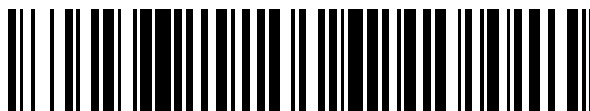


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 323**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2007 E 07854387 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2087038**

54 Título: **Copolímeros tetrabloque de estireno y composiciones de mezcla polimérica basada en tales copolímeros**

30 Prioridad:

20.11.2006 US 860245 P

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

31.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**UZEE, ANDRE y
MYERS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 452 323 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

Copolímeros tetrabloque de estireno y composiciones de mezcla polimérica basada en tales copolímeros

La presente invención se refiere, en general, a un nuevo copolímero de bloques estirénicos (SBC) que contiene una sección media que comprende bloques polimerizados de al menos dos monómeros de dieno diferentes, especialmente butadieno (B) e isopreno (I). Con estireno (S) como un monómero estirénico y tanto butadieno como isopreno como monómeros de dieno, puede hacerse referencia al SBC como un copolímero de bloques S-I-B-S. La presente invención también se refiere a composiciones de mezcla polimérica, particularmente composiciones de mezcla polimérica que contienen una mayor cantidad (más del 50 por ciento en peso (porcentaje en peso)), basado en el peso de mezcla, del nuevo SBC. La presente invención también se refiere a películas y láminas poliméricas formadas a partir del nuevo SBC o las composiciones de mezcla polimérica. Como se usa en la presente memoria, una "lámina" tiene un espesor de 20 mils (0,51 mm) o mayor y una "película" tiene un espesor de menos de 20 mils (0,51 mm).

La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos (USPAP) 2006/0155044 (Joly et al.) describe una composición de materia adecuada para su uso en la fabricación de una película polimérica. La composición comprende (a) al menos un 65 por ciento en peso de un SBC, (b) del 5 por ciento en peso al 25 por ciento en peso de una segunda resina termoplástica y (c) del 1 por ciento en peso al 10 por ciento en peso de un aceite plastificante, estando basado cada porcentaje en peso en el peso de la composición y, cuando se toman juntos, hacen un total del 100 por cien en peso. El SBC debe contener un bloque medio de polímero I/B sustancialmente aleatorio que tenga una relación I/B dentro del intervalo de 30/70 a 70/30 y que tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) de no más de -60 grados centígrados (°C), preferiblemente de -85°C a -75°C. El SBC tiene un contenido de S dentro del intervalo del 28 por ciento en peso al 31 por ciento en peso, basado en el peso de SBC, y un peso molecular aparente dentro de un intervalo de 110.000 a 160.000. Joly et al. reconocen que la preparación de SBC por acoplamiento de segmentos dibloque vivos puede dejar algunos segmentos dibloque S-I/B vivos en un estado desacoplado, siendo "algunos" preferiblemente no más del 20 por ciento en moles (porcentaje molar), basado en los moles totales de SBC. La segunda resina termoplástica puede ser una poliolefina, una resina de poliestireno, una resina de cumarona-indeno, una resina de poliindeno, una resina de poli(metilindeno), una resina de alfa-metilestireno, una resina de polifenileno o una mezcla de tales resinas o copolímeros de estireno y un monómero compatible, tal como alfa-metilestireno, metilestireno o vinil tolueno. Las poliolefinas incluyen polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno/propileno e interpolímeros de etileno, propileno y un tercer monómero, por ejemplo, un monómero de dieno como en EPDM.

La Solicitud de Patente Europea (EP) 1.674.489 (Trommelen et al.) proporciona composiciones de copolímero de bloques que comprende a) un copolímero tetrabloque representado por una fórmula S₁-D₁-D₂-S₂, donde S₁ y S₂ representan bloques de polímero de estireno predominantemente iguales o diferentes y D₁ y D₂ representan bloques de polímero diferentes derivados de al menos un dieno predominantemente conjugado, y b) un copolímero dibloque de fórmula S₁-D₁ o S₂-D₂. El párrafo [0029] especifica que las composiciones preferidas de copolímero de bloques incluyen aquellas en las que los bloques D₁ y D₂ se derivan, respectivamente, de butadieno sustancialmente puro e isopreno sustancialmente puro. El párrafo [0030] permite que cualquiera de D₁ o D₂ sea un bloque derivado de una mezcla de dienos conjugados, ya sea de una manera aleatoria o de una manera dirigida. El párrafo [0037] enseña claramente la preparación de un bloque de polímero de dieno aleatorio, posiblemente seguido de un bloque de isopreno puro. La última fila de la Tabla 1 incluye cuatro ejemplos de lo que parecen ser copolímeros tetrabloque S-(I/B)-I-S no aleatorios mezclados con una cantidad definida (del 13,9 por ciento en el polímero 3 al 27,3 por ciento en el polímero 1) del copolímero dibloque S-I.

La Patente de Estados Unidos (USP) 3.595.942 (Wald et al.) describe copolímeros de bloques parcialmente hidrogenados. Los copolímeros de bloques se adaptan a la fórmula A-(B-A)₁₋₅, en la que A es un bloque de polímero de monovinil areno y cada B es un bloque de polímero de dieno conjugado. En un copolímero de bloques representado por la fórmula A-B-(B-A)₁₋₅, los bloques B adyacentes constituyen un único bloque de polímero. En la columna 3, líneas 5-8, Wald et al. observan que los bloques B pueden ser copolímeros aleatorios de, por ejemplo, estireno y butadieno, sustancialmente homopoliméricos, siendo los favoritos los bloques de dieno conjugado un tanto ramificados.

El documento USPAP 2006/0205874 (Uzee et al.) enseña mezclas de copolímeros de bloques de dieno conjugado aromático y monovinil indeno elastomérico y termoplástico que forman productos elastoméricos transparentes. Las mezclas incluyen a) de 65 partes en peso (pep) a 92 pep de un copolímero de bloques de monovinilideno aromático elastomérico-dieno conjugado que tiene un contenido de monovinilideno aromático de menos del 50 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero total, a) de 8 pep a 35 pep de un copolímero de bloques de monovinilideno aromático termoplástico-dieno conjugado que tiene un contenido de monovinilideno aromático de al menos el 50 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero total, y c) de 0 pep a 30 pep de un aceite diluyente. Las cantidades de a), a) y c) están basadas en el peso de la mezcla y hacen un total de 100 pep. Los SBC ilustrativos incluyen copolímeros SB, SBS, SI, SIS, SISIS, SBSBS y SISBS.

La Patente de Estados Unidos (USP) 3.753.936 (Marrs) se centra en composiciones adhesivas de copolímero de bloques de caucho ramificado. Marrs indica, en la columna 4, líneas 13-19, que las porciones de bloque

elastomérico de tales copolímeros de bloques pueden ser un homopolímero de un dieno conjugado, un copolímero de dos o más dienos conjugados, o un copolímero de uno o más hidrocarburos aromáticos sustituidos con monovinilo. Marrs incluye varios ejemplos, pero cada ejemplo muestra solo un dieno conjugado en cualquier copolímero de bloques.

- 5 El documento USPAP 2006/0151901 (Leffelaar et al.) describe el uso de un copolímero tetrabloque 'SISI' en una composición adhesiva de cinta de embalar. I e I' representan bloques de poli(isopreno) del mismo o diferente peso molecular.

10 El documento USPAP 2003/0191241 (Fujiwara et al.) analiza composiciones que comprenden de 2 pep a 40 pep, basado en el peso de la composición, de un copolímero de bloques que incluye al menos un copolímero de bloques que comprende isopreno y 1,3-butadieno y/o al menos un bloque que comprende isopreno, 1,3-butadieno y un hidrocarburo aromático de vinilo y de 98 pep a 60 pep de al menos una resina termoplástica seleccionada entre resinas de estireno, resinas de poliolefina, y resinas de poli(fenilén éter) o un asfalto. El copolímero de bloques tiene un contenido de hidrocarburo aromático de vinilo del 5 por ciento en peso a menos del 60 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero de bloques. El bloque de isopreno/1,3-butadieno tiene una relación en peso de I:B dentro de un intervalo de 95/5 a 5/95. El párrafo [0036] parece especificar que el bloque isopreno/1,3-butadieno es un copolímero aleatorio.

