aproximadamente 5 mililitros de metanol para finalizar cualquier cadena restante, y luego 170 gramos de Irganox 1010 (0,2% en peso basado en polímero) y 298 gramos de Irgafos 168 (0,35% en peso basado en polímero) se añadieron como estabilizadores. El polímero se recuperó mediante coagulación con agua caliente. Los copolímeros de bloque de distribución controlada descritos en la Tabla N°2 se utilizan en los ejemplos que siguen y se prepararon usando técnicas similares. CDBC-1 y CDBC-2 tienen una estructura (A-B)_n-X mientras que CDBC-3 es del tipo (A-B-C)_n-X.

55

Tabla N°2

N° CDBC	MW bloque central MW ₁ (g/mol)	Bloques de Estireno totales (%)	PSC total (%)	Bloque central PSC (%)	1,2-butadieno (%)
1	52.000	59	54	40	15
2	48.000	46	62	48	25
3	26.000	80	75	46	9

Ejemplo N°3 – Mezclas de TSM y Copolímero de bloque

5 Las mezclas N1 y N2 de modificadores de reblandecimiento a medida y copolímeros de bloque de distribución controlada se prepararon en acuerdo con el siguiente procedimiento general: la cantidad específica de polímero CDBC y TSM se añadió a un disolventor de alta cizalla Cowles, junto con una cierta cantidad de ciclohexano, para formar una solución que contiene aproximadamente 14% en peso en sólido. La mezcla resultante se calentó luego a aproximadamente 90°C., y se permitió mezclar a aproximadamente 1400 RPM durante 60 a 120 minutos. El disolvente se extrajo luego en un ciclón y la mezcla se recuperó como grumos. Las mezclas 3-5 se prepararon colando una película preparada de una cantidad específica de polímero CDBC y TSM en ciclohexano. La mezcla 6 se preparó también colando de una película de ciclohexano, de todas formas Styroflex BX6105 no es un polímero de distribución controlada. Las mezclas resultantes se muestran a continuación en la Tabla N°3, y son usadas luego en los ejemplos siguientes:

Tabla N°3

N° Mezcla	Copolímero de bloque	N° TSM	TSM (% en peso)
1	CDCB N°3	1	20
2	CDCB N°3	1	40
3	CDCB N°3	3	20
4	CDCB N°3	4	20
5	CDCB N°2	2	20
6	Styroflex BX6105	2	20

Los materiales brutos listados a continuación se usaron en los ejemplos adjunto:

- 15
- D-1102 – un copolímero de bloque lineal SBS con 28% de estireno suministrado por KRATON Polymers.
 - D-1164 – un copolímero de bloque lineal SBS con 29% de estireno suministrado por KRATON Polymers.
 - D-1114 – un copolímero de bloque lineal SBS con 19% de estireno suministrado por KRATON Polymers.
 - Kaydol – un aceite mineral de parafina suministrado por Crompton.
 - Benzoflex 354 – un diéster de ácido benzoico suministrado por Velsicol Chemical Corporation.
- 20
- Drakeol 34 – un aceite mineral de parafina suministrado por Penreco.
 - Renoil 471 – un aceite nafténico suministrado por Renkert Oil.
 - Finester EH-25 – un éster octanoato suministrado por Finetex
 - Emersol 7043 – ácido palmítico suministrado por Cognis Corporation.
 - PVC 9600-70 – un PVC flexible de Shore A 70 suministrado por Sylvin Technologies.

Ejemplo N°4

Este ejemplo ilustra la efectividad de modificadores de reblandecimiento a medida para reblandecer CDCB N°3 en un intento de imitar las propiedades flexibles del PVC. La Tabla N°4 ilustra numerosas propuestas para suavizar CDCB N°3 dentro de un intervalo de dureza shore A de 70 y 90 usando una variedad de plastificadores existentes en un intervalo desde aceite de parafina a aceites de éster. Además de imitar las propiedades mecánicas del PVC

- flexible es también necesario para la formulación ser transparente e incolora sin derrame de aceite. En muchas aplicaciones de contacto directo con comida es también necesario la aprobación del FDA. Ninguna de las propuestas que siguen a continuación cumple todos estos requerimientos. Como tal se desea una propuesta alternativa. Todas las muestras de la Tabla N°4 se prepararon mediante moldeo por compresión. Las mezclas se mezclaron primero en una cabeza mezcladora Brabender usando prácticas conocidas por un experto en la técnica seguido por moldeo por compresión.

