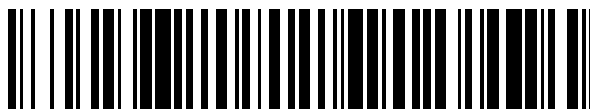


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 291**

51 Int. Cl.:

**C08F 287/00** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 8/46** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

**C09J 151/00** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2003** **E 03785533 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 1565503**

54 Título: **Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados**

30 Prioridad:

**26.11.2002 DE 10254962**

**12.03.2003 DE 10311987**

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

**03.11.2014**

73 Titular/es:

**BYK KOMETRA GMBH (100.0%)**  
**Value Park Schkopau V42**  
**06258 Schkopau, DE**

72 Inventor/es:

**GERECKE, JOCHEN;**  
**HÄUSSLER, LUTZ y**  
**RAPTHEL, INNO**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 517 291 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 en bloque de estireno/olefina funcionalizados

5 [0001] La invención se refiere a copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa.

10 [0002] Copolímeros en bloque de estireno/butadieno (y/o isopreno) hidrogenados lineales y también copolímeros en bloque de estireno/dieno radiales hidrogenados con una fracción residual en ligamentos insaturados < 20 %, preferiblemente = 5 %, son utilizables no sin más para campos de aplicación numerosos, los cuales necesitan una adherencia aumentada de los copolímeros en bloque de estireno/olefina obtenidos mediante esta vía y deben poseer una tolerancia mejorada a materiales sintéticos termoplásticos polares.

15 [0003] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina son funcionalizados para su aplicación como adhesivo o medio adherente en láminas y en compuestos de láminas y como intermediario de tolerancia en diferentes mezclas y/o composites de polímeros por eso en una etapa del procedimiento suplementaria, en general mediante injerto de monómeros con grupos de carboxilos, como especialmente ácidos dicarbónicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o sus anhídridos, preferiblemente anhídrido de ácido maleico, o de compuestos de monómero con grupos de epóxido, como especialmente glicidil (meta)acrilato.

20 [0004] El acoplamiento de tales monómeros funcionales se realiza en un punto radical generado a través de aplicación de radical o radiación rica en energía en los bloques de eten-(eten)-propeno o de eten-buteno elastómeros de los copolímeros en bloque obtenidos mediante hidrogenación selectiva de los segmentos de butadieno y/o isopreno.

25 En este caso son adoptadas, bajo consideración de los componentes de reacción específicos, diferentes tecnologías de polimerización por injerto.

30 [0005] Así el monómero funcional en un expulsor sobre una estructura principal de copolímero en bloque es injertado en la fusión, preferiblemente copolímeros en tres bloques de estireno/eten-buteno/estireno (SEBS) o estireno/eten-propeno/estireno (SEPS) y estireno/eten-eten-propeno/estireno (SEEPS) así como correspondientes copolímeros en cuatro bloques de la estructura SEPSEP o SEBSEB, en general bajo aplicación de un compuesto peróxido orgánico como formador de radicales con un tiempo de valor medio relevante para una temperatura de reacción entre 150 y 250 °C (EP 0173380 A1, EP 0 085 115 B1, EP 0 216 347 B1, EP 0 262 691 B1, EP 0 371 001 B1, EP 0 322 977 B1; US 5.066.726).

35 [0006] La temperatura de reacción elegida para el injerto de fusión depende de la viscosidad de fusión de los copolímeros en bloque de olefina/estireno utilizados.

40 Así copolímeros lineales en tres bloques SEBS y SEPS o SEEPS con masas de mol de peso medio  $M_w > 50.000$  g/mol en general son solo funcionalizables bajo aceptación de un grado más alto de la degradación de peso en mol y los copolímeros en bloque con  $M_w > 150.000$  g/mol lo son sólo mediante el aditivo de un acelerador de fluido bajo aplicación de temperaturas de reacción muy altas en general hasta por encima de 300 °C (EP 0261748 A2).

45 Con estas altas temperaturas surgen apariciones de disgregación fuertes en presencia de peróxidos. Por otra parte se substraen los monómeros a causa de su alta volatilidad de la reacción de injerto, lo que es un fondo esencial para la baja eficiencia de injerto.

[0007] La reivindicación de copolímeros en bloque funcionalizados con  $M_w > 70.000$  g/mol resulta de la necesidad de mejorar la capacidad de carga mecánica y térmica de los compuestos de elastómero termoplásticos (TPE) fabricados, particularmente para conseguir restos de formación de presión y un comportamiento Fogging mejorado.

50 No obstante, los copolímeros en bloque necesitan dichas temperaturas de fusión altas, que causan su degradación con el injerto en la fusión.