20 La Solicitud de Tratado de Cooperación en Patentes (PCT) WO 2006/036301 (Toney et al.) describe copolímeros de bloques lineales, ahusados y asimétricos, de un alquénil areno y un dieno conjugado, así como mezclas de tales copolímeros con polímeros y copolímeros de alquénil areno. Los copolímeros de bloques contienen un bloque medio de dieno conjugado polimerizado (por ejemplo, B, I o ambos B e I).

Un primer aspecto de la presente invención es una composición de mezcla polimérica, preferiblemente una composición de mezcla polimérica formadora de película, comprendiendo la composición los componentes:

25 a) del 55 por ciento en peso, preferiblemente del 65 por ciento en peso, al 92 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un copolímero tetrabloque estirénico, teniendo el copolímero tetrabloque (1) una estructura molecular representada como S-I-B-S, en la que cada S es independientemente un bloque de polímero predominantemente de estireno y tiene un peso molecular aparente dentro de un intervalo de 10.000 a 15.000, I es un bloque de polímero predominantemente de isopreno y B es un bloque de polímero predominantemente de butadieno, estando presentes I y B en una relación en peso de I:B que está dentro de un intervalo de 75:25 a 15:85, (2) un contenido de estireno polimerizado dentro de un intervalo del 18 por ciento en peso al 32 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero tetrabloque, y (3) un peso molecular aparente dentro de un intervalo de 100.000 a 160.000;

35 b) del 8 por ciento en peso al 45 por ciento en peso, preferiblemente del 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de una resina termoplástica que difiere del componente (a) y es al menos una resina seleccionada entre un homopolímero de estireno y una resina polimérica de olefina; y, opcionalmente,

c) de 0 por ciento en peso al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un material diluyente; y las cantidades de a), b) y c), cuando se toman juntas, hacen un total del 100 por ciento en peso.

40 La parte a) de la composición del primer aspecto puede incluir una cantidad de copolímero tribloque lineal (S-I-B) sin degradar sustancialmente el rendimiento de histéresis de la composición. La cantidad, cuando está presente, varía adecuadamente de mayor que cero (0) por ciento en peso (porcentaje en peso) a no mayor que el 15 por ciento en peso, preferiblemente a no mayor que el 10 por ciento en peso e incluso más preferiblemente a no mayor que el 2 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición.

45 La composición del primer aspecto preferiblemente forma una película mono-capa polimérica o al menos una capa de una película multi-capa, películas que constituyen un segundo aspecto de la presente invención. La composición usada para crear la película polimérica preferiblemente tiene un equilibrio mejorado de fuerza pico, fuerza de descarga, porcentaje de fijación y relajación cuando se compara con películas fabricadas con polímeros que incorporan bloques de dieno aleatorios.

50 En un aspecto relacionado con el segundo aspecto, la presente invención comprende también una fibra, una malla o red o un artículo no tejido (por ejemplo, un material textil) preparado a partir de la composición del primer aspecto indicado anteriormente. Una fibra puede tener un solo componente, en cuyo caso la composición del primer aspecto comprende sustancialmente todo, preferiblemente todo, de un contenido de fibras poliméricas. Alternativamente, la composición del primer aspecto puede comprender uno de al menos dos componentes de una fibra multi-componente.

55 Como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, las definiciones presentadas en los párrafos sucesivos o en cualquier parte de la memoria descriptiva, tienen los significados atribuidos a los mismos cuando se definieron por primera vez.

Las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria harán referencia a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y protegida por derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos debería ser a un Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para numerar los grupos.

- 5 A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

No se pretende que el término "que comprende" y los derivados del mismo excluyan la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, sean el mismo o no, descrito en la presente memoria. Para evitar dudas, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria a través del uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no descritos o indicados específicamente. El término "o", a menos que se indique otra cosa, se refiere a los miembros indicados individualmente así como en cualquier combinación.

Cuando se indican intervalos en la presente memoria, por ejemplo, de 2 a 10, se incluyen ambos puntos extremos del intervalo (2 y 10) dentro del intervalo, a menos que se excluya específicamente de otra manera.

Las expresiones de temperatura pueden estar en términos de grados Fahrenheit (°F) junto con su equivalente en grados centígrados (°C) o, más típicamente, simplemente en grados centígrados (°C).

20 Las expresiones de peso molecular se refieren a "pesos moleculares promedio ponderal corregidos" (P_m). El P_m se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) usando patrones de calibrado de poliestireno disponibles en el mercado, tetrahidrofurano (THF) con calidad para HPLC (Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento) que fluye a un caudal de 1 mililitro por minuto (ml/min) como un disolvente portador, un cromatógrafo de líquidos de la serie Agilent Modelo 1100 con un detector del índice de refracción G1362A, un detector de longitud de onda variable G1314A, cuatro columnas de 300 milímetros (mm) por 7,5 mm de Polymer Laboratories PLGel™ SEC rellenas con partículas de cinco micrómetros (μm), un Mixed-C, de dos 10^3 angstrom (Å) (1×10^{-5} metro (m)), y un 10^4 Å (1×10^{-6} m), y correcciones del peso molecular como enseñan Runyon et al., Journal of Applied Polymer Science. Volumen 13, páginas 2359-2369 (1969) y Tung, I. H., Journal of Applied Polymer Science. Volumen 24, páginas 953-963 (1979). La columna y los detectores funcionan a una temperatura establecida de 40°C, con un tiempo de ensayo de 45 minutos. Los valores de P_m , a menudo indicados como números adimensionales, pueden especificarse, alternativamente, en términos de Dalton, siendo los Dalton equivalentes a gramos por mol (g/M).

35 La determinación del porcentaje en peso de estireno en un copolímero tetrabloque está basada en una relación de las señales de un detector del índice de refracción a las señales de un detector de longitud de onda variable ajustado a 254 nanómetros (nm), recogidas durante un análisis SEC según las enseñanzas de Runyon et. al. indicadas anteriormente así como aquellas de Yau et al., Modern Size-Exclusion Chromatography, ISBN-0-471-03387-1, John Wiley and Sons, Nueva York, páginas 404-412 (1979).

Algunos datos de las propiedades físicas presentadas en la presente memoria siguen los procedimientos esbozados en diversas normas de la Sociedad Americana para Ensayo y Materiales (ASTM). Cuando sea apropiado, una norma ASTM particular se relaciona con los datos de propiedad física.

40 "Elástico" y "elastomérico", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que, cuando se alarga o se deforma bajo una fuerza aplicada externamente, recupera sustancialmente su dimensión o forma original, tras la liberación de la fuerza aplicada externamente. En este contexto, "sustancialmente" significa no mayor que el 20 por ciento (porcentaje), preferiblemente no mayor que el 15 por ciento y más preferiblemente no mayor que el 10 por ciento, de la deformación o alargamiento esencialmente permanente. Como una extensión, "elastómero" se refiere a cualquier material que presenta propiedades elásticas o elastoméricas.

45 Las composiciones de la presente invención comprenden, en parte, al menos el 55 por ciento en peso, preferiblemente del 55 por ciento en peso al 92 por ciento en peso, más preferiblemente del 65 por ciento en peso al 90 por ciento en peso y aún más preferiblemente del 70 por ciento en peso al 85 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición, de un copolímero tetrabloque estirénico. Cada copolímero tetrabloque comprende una parte blanda elastomérica que separa dos bloques duros termoplásticos, nominalmente S. La parte blanda elastomérica comprende, a su vez, bloques distintos y secuenciales de dos monómeros de dieno diferentes, especialmente B y I. Tales copolímeros tetrabloque pueden estar representados molecular y estructuralmente como S-I-B-S, o como S-B-I-S si se invierte el orden de adición de monómero de dieno. Cada S es independientemente un bloque de polímero predominantemente de estireno con un de pico peso molecular promedio ponderal de al menos (\geq) 9.500 g/M, más preferiblemente \geq 9.800 g/M, lo más preferiblemente \geq 10.000 g/M y preferiblemente menor que o igual a (\leq) 35.000 g/M, más preferiblemente \leq 20.000 g/M y aún más preferiblemente \leq 15.000 g/M, siendo especialmente preferido un intervalo de 10.000 g/M a 15.000 g/M. Los copolímeros tetrabloque con valores de P_m de bloques S sustancialmente iguales típicamente llevan una etiqueta de "simétrico" mientras que una etiqueta de