Tabla N°4

Formulación	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
CDCB N°3	85	80	80	85	95	90	85	85
D-1155								
Benzoflex 354	15							
Drakeol 34		20						
Renoil 471			20		5	10	15	
Finester EH-25				15				
Emersol 7043								15
Dureza, A	83	n.m	68	60	83	83	76	88
Transparencia	si	no	si	si	si	si	si	no
Derrame de aceite	no	si	si	no	no/ceroso	no	no	no
color	Ligero amarillo	blanco	Blanco difuso	ninguno	ninguno	ninguno	amarillo	blanco
FDA contacto directo con comida	no	si	no	no	no	no	no	
Resistencia a la tracción	1350	n.m.	n.m.	420	3100	n.m.	2575	n.m.
% Alargamiento	435	n.m.	n.m.	400	500	n.m.	650	n.m
Modulo 300%	990	n.m.	n.m.	340	1930	n.m.	1165	n.m.

Las mezclas N°3 y N°4 combinan CDCB N°3 con modificadores de reblandecimiento a medida como una propuesta alternativa para reblandecer un copolímero de bloque rígido rico en estireno. Como se muestra en la Tabla N°5,

- 10 el uso de modificadores de reblandecimiento a medida reduce suficientemente la dureza mientras mantiene la transparencia. Las placas de moldeo por compresión fueron también incoloras sin evidencias de derrame de aceite. Además las propiedades de tracción fueron muy similares a aquellas de un A PVC flexible de Share A 70..

Tabla N°5

Formulación	4.10	4.11	4.12
Mezcla N°3	100		
Mezcla N°4		100	
PVC 9600-70			100
Dureza, A	68	68	70
Transparencia	si	si	si
Derrame de aceite	no	no	no

Formulación	4.10	4.11	4.12
color	ninguno	ninguno	ninguno
Resistencia a la tracción	2646	2617	2170
% Alargamiento	594	679	550
Modulo 50%	308	282	385
Modulo 100%	432	372	640
Modulo 300%	1144	929	1310

Ejemplo N°5

Este ejemplo muestra el efecto del incremento de la concentración de TSM sobre la dureza. Todas las formulaciones fueron fabricadas mediante moldeo por inyección. Las formulaciones 5.2 – 5.6 fueron mezcladas en seco por el lado prensado en las composiciones indicadas. Una concentración de TSM de 30 por ciento en peso reduce la dureza de CDCB N°3 de shore D 46 a shore A 73 mientras se mantienen las propiedades físicas apropiadas para muchas aplicaciones. Además, la estupenda compatibilidad entre el modificador de reblandecimiento a medida y el copolímero de bloque permite propiedades a medida fácilmente mediante mezclado por la parte prensada. La capacidad de mezclado por la parte de la prensa presenta una ventaja de formulación mediante permitiendo ajustar fácilmente la dureza sin necesidad de premezclado.

5

Tabla N°6

Formulación	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7
Mezcla N°1		50		100			
Mezcla N°2			25		50	75	100
CDBC N°3	100	50	75		50	25	
Aditivos	0,3	0,3	0,3	0,35	0,38	0,43	0,46
Concentración TSM (%peso)	0	10	10	20	20	30	40
Dureza Shore A, 10s	46D	93	93	83	84	73	55
Tensión MD							
Modulo 50% (atm)	91,86	66,00	66,55	42,46	46,95	26,54	11,57
Modulo 100% (atm)	91,86	68,86	70,09	48,04	51,99	33,21	16,81
Modulo 300% (atm)	183,72	133,03	139,97	92,07	98,26	70,09	38,11
Resistencia a la tracción (atm)	199,38	168,75	169,44	142,56	141,54	108,87	43,35
% Alargamiento	22,12	25,18	24,16	29,60	28,10	32,66	29,94
Tensión TD							
Modulo 50% (atm)	81,52	52,06	52,53	28,99	34,02	21,16	9,12
Modulo 100% (atm)	79,14	51,17	51,99	29,60	34,23	23,00	12,11
Modulo 300% (atm)	158,34	106,15	108,19	62,60	70,97	48,18	29,12
Resistencia a la tracción (atm)	259,94	217,07	219,79	183,38	186,45	139,49	60,56

10

ES 2 404 047 T3

Formulación	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7
% Alargamiento	28,92	33,68	33,68	40,49	38,45	43,55	42,87
Modulo de flexión MD (atm)				1381,34	1524,23	694,07	190,53
Modulo de flexión TD (atm)				571,59	864,19	415,08	136,09

Ejemplo N°6

5 Este ejemplo ilustra la utilidad potencial de formulaciones que contiene un CDCB y un TSM para aplicaciones de aislamiento de sonido o vibraciones. La Figura N°1 muestra el espectro mecánico dinámico de la formulación 5.7. El uso de un modificador de reblandecimiento a medida sorprendentemente da como resultado una $\tan \delta > 0,25$ sobre un intervalo de temperatura muy amplio (-30 a 80°C). Esto sugiere que el material está disipando o absorbiendo mas energía de la que se almacena. Debido a que muchos artículos de extrusión o molde tienen una temperatura de uso en este intervalo, esta formulación puede ser apropiada para aplicaciones de aislamiento.