"asimétrico" se refiere a aquellos copolímeros tetrabloque con valores de Pm distintos del bloque S. I y B representan, respectivamente, bloques poliméricos predominantemente de isopreno y bloques poliméricos predominantemente de butadieno. En otras palabras, un bloque I contiene muy poco, preferiblemente nada, de monómero distinto de isopreno y un bloque B contiene muy poco, preferiblemente nada, de monómero distinto de butadieno. En esa base, el copolímero tetrabloque contiene muy poco, preferiblemente nada, de copolímero I/B aleatorio. I y B se relacionan entre sí mediante una relación en peso de I a B que cae dentro de un intervalo de 75:25 a 15:85, preferiblemente dentro de un intervalo de 65:35 a 20:80, aún más preferiblemente dentro de un intervalo de 50:50 a 25:75, y lo más preferiblemente dentro de un intervalo de 40:60 a 25:75. Cada bloque de dieno tiene un peso molecular de ≥ 20.000 g/M, más preferiblemente ≥ 25.000 g/M, aún más preferiblemente ≥ 30.000 g/M y preferiblemente ≤ 400.000 g/M, más preferiblemente ≤ 200.000 g/M y aún más preferiblemente ≤ 150.000 g/M. El tetrabloque estirénico tiene un Pm global dentro de un intervalo de 50.000 g/M a 400.000 g/M, más preferiblemente de 85.000 g/M a 160.000 g/M, y un contenido de estireno polimerizado menor que el 50 por ciento en peso, preferiblemente menor que el 40 por ciento en peso, más preferiblemente menor que el 35 por ciento en peso y aún más preferiblemente dentro de un intervalo del 15% por ciento en peso al 32 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de copolímero tetrabloque.

Aunque S preferiblemente significa estireno, se pueden sustituir otros monómeros aromáticos de monovinilideno por todo o parte del estireno sin alejarse del espíritu o alcance de la invención. Tales otros monómeros aromáticos de monovinilideno incluyen aquellos descritos en los documentos USP 4.666.987, USP 4.572.819, USP 4.585.825 y USP 5.721.320. Los monómeros aromáticos de monovinilideno ilustrativos incluyen alfa-metilestireno, para-metilestireno, orto-metilestireno, para-terc-butilestireno, dimetil estireno y vinil naftaleno.

"Predominantemente", como se usa en la presente memoria para modificar, estireno, butadieno y isopreno, significa que un bloque, por ejemplo, estireno, contiene un fracción sustancial de estireno, preferiblemente con no más del 1 por ciento en peso de un monómero distinto de, en este caso, estireno y más preferiblemente con nada de monómero distinto de, en este caso, estireno.

La fracción de copolímero tetrabloque estirénico de las composiciones de la presente invención preferiblemente no contiene más del 15 por ciento en peso, basado en la fracción en peso del copolímero tetrabloque, más preferiblemente no más del 5 por ciento en peso, aún más preferiblemente no más del 2 por ciento en peso y aún más preferiblemente sustancialmente nada de polímeros tribloque que, para los fines de esta invención, constituyen polímeros que contienen solo un bloque de monómero aromático de monovinilideno (S) y dos bloques de dieno conjugado distintos (I y B). Cuando están presentes, tales copolímeros tribloque, nominalmente copolímeros de bloques S-I-B o copolímeros de bloques S-B-I, afectan adversamente a las propiedades físicas de la composición de mezcla polimérica respecto a una composición de mezcla polimérica que es idéntica en cada sentido a otra que no contiene tales copolímeros tribloque. Por ejemplo, un contenido de copolímero tribloque S-I-B superior al 5 por ciento en peso conduce a una menor relación de tensión a una deformación del 200 por ciento a una descarga a una deformación del 30 por ciento en artículos elastoméricos preparados a partir de composiciones de la presente invención.

La polimerización aniónica secuencial en un disolvente orgánico inerte, como se enseña en los documentos USP 5.242.984 y USP 5.134.968, proporciona una ruta preferida para minimizar, más preferiblemente eliminar, el contenido de tribloque S-I-B. En términos simples, la polimerización aniónica secuencial implica añadir un primer monómero estirénico, preferiblemente estireno, a un iniciador de polimerización aniónico, preferiblemente un compuesto de alquililitio tal como n-butillitio, dispersado en un disolvente orgánico inerte y permitir la polimerización del primer monómero para avanzar sustancialmente a la conclusión antes de añadir un primer monómero de dieno, ya sea I o B, y permitir que la polimerización avance de nuevo sustancialmente a su conclusión, seguido a su vez de polimerización hasta la conclusión sustancial de un segundo monómero de dieno que es diferente del primer monómero de dieno, por ejemplo, B si el primer monómero de dieno es I, y después mediante una segunda adición de un monómero estirénico, que puede ser el mismo que, o diferente de, el primer monómero estirénico. Después de dejar que el monómero de estireno añadido mediante la segunda adición avance a un nivel deseado de polimerización, preferiblemente hasta completar sustancialmente la polimerización, la polimerización se termina adicionalmente añadiendo un agente dador de protones, tal como un alcohol, por ejemplo, etanol o agua.

Las composiciones de la presente invención comprenden también del 8 por ciento en peso al 45 por ciento en peso, más preferiblemente del 8 por ciento en peso al 30 por ciento en peso, y aún más preferiblemente del 10 por ciento en peso al 15 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición, de una resina termoplástica que difiere del copolímero tetrabloque estirénico, y es al menos una resina seleccionada entre homopolímero de estireno y una resina polimérica de olefina. Las resinas poliméricas de olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno. Los polímeros basados en etileno adecuados incluyen polietileno de baja densidad de alta presión, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultra-baja, copolímeros de etileno/alfa-olefina en los que la alfa-olefina contiene de tres a veinte átomos de carbono e interpolímeros etileno/alfa-olefina (en ocasiones denominados "copolímeros de bloques de olefina" o "OBC"). Los polímeros basados en propileno deseables incluyen homopolímero de polipropileno, copolímeros de propileno/alfa-olefina donde la alfa-olefina contiene dos (2) o de cuatro (4) a ocho (8) átomos de carbono.

El documento USPAP 2006/0205874 (Uzee et al.), describe ejemplos de copolímeros de bloques estirénicos adecuados con un contenido de estireno mayor que el 65 por ciento en peso. Los copolímeros de bloques estirénicos ilustrativos disponibles en el mercado con tal contenido de estireno incluyen aquellos suministrados por Chevron Phillips Chemical y designados como "K-Resin".

5 El documento WO 2005/090427 (Arriola et al.), proporciona que los copolímeros de bloques de olefina deseables incluyen copolímeros de etileno/alfa-olefina que (a) tienen una distribución del peso molecular (DPM o relación de peso molecular promedio ponderal (Pm) a peso molecular promedio en número (Mn) o Pm/Mn) de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión (Tf), en grados Celsius o centígrados (°C), y una densidad (d), en gramos/centímetro cúbico (g/cc), en los que los valores numéricos de Tf y d corresponden a una relación tal que Tf es mayor que (>) -
10 $2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; o

(b) tienen una DPM de 1,7 a 3,5, y se caracterizan por un calor de fusión (ΔH), en julios por gramo (J/g), y una cantidad delta, (ΔT), en grados Celsius, definiéndose ΔT como una diferencia en la temperatura entre una temperatura correspondiente a la del pico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que tiene la mayor altura y una temperatura correspondiente al pico del análisis de cristalización por fraccionamiento (CRYSTAF) que tiene la mayor altura, con valores numéricos para ΔT y ΔH que tienen la siguiente relación:
15

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta e incluyendo } 130 \text{ J/g,}$$

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH mayor que 130 J/g, determinándose el pico de CRYSTAF cuando al menos el cinco (5) por ciento en peso del interpolímero tiene un pico de CRYSTAF identificable o, si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, siendo la temperatura del pico de CRYSTAF nominalmente de 30°C ; o

20 (c) se caracteriza por una recuperación elástica (Re), en porcentaje a una deformación del 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad (d), en g/cc, en el que los valores numéricos de Re y d satisfacen una relación de Re que es $>1481-1629(d)$ cuando el interpolímero está sustancialmente libre de una fase reticulada; o

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando fraccionamiento por elución con subida de la temperatura (TREF), caracterizado por que la fracción tiene un contenido molar de comonomero de al menos un 5 por ciento mayor que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonomero o comonomeros y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido molar de comonomero (basado en todo el interpolímero) dentro del 10 por ciento de el del OBC; o
25

30 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C , ($G'(25^\circ\text{C})$), y un módulo de almacenamiento a 100°C , ($G'(100^\circ\text{C})$), en el que una relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ está dentro de un intervalo de 1:1 a 9:1.

El interpolímero de etileno/ α -olefina u OBC también puede:

35 (a) tener una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una DPM mayor que aproximadamente 1,3; o

(b) tener un índice de bloque promedio mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una DPM mayor que aproximadamente 1,3.

Las determinaciones CRYSTAF usan una unidad CRYSTAF 200 disponible en el mercado de PolymerChar, Valencia, España, con muestras de ensayo que se disuelven en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 hora (h) y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. El intervalo de temperaturas de muestreo es de 95 a 30°C con una velocidad de enfriamiento de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de polímero en solución. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza mientras disminuye la temperatura. Una derivada analítica del perfil acumulado refleja la existencia de una distribución de ramificación de cadena corta del polímero. La temperatura del pico de CRYSTAF y el área se identifican mediante el módulo de análisis de pico en el Software CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de hallazgo del pico de CRYSTAF identifica una temperatura pico como un máximo en la dW/dT y el área entre las inflexiones positivas más grandes a cada lado del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son con un límite de temperatura de 70°C y con parámetros de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo del límite de temperatura de 0,3.
40
45

50 Las composiciones de la presente invención comprenden opcionalmente un material diluyente; como el material diluyente constituye un componente opcional, no es necesario que esté presente y, como tal, un límite inferior adecuado para el material diluyente es de 0 por ciento en peso. Cuando está presente, un límite inferior preferido es del 1 por ciento en peso, más preferiblemente del 2 por ciento en peso, aún más preferiblemente del 3 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, del 4 por ciento en peso con un límite superior preferido del 20 por ciento en peso, más preferiblemente del 18 por ciento en peso, aún más preferiblemente del 15 por ciento en peso y todavía más preferiblemente del 10 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición.
55

Los materiales diluyentes adecuados incluyen aceites de hidrocarburo, aceites nafténicos, y polímeros u oligómeros derivados de un monómero que tiene insaturación olefínica y es compatible con al menos uno de isopreno y butadieno. Los materiales diluyentes ilustrativos incluyen los aceites SHELLFLEX™, CATENEX™ y ONDINA™ suministrados por Royal Dutch/Shell, aceites KAYDOL™ suministrados por Witco, aceites TUFFLO™ suministrados por Arco y aceites PRIMOL™ suministrados por Exxon/Mobil y HYDROBRITE™ suministrados por Crompton. Otros materiales diluyentes adecuados incluyen resinas adherentes líquidas compatibles tales como REGALREZ™ R-1018 suministradas por Eastman o resinas adherentes ESCOREZ™ suministradas por ExxonMobil. Las resinas de hidrocarburo ESCOREZ™ y REGALREZ™ son resinas termoplásticas inertes blanquecinas, de bajo peso molecular, parcial y totalmente hidrogenadas, derivados de materias primas petroquímicas. Otros materiales diluyentes adecuados incluyen polímeros líquidos con un Pm menor que aproximadamente 30.000 g/M, tal como polibuteno líquido, copolímeros líquidos de isopreno y copolímeros líquidos de estireno/isopreno, así como aceites vegetales, derivados de aceite vegetal, parafina y ceras microcristalinas. El material diluyente es preferiblemente aceite mineral blanco.

Aunque no es necesario, las composiciones de mezcla polimérica de la presente invención pueden incluir también uno o más aditivos convencionales para compuestos de caucho, adyuvantes de procesamiento tales como antioxidantes y anti-ozonantes, estabilizadores de luz ultravioleta y estabilizadores de calor.

Los antioxidantes ilustrativos incluyen tanto antioxidantes primarios, por ejemplo, un fenol con impedimentos, como antioxidantes secundarios, por ejemplo, derivados de fosfito, o mezclas de antioxidantes primarios, mezclas de antioxidantes secundarios o mezclas de ambos antioxidantes primarios y antioxidantes secundarios. Los ejemplos de antioxidantes disponibles en el mercado incluyen 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilanilino)-1,3,5-triazina (IRGANOX™ 565, Ciba-Geigy), tetraquis-etilen-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)metano (IRGANOX™ 1010, Ciba-Geigy) y tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (IRGAPHOS™ 168, Ciba-Geigy). Otros antioxidantes adecuados incluyen aquellos desarrollados para minimizar la degradación del segmento de butadieno, por ejemplo, 2[1-(2-hidroxi-3,5-di-terpentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentilfenilacrilato (SUMILIZER™ GS, Sumitomo) y pentaeritritiltetraquis(3-dodeciltiopropionato) (SUMILIZER™ T-PD, Sumitomo).

La composición de la mezcla polimérica de la presente invención puede incluir adicionalmente agentes de deslizamiento, tales como aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 4.476.180 (Wnuk), especialmente aquellos en la columna 4, líneas 39-47. Los agentes de deslizamiento convencionales, usados a menudo en la fabricación de una película polimérica, incluyen aquellos derivados de una amida de un ácido graso de 12 a 22 átomos de carbono (C₁₂-C₂₂). Las cantidades típicas del agente de deslizamiento varían del 0,05 por ciento en peso al 5 por ciento en peso, preferiblemente no mayor del 3 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de mezcla polimérica total.

Como se usa en la presente memoria, "predominantemente" significa sustancialmente puro, por ejemplo, al menos un 95 por ciento en peso de homopolímero, más preferiblemente al menos un 97 por ciento en peso y aún más preferiblemente al menos un 99 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso del bloque.

La preparación de composiciones de mezcla polimérica formadoras de película de la presente invención no necesita emplear ningún aparato o proceso particular. Un aparato de mezcla convencional, tal como mezcladoras Banbury, molinos de dos rodillos y extrusoras, especialmente extrusoras de un solo tornillo y de doble tornillo, producen resultados satisfactorios. Si se desea, dos o más componentes de la composición de mezcla, pueden pre-mezclarse o pre-combinarse antes de su adición a un aparato de mezcla. Puede añadirse un material diluyente, cuando se usa, durante la producción del copolímero tetrabloque o mezclarse posteriormente después de tal producción o ambos. Si se añade durante la producción del copolímero tetrabloque, un ritmo de adición favorable sigue a la terminación de la polimerización y precede a la recuperación de copolímero tetrabloque y el procesamiento adicional, por ejemplo, granulación y producción en gránulos, gránulos porosos, grumos o una forma en polvo.

Las composiciones de la presente invención encuentran utilidad, entre otras aplicaciones de uso final, en la fabricación tanto de películas coladas como de películas sopladas, ya sea como películas autónomas o como una capa de una película con estructura multi-capa. Los expertos entienden fácilmente la preparación de tales películas y aparatos, por ejemplo, extrusoras y troqueles, usados para fabricar tales películas. Las películas, especialmente películas mono-capa o autónomas, tienen un equilibrio de propiedades físicas que favorece el uso en aplicaciones para higiene personal.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la presente invención. Todas las partes y porcentajes están basados en peso, a menos que se indique otra cosa. Todas las temperaturas son en °C. Los ejemplos (Ej) de la presente invención se designan mediante numeración arábiga y los Ejemplos Comparativos (Ej Comp) se designan mediante letras mayúsculas del alfabeto. A menos que se indique otra cosa en la presente memoria, "temperatura ambiente" y "temperatura de la sala" son nominalmente 25°C.

Técnicas de Preparación del Polímero BCP-1 a BCP-4

A. BCP-1 - Preparación de un copolímero tetrabloque SIBS elastomérico representativo de la presente invención.

Añadir 13,67 kilogramos (kg) de ciclohexano como un disolvente de hidrocarburo inerte a un reactor agitado de 18,5 litro (l) en atmósfera de nitrógeno gaseoso (N₂) y calentar los contenidos del reactor hasta una temperatura establecida de 73°C antes de añadir, en orden, 100,9 gramos (g) de una solución 0,24 molar (M) de sec-butillitio y 334 g de monómero de estireno. Permitir que el monómero de estireno se polimerice en la etapa uno durante un periodo de 35 minutos, durante el cual la temperatura de los contenidos del reactor cae a 59°C, antes de añadir 775,3 g de monómero de isopreno. Permitir que ocurra la polimerización del isopreno en la etapa dos durante un periodo de 29 minutos durante el cual los contenidos del reactor alcanzan una temperatura pico de 76°C antes de volver a caer a 59°C, una indicación de que la polimerización del monómero de isopreno se ha completado sustancialmente. Añadir 775,3 g de monómero de butadieno y permitir que polimerice en la etapa tres durante la cual los contenidos del reactor alcanzan una temperatura pico de 76°C antes de caer de nuevo a 59°C para mostrar que se ha completado sustancialmente la polimerización de butadieno. Añadir 334 g de monómero de estireno y permitir que polimerice en la etapa cuatro durante un periodo de 35 minutos antes de inactivar la polimerización adicional añadiendo 3,5 m. de isopropanol a los contenidos del reactor para producir un copolímero tetrabloque SIBS en bruto.