Ejemplo N°7

10 Este ejemplo ilustra la utilidad de copolímeros de bloque sin hidrogenar en conjunción con modificadores de reblandecimiento a medida para usar en aplicaciones de película elástica. KRATON D-1102, KRATON D-1164, Y KRATON D-1114 todos tienen propiedades apropiadas para película elástica dependiendo de la aplicación específica. Incluso aunque la Mezcla N°6 tiene un contenido en estireno relativamente alto, sorprendentemente tiene una rigidez muy similar comparada con D-1164, el cual es un polímero SIS. La Mezcla N°5 tiene esencialmente el mismo contenido en estireno que la Mezcla N°6 pero es más suave debido a una distribución controlada de estireno en el bloque central. Sorprendentemente, la Mezcla N°5 tiene similar rigidez a la de D-1114, el cual también es un SIS con solo un 19% de estireno.

Tabla N°7

Formulación	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5
Mezcla N°5	100				
Mezcla N°6		100			
D-1102			100		
D-1164				100	
D-1114					100
Propiedades de Tensión					
Modulo 50% (atm)	3,13	11,02	15,72	12,59	3,67
Modulo 100% (atm)	4,22	13,27	17,56	15,99	5,10
Modulo 300% (atm)	8,30	27,22	25,79	28,72	8,51
Fuerza de tensión (atm)	73,15	150,04	184,06	281,71	145,28
% Alargamiento	1115	910	1215	1530	1935

REIVINDICACIONES

1. Una nueva composición de copolímero de bloque que comprende:
- (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque sólido en donde:
- 5 (i) dicho copolímero de bloque comprende al menos dos bloques A y al menos un bloque B, cada bloque A seleccionado independientemente de bloques de polímero monoalquenilareno y cada bloque B seleccionado independientemente de
- (1) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución aleatoria;
- 10 (2) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución bloqueada;
- (3) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución cónica; y
- (4) bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquenilareno y que tienen una distribución controlada.
- 15 (ii) teniendo cada bloque A un máximo del peso molecular promedio entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y teniendo cada bloque B un máximo del peso molecular promedio (MW_1) entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 200.000;
- (iii) la cantidad total de monoalquenilareno en el copolímero de bloque es aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso; y
- 20 (iv) el porcentaje en peso de monoalquenilareno en cada bloque B (S_1) esta entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento; y
- (b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de reblandecimiento a medida el cual es estructuralmente relacionado al tipo de bloque B de dicho copolímero de bloque en donde:
- 25 (i) la relación (MW_2/MW_1) del máximo del peso molecular de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al máximo del peso molecular de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque (MW_1) es 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000;
- (ii) el porcentaje en peso de monoalquenilareno en cada modificador de suavidad (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5; y
- 30 (c) en donde dicho copolímero de bloque se polimeriza en solución en la presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera solución y dicho modificador de reblandecimiento se polimeriza en solución en la presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda solución;
- (d) dichas primera y segundas soluciones se combinan para formar una solución común; y
- (e) el disolvente se elimina de la solución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloque y dicho modificador de reblandecimiento a medida.
- 35 2. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho monoalquenilareno para el copolímero de bloque y el modificador de reblandecimiento es estireno y dicho dieno conjugado para el copolímero de bloque y el modificador de reblandecimiento se selecciona de isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.
3. La composición de acuerdo a la reivindicación 2, en donde dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno y en donde aproximadamente de 5 a aproximadamente 80 por ciento en mol de las unidades de butadieno condensado en el bloque B y en el modificador de reblandecimiento tienen configuración 1,2.
- 40 4. La composición de acuerdo a la reivindicación 3, en donde el porcentaje en peso de estireno en el bloque B y en el modificador de reblandecimiento está entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 75 por ciento.
- 45 5. La composición de acuerdo a la reivindicación 4, en donde dicho bloque A tiene un peso molecular de entre 5.000 y 45.000, dicho bloque B es un bloque de distribución controlada y tiene un peso molecular de entre 20.000 y 200.000, dicho modificador de reblandecimiento tiene un peso molecular de entre 2.000 y 60.000 y tiene una estructura de distribución controlada, y dicho modificador de reblandecimiento y dicho bloque B tienen un índice de bloques de entre aproximadamente 0 por ciento y 80 por ciento.