Neutralizar los contenidos del reactor añadiendo ácido fosfórico a una relación molar de 0,8 moles de ácido por mol de sec-butillitio. Retirar el polímero del reactor y añadir, a los contenidos del reactor neutralizados, un antioxidante fenólico (IRGANOX™ 565) en una cantidad de 1250 partes en peso por partes por millón en peso (ppm) de copolímero tetrabloque SIBS y un antioxidante de fosfito (TNPP) en una cantidad de 2000 ppm de copolímero tetrabloque SIBS, retirar después los contenidos del reactor y someterlos a desvolatilización en un horno de vacío que funciona a una temperatura establecida de 100°C durante al menos tres horas para producir un copolímero tetrabloque SIBS estabilizado y desvolatilizado.

El análisis SEC del copolímero tetrabloque SIBS estabilizado y desvolatilizado revela un único pico principal con un peso molecular promedio en número (Mn) de 98.121 en una base de calibración de poliestireno y un pico de peso molecular promedio ponderal de 101.640 en una base de calibración de poliestireno. El copolímero tetrabloque SIBS tiene un contenido nominal de estireno del 29,9 por ciento en peso, basado en el peso total del tetrabloque, con una relación en peso de butadieno a isopreno de 50:50. El peso molecular del bloque de estireno se estima basándose en el porcentaje global de estireno y el peso molecular promedio ponderal corregido del polímero.

B. BCP-2 - Preparación de un copolímero tribloque SIB lineal.

Reproducir BCP-1 con varios cambios. En primer lugar, reducir la cantidad de ciclohexano a 13,6 kg, aumentar las cantidades de solución de sec-butillitio y monómero de estireno, respectivamente, a 195 g y 663,9 g y reducir el tiempo de polimerización en la etapa uno a 24 minutos. En segundo lugar, cambiar la cantidad de monómero de isopreno a 774,6 g y permitir que la polimerización continúe durante 23 minutos en la etapa dos y que los contenidos del reactor alcancen una temperatura de 69°C antes de añadir 774,6 g de monómero de butadieno a los contenidos del reactor para iniciar la etapa tres, que da como resultado una temperatura pico de 84,2°C. Omitir la etapa cuatro, produciendo de esta manera un copolímero tribloque SIB en bruto.

El análisis SEC muestra un único pico principal con un Mn de 50,745 y un pico máximo de peso molecular promedio ponderal de 51.840. El copolímero tribloque SIB tiene un contenido nominal de estireno del 28,2 por ciento en peso, basado en el peso total del tribloque, con una relación en peso de butadieno a isopreno de 50:50. El peso molecular del bloque de estireno se estima basándose en el porcentaje global de estireno y el peso molecular promedio ponderal corregido del polímero.

C. BCP-3 - Preparación de un copolímero tribloque S(I/B)S lineal con un bloque I/B aleatorio.

Reproducir BCP-1 con varios cambios. En primer lugar, reducir la cantidad de ciclohexano a 13,54 kg y cambiar las cantidades de sec-butillitio y monómero de estireno, respectivamente, a 101,3 g y 336,1 g para la etapa uno de la polimerización, que dura 22 minutos en lugar de 35 minutos como en BCP-1, de manera que la temperatura en la etapa uno alcanza 69°C. Añadir 1532 g de una mezcla 50/50 en peso de isopreno y butadieno y permitir que polimerice en la etapa dos (una combinación eficaz de las etapas dos y tres en BCP-1) durante un periodo de 29 minutos, tiempo durante el cual los contenidos del reactor alcanzan una temperatura pico de 98,6°C. Añadir 336,1 g de monómero de estireno en una tercera etapa de la polimerización (equivalente eficazmente a la etapa cuatro en BCP-1) que dura 30 minutos en lugar de 35 minutos como en BCP-1 y produce un copolímero tribloque S(I/B)S en bruto.

Neutralizar y estabilizar el copolímero en bruto como en BCP-1, pero reducir el antioxidante fenólico a 1000 ppm y aumentar el antioxidante de fosfito a 5000 ppm.

El análisis SEC muestra un único pico principal con un Mn de 94.004 y un pico máximo de peso molecular promedio ponderal de 96.377. El análisis SEC muestra también que el polímero es un copolímero tribloque S-(I/B)-S elastomérico que tiene un contenido nominal de estireno del 30,8 por ciento en peso, basado en el peso total del tribloque, con una relación en peso de butadieno a isopreno de 50:50. El peso molecular del bloque de estireno se estima basándose en el porcentaje global de estireno y el peso molecular promedio ponderal corregido del polímero.

D. BCP-4 - Preparación de un copolímero dibloque S-(I/B) lineal con un bloque I/B aleatorio

5 Reproducir BCP-3 con varios cambios para proporcionar dos etapas de polimerización. En primer lugar, reducir la adición de ciclohexano a 13,6 kg como en BCP-2, aumentar la adición de solución de sec-butillitio a 189,9 g, aumentar la adición de monómero de estireno a 670,9 g y permitir que la polimerización transcurra durante 58 minutos. En segundo lugar, a una temperatura de los contenidos del reactor de 69°C, añadir 1543 g de la mezcla 50/50 en peso de isopreno y butadieno y permitir que la polimerización transcurra a través de una temperatura pico de 80,6°C y producir un copolímero dibloque S-(I/B) en bruto.

10 El análisis SEC muestra un único pico principal con un Mn de 49.917 y un pico máximo de peso molecular promedio ponderal de 50.660. El copolímero dibloque S-(I/B) tiene un contenido nominal de estireno del 29,2 por ciento en peso, basado en el peso total del tribloque, con una relación en peso de butadieno a isopreno de 50:50. El peso molecular del bloque de estireno se estima basándose en el porcentaje global de estireno y el peso molecular promedio ponderal corregido del polímero.

Preparación de Copolímero Tetrabloque Adicional

15 Reproducir BCP-1 pero cambiar las proporciones relativas de estireno, isopreno y butadieno para preparar ocho copolímeros tetrabloque SIBS, nominalmente SIBS-1 a SIBS-8, que tienen pesos moleculares promedio ponderal corregidos, pesos moleculares del bloque terminal de estireno y porcentajes en peso de estireno en el copolímero tetrabloque SIBS y porcentajes en peso relativos de I a B en una parte del bloque medio no estirénico del copolímero tetrabloque SIBS, todos como se muestra en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Identificación del Copolímero Tetrabloque	Peso Molecular Promedio Ponderal Corregido (Pm) (g/M)	Bloque terminal de estireno, Pm	Porcentaje en peso de Estireno	Porcentaje en peso de Isopreno	Porcentaje en peso de Butadieno
SIBS-1	101.920	10.190	20,0	29	71
SIBS-2	107.153	11.689	21,4	35	65
SIBS-3	106.818	12.763	23,5	35	65
SIBS-4	107.341	14.288	26,1	35	65
SIBS-5	104.240	14.620	28,1	35	65
SIBS-6	78.920	11.548	29,4	31	69
SIBS-7	96.000	10.944	22,8	50	50
SIBS-8	102.119	11.130	21,8	35	65

20 La Tabla 2 a continuación enumera un número de materiales que pueden usarse junto con un copolímero tetrabloque estirénico para preparar una composición de mezcla polimérica formadora de película de la presente invención.