6. La composición de acuerdo a la reivindicación 5, en donde dicha primera solución y segunda soluciones se combinan después de la polimerización de ambos, el copolímero de bloque y el modificador de suavidad a medida, y antes de la finalización.
7. La composición de acuerdo a la reivindicación 5, en donde dicha segunda solución se añade a la primera solución antes de la polimerización de dicho copolímero de bloque.
8. La composición de acuerdo a la reivindicación 5, en donde dicha segunda solución se añade a dicha primera solución durante la polimerización de dicho copolímero de bloque.
9. Una nueva composición de copolímero de bloque que comprende:
- (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque sólido en donde:
- (i) dicho copolímero de bloque comprende al menos dos bloques A y al menos un bloque B, cada bloque A seleccionado independientemente de bloques de polímero monoalquénilareno y cada bloque B seleccionado independientemente de
1. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquénilareno y que tienen una distribución aleatoria;
 2. bloques de polímeros que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquénilareno y que tienen una distribución bloqueada;
 3. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquénilareno y que tienen una distribución cónica; y
 4. bloques de polímero que tienen al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquénilareno y que tienen una distribución controlada.
- (ii) teniendo cada bloque A un máximo del peso molecular entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y teniendo cada bloque B un máximo del peso molecular (MW_1) entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 200.000;
- (iii) la cantidad total de monoalquénilareno en el copolímero de bloque es aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso; y
- (iv) el porcentaje en peso de monoalquénilareno en cada bloque B (S_1) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento; y
- (b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de reblandecimiento a medida el cual es estructuralmente relacionado al tipo de bloque B de dicho copolímero de bloque en donde:
- (i) la relación (MW_2/MW_1) del máximo del peso molecular de dicho modificador de reblandecimiento (MW_2) al máximo del peso molecular promedio de dicho bloque B de dicho copolímero de bloque (MW_1) es 0,01 a 1,0, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000;
- (ii) el porcentaje en peso del monoalquénilareno en cada modificador de suavidad (S_2) está entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 75 por ciento y la relación S_2/S_1 está entre 0,5 y 1,5; y
- (c) en donde dicho copolímero de bloque de distribución controlada se forma en solución en un reactor en la presencia de un disolvente y dicho modificador de reblandecimiento a medida se forma en la misma solución en el mismo reactor; y
- (d) el disolvente se elimina de la solución, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloque de distribución controlada y dicho modificador de reblandecimiento a medida.
10. La composición de acuerdo a la reivindicación 9, en donde dicho monoalquénilareno para el copolímero de bloque y el modificador de reblandecimiento es estireno y dicho dieno conjugado para el copolímero de bloque y el modificador de reblandecimiento se selecciona de isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.
11. La composición de acuerdo a la reivindicación 10, en donde dicho dieno conjugado es 1,3-butadieno y en donde aproximadamente 5 a aproximadamente 80 por ciento en mol de las unidades de butadieno condensado en el bloque B y en el modificador de reblandecimiento tienen configuración 1,2.
12. La composición de acuerdo a la reivindicación 11, en donde el porcentaje en peso de estireno en el bloque B y en el modificador de reblandecimiento está entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 75 por ciento.

13. Una composición formulada que comprende la composición de la reivindicación 1 y al menos un componente seleccionado de cargas, refuerzos, aceites de extensión de polímeros, resinas pegajosas, lubricantes, estabilizadores, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloque estireno/dieno y poliolefinas.

5 14. Una composición formulada que comprende la composición de la reivindicación 9 y al menos un componente se seleccionado de cargas, refuerzos, aceites de extensión de polímeros, resinas pegajosas, lubricantes, estabilizadores, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloque estireno/dieno y poliolefinas.

10 15. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 13, en donde dicho artículo se forma en un proceso seleccionado de moldeo por inyección, sobremoldeo, inmersión, extrusión, moldeo rotatorio, sinterizado rotacional, hilatura de fibras, formación de película o espumación.

16. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 13, en donde dicho artículo se selecciona de cierres, corchos sintéticos, tapas selladas, tuberías, contenedores para comida, contenedores para bebidas, partes interiores de automóviles, juntas de ventanas, películas elásticas, productos espumosos, fibras bicomponentes, monofilamentos, adhesivos, artículos cosméticos y medicinales.

15

Figura N°1