Denominación del Ingrediente	Descripción del Producto
PS	Homopolímero de poliestireno (PS 3900, Nova Chemicals)
LDPE	Polietileno de baja densidad (LDPE 6411, The Dow Chemical Company)
MO-200	Aceite mineral blanco parafínico (MO-200, Witco)
MO-325	Aceite mineral blanco parafínico (PRIMOL™ 325, Exxon/Mobil)
AO	2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilanilino)-1,3,5-triazina (IRGANOX™ 565, Ciba-Geigy)
h(SIS)	Copolímero Tribloque de Estireno-Isopreno-Estireno (un copolímero tribloque SIS de desarrollo con un contenido de estireno del 86 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero, y un peso molecular promedio ponderal de 96.000 gramos por mol, Dexco Polymers LP)

SIS-1	copolímero tribloque SIS (VECTOR™ 4211, un copolímero tribloque SIS lineal con un contenido de estireno del 30 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero, y un peso molecular promedio ponderal de 96.000 gramos por mol, Dexco Polymers LP)
SBS-1	copolímero tribloque SBS (VECTOR™ 8508, un copolímero tribloque SBS lineal con un contenido de estireno del 29 por ciento en peso, basado en el peso de copolímero, y un peso molecular promedio ponderal de 73.000 gramos por mol, Dexco Polymers LP)

MÉTODOS DE ENSAYO

A. Resistencia a tracción y alargamiento a fallo

5 Poner una alícuota de 50 gramos (g) del polímero o compuesto polimérico sobre un molino de dos rodillos calentado. El procesamiento en el molino de dos rodillos funde el polímero o compuesto polimérico en una lámina o capa fundida que tiene una dirección de mecanizado (DM) normal a los ejes de los rodillos y una dirección transversal (DT) paralela a la orientación de los ejes de los rodillos. Mantener la identificación de las direcciones DM y DT a través del moldeo por compresión y el ensayo (por ejemplo, la DM de la capa es la misma que la DM de la placa de ensayo). Usar una prensa hidráulica PHI que funciona a una temperatura establecida de 200°C y convertir 7,5 g de la lámina o capa fundida en placas de ensayo (aproximadamente 65 mm de anchura x 115 mm de longitud x 0,94 mm de espesor). Usando un troquel de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) D1822 Tipo I con lengüetas de 1,28 centímetros (cm), cortar muestras de ensayo de las placas moldeadas de manera que la orientación longitudinal de las muestras sea paralela a la DT de la placa. Determinar las propiedades de tensión de tracción-deformación de las muestras de ensayo de acuerdo con el método ASTM D412-87 y presentar los resultados como la media de tres muestras.

"Resistencia a tracción", denominada también "tensión de tracción", en megapascales (MPa), representa una relación de F a A , donde F es igual a una fuerza observada a un alargamiento especificado de una muestra de ensayo y A es igual al área de la sección transversal de una muestra de ensayo antes del alargamiento.

20 "Porcentaje de alargamiento" o "%E" es igual a $100(L-LO)/LO$ donde L es igual a la distancia observada en centímetros (cm) entre puntos de referencia en una muestra de ensayo estirada o alargada y LO es igual a la distancia en cm entre los puntos de referencia de una muestra de ensayo antes del estirado o alargamiento.

25 "Fuerza de descarga", conocida también como "fuerza en la descarga", en MPa, es igual a un cociente de F' dividido por A , donde F' es una fuerza observada a un alargamiento especificado durante el retorno de una muestra de ensayo estirada o alargada hasta un estado relajado (0 por ciento de alargamiento) durante un primer ciclo de ensayo de histéresis y A es como se ha definido anteriormente.

B. Ensayo de dureza

30 Determinar la dureza Shore A en durómetros de acuerdo con ASTM D 2240 usando un sistema de dureza en durómetro modelo 716A disponible en Shore Instruments. Usando una prensa hidráulica PHI que funciona a una temperatura establecida de 200°C, convertir 14 g de la lámina o capa fundida preparada en el Método de Ensayo A (analizado anteriormente) en placas de ensayo circulares (aproximadamente 75 mm de diámetro y 3,175 mm de espesor). Apilar dos placas de muestra moldeadas por compresión de 3,175 mm de espesor antes ensayar el espesor.

C. Índice de fusión

35 Determinar el índice de fusión (MFR) de la composición o el polímero según ASTM D-1238, a 200°C con un peso de 5 kg usando un troquel convencional con un orificio de 2,0955 mm de diámetro (anteriormente conocida como Condición "G").

D. Ensayo de histéresis o relajación de tensión

Medir las propiedades de histéresis a temperatura ambiente (nominalmente 23° C.) usando muestras de ensayo preparadas como en el Método de Ensayo A anterior y un protocolo de ensayo como sigue:

- 40 (1) calibrar un tensómetro INSTRON™ Modelo 1122 de acuerdo con las instrucciones del fabricante;
- (2) ajustar la longitud de calibrado del instrumento a 1" (2,54 cm) y poner la muestra de ensayo en el instrumento de acuerdo con las instrucciones del fabricante
- (3) ajustar la velocidad de cruceta del instrumento a una velocidad constante de 10 pulgadas por minuto (0,254 metros por minuto);
- 45 (4) pre-deformar la muestra de ensayo a un alargamiento del 500 por ciento, después devolver (sin tiempo

ES 2 452 323 T3

de mantenimiento o tiempo transcurrido al alargamiento del 500 por ciento) la muestra al alargamiento del 0 por ciento y registrar la fuerza pico medida al alargamiento del 500 por ciento;

(5) dejar reposar la muestra durante 120 segundos;

5 (6) volver a sujetar la muestra de ensayo pre-deformada para retirar cualquier holgura en la muestra de ensayo y mantener una longitud del calibre de 1" (2,54 cm);

(7) iniciar el ensayo de histéresis y recoger los datos como sigue:

- 10 a) estirar la muestra de ensayo a un alargamiento del 200 por ciento a una velocidad de 10 pulgadas por minuto (0,254 por minuto) y registrar tanto la tensión como la fuerza pico al alargamiento del 200 por ciento;
- 15 b) mantener la muestra de ensayo estirada en la posición de alargamiento del 200 por ciento durante 30 segundos, registrar la tensión después de mantenerlo 30 segundos y calcular un valor para la relajación al alargamiento del 200 por ciento como un porcentaje de la pérdida de tensión entre 7a) y 7b); y
- 15 c) devolver la muestra de ensayo estirada al alargamiento del 0 por ciento a una velocidad de 10 pulgadas por minuto (0,254 metros por minuto), determinando y registrando la tensión de descarga a un alargamiento del 30 por ciento durante el retorno al alargamiento del 0 por ciento.

Cada resultado presentado o registrado representa un promedio de los resultados de tres muestras de ensayo.

Ej 1 y Ej A Comp

20 Convertir 50 g de polímero (BCP-1 para el Ej 1 y BCP-3 para el Ej A Comp) en una lámina fundida que tiene un espesor de aproximadamente cinco (5) mm procesando el polímero sobre un molino de dos rodillos pre-calentado, a escala de laboratorio, Lab Tech Engineering, tipo LRM-S-110-3E, que funcionaba con una temperatura de rodillo de 155°C, durante un periodo de aproximadamente 90 segundos. Retirar la lámina fundida del molino de dos rodillos, observando ambas DM y DT de la lámina fundida, distribuir uniformemente de 7 a 7,5 g de la lámina fundida entre 25 una lámina de vidrio revestida con politetrafluoroetileno (PTFE) y una placa de refuerzo metálica, dispuestas ambas en un placa de retención de 75 mm de anchura por 115 mm de altura por 0,94 mm de espesor de una prensa de moldeo pre-calentada (a 200°C) (PHI Modelo SB234C-X-MS-X24) y convertir la lámina fundida en una placa o lámina moldeada que tiene un espesor de aproximadamente 0,94 mm usando un protocolo de moldeo. El protocolo de moldeo es como sigue: pre-calentar 3,0 minutos a presión cero; aplicar presión (10.000 kilogramo (kg) de fuerza del empujador) durante un periodo de 0,5 minutos; aumentar la presión a 20.000 kg de fuerza del empujador y 30 mantener esa presión durante un periodo de 3,0 minutos; mantener los 20.000 kg de fuerza del empujador aplicando presión durante un periodo adicional de 4,5 minutos para enfriar la placa moldeada a una temperatura adecuada para manipular la placa usando enfriamiento con agua a temperatura ambiente (nominalmente 23°C); retirar la placa moldeada enfriada de la prensa de moldeo y almacenar la placa durante un periodo de al menos 24 horas a 23°C, 35 antes de cortar con troquel las muestras de ensayo de la placa usando un troquel I ASTM-D 1822 para el ensayo de tracción e histéresis. Las muestras de ensayo tienen una longitud de calibrado inicial de 25,4 mm.

Someter tres muestras de ensayo para cada uno de Ej 1 y Ej A Comp al ensayo de tracción DM y tres muestras de ensayo adicionales para cada uno de Ej 1 y Ej A Comp al ensayo de histéresis DT, y resumir los resultados del ensayo (un promedio de los resultados del ensayo para tres muestras de ensayo) en la Tabla 3 a continuación.

Ej 2 y Ej B Comp

40 Reproducir el Ej 1, pero cambiar el polímero por cada uno del Ej 2 y Ej B Comp. El Ej 2 es una mezcla de 85 por ciento en peso de BCP-1 y 15 por ciento en peso de BCP-2, estando basado cada porcentaje en peso en el peso de la mezcla. El Ej B Comp es una mezcla de 85 por ciento en peso de BCP-3 y 15 por ciento en peso de BCP-4, estando basado cada porcentaje en peso en el peso de la mezcla. La Tabla 3 a continuación resume los resultados del ensayo.

Ej C Comp

45 Reproducir el Ej 1 con cambios. Poner 5 g de PS (Tabla 2), 42,5 g de BCP-3, 2,5 g de MO-325 (Tabla 2) y 0,5 litros de tolueno en un frasco de 0,9472 litros, después sellar el frasco y ponerlo sobre un agitador durante un periodo de 24 horas para permitir que los componentes poliméricos pasen a la solución. Poner la solución en un horno de desvolatilización para retirar el tolueno y recuperar una mezcla polimérica. Procesar 45 g de la mezcla polimérica 50 como en el Ej 1 y registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 3 a continuación.

Ej D Comp

Reproducir el Ej C Comp con cambios en la mezcla polimérica para reducir la cantidad de BCP-3 a 36,125 g y añadir 6,375 g de BCP-4. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 3 a continuación.

Ej 3

Reproducir el Ej C Comp, pero sustituir BCP-1 por BCP-3. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

Ej 4

- 5 Reproducir el Ej D Comp, pero sustituir BCP-1 por BCP-3 y BCP-2 por BCP-4. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

Ej 5

- 10 Reproducir el Ej 3, pero sustituir 5 g de LDPE (Tabla 2) por 5 g de PS. Puesto que LDPE no es soluble en tolueno, añadir el LDPE a la solución polimérica agitada justo antes de poner la solución en el horno de desvolatilización. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

Ej E Comp

Reproducir el Ej D Comp, pero sustituir 5,0 g de LDPE (Tabla 2) por 5,0 g de PS. Añadir el LDPE a la solución polimérica agitada justo antes de poner la solución en el horno de desvolatilización. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

- 15 Ej 6

Reproducir el Ej C Comp, pero sustituir 42,5 g de BCP-1 por el BCP-3 y 2,5 g de LDPE por 2,5 g de PS. Añadir el LDPE como se describe en el Ej G Comp. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

Ej F Comp

- 20 Reproducir el Ej C Comp, pero sustituir 2,5 g de LDPE por 2,5 g de PS. Añadir el LDPE como se describe en el Ej E Comp. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 4 a continuación.

Ej 7-12

Reproducir el Ej 1 pero sustituir SEBS-1 a SIBS-6 (Tabla 1) por BCP-1, respectivamente, en Ej 7-12. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 5 a continuación.

- 25 Ej G Comp

Reproducir el Ej 1 pero sustituir 15,5 g de SIS-1 (Tabla 2) y 34,5 g de SBS-1 (Tabla 2) por BCP-1. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 6 a continuación.

Ej 13

- 30 Reproducir el Ej 1, pero sustituir SIBS-7 por BCP-1. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 6 a continuación.

Ej 14

Reproducir el Ej 3, pero sustituir SIBS-8 por BCP-1 y MO-200 (Tabla 2) por MO-325. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 6 a continuación.

Ej 15 (no es parte de la invención)

- 35 Reproducir el Ej 14, pero sustituir cinco (5) g de h(SIS) (Tabla 2) por 5 g de PS. Registrar los resultados promedio del ensayo en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 3

ID Ej/Ej Comp	Nº	1	A	2	B	C	D
BCP-1	% en peso	100		85			
BCP-3	% en peso		100		85	85	72,25
BCP-2	% en peso			15			
BCP-4	% en peso				15		12,75

ES 2 452 323 T3

PS	% en peso					10	10
MO-325	% en peso					5	5
<i>Total, % en peso</i>		<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Contenido de estireno del polímero o polímeros de bloques	% en peso.	29,9	30,8	29,7	30,6	30,8	30,6
Índice de fusión,	dg/min.	51	56	84	86	82	125
Dureza	Shore A	61,4	59	58,1	55,8	57,9	54,7

Ensayo de tracción (DM)							
Resistencia a tracción final	MPa	4,21	5,70	8,83	4,92	4,31	2,99
Módulo al 300%	MPa	3,80	4,35	2,94	2,96	3,96	2,32
Módulo al 150%	MPa	2,74	3,48	2,09	2,08	2,94	1,63
Alargamiento	%	1025	825	975	831	519	631

Ensayo de histéresis (DT)							
Fuerza pico a un alargamiento del 500%	MPa	4,43	4,44	3,30	3,70	4,39	2,81
Fuerza pico a un alargamiento del 200%	MPa	1,54	1,31	1,23	1,04	1,10	0,89
Relajación a un alargamiento del 200%	porcentaje	6,9	9,0	7,5	10,7	11,1	11,5
Descarga a un alargamiento del 30%	MPa	0,38	0,22	0,28	0,14	0,15	0,12

Relación de carga al 200% a descarga al 30%	Relación	4,1	5,9	4,4	7,1	7,2*	7,3
---	----------	-----	-----	-----	-----	------	-----

*La muestra de ensayo se rompió prematuramente debido a un bajo alargamiento

Tabla 4

ID Ej/Ej Comp	Nº	3	4	5	E	6	F
BCP-1	% en peso	85	72,25	85		85	
BCP-3	% en peso				72,25		72,25
BCP-2	% en peso		12,75				
BCP-4	% en peso				12,75		12,75
PS	% en peso	10	10			5	5
LDPE	% en peso			10	10	5	5
MO-325	% en peso	5	5	5	5	5	5
<i>Total, % en peso</i>		<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Contenido de estireno del polímero o polímeros de bloques	% en peso.	29,9	29,7	29,9	30,6	30,8	30,6
Índice de fusión, g/ 10 min.	dg/min.	75	114	61	101	67	112
Dureza Shore A	Shore A	59,7	55,3	60,0	55,3	59,9	54,4

Ensayo de tracción (DM)							
Resistencia a tracción final	MPa	7,49	5,41	6,37	3,34	6,59	3,02
Módulo al 300%	MPa	3,07	2,48	3,79	2,97	3,41	2,50
Módulo al 150%	MPa	1,97	1,59	2,74	2,35	2,36	1,79
Alargamiento	%	825	800	819	538	806	650

Ensayo de histéresis (DT)							
Fuerza pico a un alargamiento del 500%	MPa	4,27	3,39	4,16	2,59	4,32	2,63
Fuerza pico a un alargamiento del 200%	MPa	1,43	1,12	1,32	1,73	1,40	0,90
Relajación a un alargamiento del 200%	porcentaje	8,5	9,6	8,6	11,6	8,5	10,7
Descarga a un alargamiento del 30%	MPa	0,32	0,21	0,26	0,11	0,28	0,13

Relación de carga al 200% a descarga al 30%	Relación	4,4	5,4	5,0	7,4	4,9	7,0
---	----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 5

Ejemplo	Nº	7	8	9	10	11	12
Tipo		SIBS-1	SIBS-2	SIBS-3	SIBS-4	SIBS-5	SIBS-6
Contenido de estireno	% en peso	20,0	21,4	23,5	26,1	28,1	29,4
Índice de fusión	dg/min.	5,4	3,4	2,2	1,6	1,5	11,6
Dureza	Shore A	58,3	56,9	61,1	64,9	67,4	62,8

Ensayo de tracción (DT)							
Resistencia a tracción final	MPa	21,55	20,44	27,93	29,33	30,24	31,70
Módulo al 300%	MPa	2,39	2,45	2,81	3,11	3,08	3,85
Módulo al 150%	MPa	1,75	1,81	1,99	2,19	2,20	2,65
Alargamiento	%	1144	1244	842	831	831	925

Ensayo de histéresis (DT)							
Fuerza pico a un alargamiento del 500%	MPa	3,50	3,74	4,57	4,97	6,35	6,21
Fuerza pico a un alargamiento del 200%	MPa	1,58	1,44	1,65	1,70	1,82	1,83
Relajación a un alargamiento del 200%	%	4,9	5,4	4,2	3,8	4,6	6,1
Descarga a un alargamiento del 30%	MPa	0,39	0,33	0,51	0,58	0,56	0,50

Relación de carga al 200% a descarga al 30%	Relación	4,1	4,4	3,2	2,9	3,3	3,6
---	----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 6

Ej/Comp Ej ID	Nº	G	13	14	15
SIS-1	% en peso	31			
SBS-1	% en peso	69			
SIBS-7	% en peso		100		
SIBS-8	% en peso			85	85
PS	% en peso			10	
h(SIS)	% en peso				10
MO-200	% en peso			5	5
Contenido de estireno del polímero o polímeros de bloques	% en peso	29,3	22,8	21,8	21,8
Índice de fusión	dg/min.	14,9	5,4	8,3	7,3
Dureza	Shore A	61,9	58,1	47,6	50,7

Ensayo de tracción*					
Resistencia a tracción final	MPa	30,52	17,41	12,43	12,39
Módulo al 300%	MPa	3,74	3,20	2,17	2,23
Módulo al 150%	MPa	2,60	2,20	1,43	1,49
Alargamiento	%	1113	1206	1013	1094

Ensayo de histéresis*					
Fuerza pico a un alargamiento del 500%	MPa	5,79	4,15	3,35	3,44
Fuerza pico a un alargamiento del 200%	MPa	1,72	1,49	1,38	1,43
Relajación a un alargamiento del 200%	%	7,2	4,9	5,3	5,2
Descarga a un alargamiento del 30%	MPa	0,39	0,383	0,31	0,33

Relación de carga al 200% a descarga al 30%	Relación	4,4	3,9	4,4	4,3
---	----------	-----	-----	-----	-----

*ensayado en la dirección transversal

Los datos presentados en la Tabla 3 anterior sostienen varias observaciones. En primer lugar, una comparación del Ej 1 y Ej A Comp muestra que los copolímeros tetrabloque de la presente invención (Ej 1), en los que I y B existen como bloques sustancialmente distintos, proporcionan un rendimiento de histéresis mejorado (por ejemplo, una menor relación de carga a un alargamiento del 200 por ciento a descarga a un alargamiento del 30 por ciento) respecto a los copolímeros tribloque (Ej A Comp) en los que I y B existen como componentes de un bloque aleatorio (S-(I/B)-S). La dilución de un copolímero tetrabloque representativo de la presente invención con hasta el 15 por ciento en peso de un tribloque lineal (S-I-B) como en el Ej 2 proporciona alguna disminución en el rendimiento de histéresis, como se pone de manifiesto por un aumento en la relación de carga a un alargamiento del 200 por ciento a descarga a un alargamiento del 30 por ciento de 4,1 a 4,4, aún da un mejor rendimiento de histéresis que el Ej A Comp. La dilución de los copolímeros tribloque que tienen un bloque I/B aleatorio con un dibloque S(I/B) aleatorio, reduce adicionalmente el rendimiento de histéresis como se muestra en el Ej B Comp frente al Ej A Comp, y el Ej D Comp (que también incluye PS y aceite MO-325) frente al Ej B Comp. La Tabla 4 contiene datos adicionales que

sostienen un rendimiento de histéresis mejorado de los copolímeros tetrabloque de la presente invención respecto a los copolímeros tribloque con un bloque I/B aleatorio. Véase, por ejemplo, Ej 3 frente al Ej C Comp y el Ej 4 frente al Ej F Comp.

- 5 Los datos en las Tablas 5 y 6 muestran que se puede variar el contenido de estireno en los copolímeros tetrabloque de la presente invención para conseguir un abanico de índices de fusión, valores de dureza Shore A, propiedades del ensayo de tracción mientras se mantiene, o incluso se mejora el rendimiento de histéresis respecto al Ej 1. Los expertos reconocen que el rendimiento de histéresis mejora cuando disminuye la relación de carga a un alargamiento del 200 por ciento a descarga a un alargamiento del 30 por ciento. Una comparación del Ej 12 con el Ej
- 10 G Comp, que tiene contenidos de estireno similares (29,3 por ciento en peso para el Ej G Comp frente al 29,2 por ciento en peso para el Ej 12) muestra que un único copolímero tetrabloque S-I-B-S de la presente invención tiene un mejor rendimiento de histéresis que una mezcla de un copolímero de bloques SIS con un copolímero de bloques SBS.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla polimérica, comprendiendo la composición los componentes:

5 a) del 55 por ciento en peso al 92 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un copolímero tetrabloque estirénico, teniendo el copolímero tetrabloque (1) una estructura molecular representada como S-I-B-S, en la que cada S es independientemente un bloque de polímero predominantemente de estireno y tiene un peso molecular aparente dentro de un intervalo de 10.000 a 15.000, I es un bloque de polímero predominantemente de isopreno y B es un bloque de polímero predominantemente de butadieno, estando presentes I y B en una relación en peso de I:B que cae dentro de un intervalo de 75:25 a 15:85, (2) un contenido de estireno polimerizado dentro de un intervalo del 15 por ciento en peso al 32 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero tetrabloque, y (3) un peso molecular aparente dentro de un intervalo de 85.000 a 160.000;

b) del 8 por ciento en peso al 45 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de una resina termoplástica que difiere del componente (a) y que es al menos una resina seleccionada entre homopolímero de poliestireno y una resina polimérica de olefina; y, opcionalmente,

15 c) de 0 por ciento en peso al 20 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un material diluyente; y las cantidades de a), b) y c), cuando se toman juntas, hacen un total del 100 por ciento en peso.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la resina termoplástica es una resina polimérica de olefina que se selecciona entre polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

20 3. La composición de la reivindicación 2, en la que la resina polimérica de olefina es un polímero basado en etileno seleccionado entre polietileno de baja densidad de alta presión, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultra-baja, copolímeros de etileno/alfa-olefina en los que la alfa-olefina contiene de tres a veinte átomos de carbono e interpolímeros de etileno/alfa-olefina.

4. La composición de la reivindicación 2, en la que la resina polimérica de olefina es un polímero basado en propileno seleccionado entre homopolímero de polipropileno, copolímeros de propileno/alfa-olefina en los que la alfa-olefina contiene dos o de cuatro a ocho átomos de carbono.

25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el diluyente se selecciona entre aceites de hidrocarburo, aceites nafténicos, y polímeros u oligómeros derivados de un monómero que tiene una insaturación olefínica compatible con al menos uno de isopreno y butadieno.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que el aceite de hidrocarburo es aceite mineral blanco.

30 7. La composición de la reivindicación 5, en la que el diluyente está presente en una cantidad del 1 por ciento en peso al 18 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero tetrabloque estirénico está presente en una cantidad dentro de un intervalo del 65 por ciento en peso al 92 por ciento en peso, basado en el peso de la composición y la resina termoplástica b) está presente en una cantidad dentro de un intervalo del 8 por ciento en peso al 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

35 9. La composición de la reivindicación 1, en la que el material diluyente c) está presente en una cantidad dentro del intervalo de mayor que 0 por ciento en peso al 15 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

10. Una película polimérica que comprende al menos una capa preparada a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

40 11. La película polimérica de la reivindicación 10, en la que la capa tiene una relación de ensayo de histéresis transversal de fuerza pico al 200 por ciento de alargamiento a descarga al 30 por ciento de alargamiento que es menor que la de una capa preparada a partir de una composición del mismo tipo y cantidad de resina termoplástica y diluyente, pero con un copolímero de bloques estirénicos que tiene los mismos contenidos de estireno, isopreno y butadieno, estando presentes el isopreno y el butadieno como un bloque de polímero sustancialmente aleatorio.

45 12. La película polimérica de la reivindicación 10, en la que la relación de ensayo de histéresis transversal es menor que o igual a 5 para una composición de la capa que comprende un 85 por ciento en peso de tetrabloque que tiene un contenido de estireno de aproximadamente el 30 por ciento en peso, un contenido de isopreno de aproximadamente el 35 por ciento en peso y un contenido de butadieno de aproximadamente el 35 por ciento en peso, estando basado cada porcentaje de tetrabloque en el peso del tetrabloque, un 10 por ciento en peso de poliestireno y un 5 por ciento en peso de aceite mineral blanco como el diluyente, estando basados los porcentajes en peso de tetrabloque, polietileno de baja densidad y aceite mineral en el peso de la composición.

50