Además, a causa de las temperaturas de reacción altas hay que observar vapores de monómeros tóxicos liberados y fenómenos de corrosión considerables de subproductos de reacción volátiles (de bajo peso molecular y oligómeros) en el expulsor de reacción.

55 [0008] Junto al injerto de fusión (extrusión reactiva) se conoce el injerto de solución de los copolímeros en bloque a temperaturas más bajas (US 4.692.357, US 4.883.834, EP 0173380 A1).

Esta tecnología de injerto es muy costosa a causa de la aplicación de mayores cantidades de disolventes, especialmente a causa de la separación necesaria del producto de reacción después del injerto ocurrido y a causa de la separación de los disolventes y la limpieza de producto.

60 [0009] Si la funcionalización es realizada, particularmente la maleinización, sin aditivo iniciador, las moléculas de monómero se acoplan, mediante la así llamada reacción ENE (de adición), a los ligamentos dobles que quedan en los bloques olefínicos después de la hidrogenación selectiva de los bloques de dieno (US 4,427,828, EP 0 173 380 A1).

65 [0010] Como alternativa a la modificación de los copolímeros en bloque de estireno/olefina en su estado de fusión o

de solución se conoce la funcionalización efectuada con temperaturas de hasta máximo 100 °C de estructuras principales vertebrales de copolímero en bloque particulares fijas.

Bajo esta tecnología denominada funcionalización de fases sólidas se puede entender la inserción de moléculas de monómero, que tienen el grupo carboxilo o anhídrido, epoxídico o también otros grupos funcionales, en el polímero de estructura principal presente en un estado en polvo, granulado, grumoso, escamoso, granular o seco-fluido (EP 0642538 B1, DE 4342605 A1).

[0011] La ventaja de la modificación de los polímeros de estructura principal (también denominados sustratos de injerto) en su estado seco-fluido a temperaturas de manera notable por debajo de su punto de fusión o de reblandecimiento se encuentra frente a la modificación de fusión efectuada a temperaturas esencialmente más altas en la prevención o fuerte retroceso de la aparición de gases tóxicos de monómeros y subproductos de reacción volátiles así como en el tratamiento más cuidadoso y, con él, en la minimización de degradación de los sustratos de injerto empleados.

[0012] La desventaja de la funcionalización de fases sólidas conocida y efectuada a temperaturas de reacción entre 40 y 100 °C, preferiblemente entre 50 y 90 °C, consiste, a pesar del empleo de concentraciones de iniciador altas, en las bajas velocidades de reacción y en la formación de productos de injerto heterogéneos (EP 0 642 538 B1, DE 43 42 605 A1).

[0013] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina altos en moléculas y, con ello, mecánicamente y térmicamente más resistentes son modificables en cuanto al injerto con un aditivo de aceite alto > 20 % de masa, en general 60-150 partes de masa de aceite parafínico y/o nafténico sobre 100 partes de masa de copolímeros en bloque, en el mismo campo de temperatura de reacción entre 50 y 90 °C con volumen de ventas justificable (DE 195 02 206 A1, EP 0 805 827 B1).

La fracción alta de aceite, no obstante, ha resultado un punto débil para la fabricación de compuestos TPE exigentes, particularmente para la aplicación en el sector automóvil y para otros productos domésticos y técnicos de primera calidad.

[0014] El perfil característico de los copolímeros en bloque de olefina/estireno modificables obtenidos mediante injerto conocido de fases sólidas no es suficiente para las altas exigencias en relación a la resistencia técnica y a la capacidad de carga mecánica, lo que generalmente se debe a la gestión del proceso en el campo de temperatura por debajo de 100 °C y de la formulación adoptada para ello, que incluye también pesos moleculares muy bajos del copolímero en bloque o partes de aceite muy altas.

[0015] Excepto la funcionalización de injerto de fases sólidas citada arriba de copolímeros en (multi)bloque de estireno/olefina, particularmente su carboxilación, a temperaturas de reacción por debajo de 100°C sin aditivo de aceite o en presencia de una fracción mayor de aceite diluyente (WO93/24537 A1, EP 0805827 B1) se conoce también la modificación de injerto polifásica de copolímeros en bloque de olefina/estireno por encima de 100°C en la fase sólida, según lo cual se coinjertan en una 1ª fase acrilato de n-butilo (BA) o una mezcla de monómero que contiene BA y en una 2ª fase sucesiva anhídrido de ácido maleico (MSA) o una mezcla de monómeros que contiene MSA sobre, en general, un copolímero en bloque (mezcla) que contiene una cantidad grande de aceite parafínico y/o nafténico (DE 10213909 A1).

La desventaja de los copolímeros en bloque con fracción de BA injertada consiste en su difícil aplicación (ventana de procesamiento estrecha) particularmente a causa de su adhesividad y viscosidad de fusión alta, y su aplicación fuertemente restringida debido a ello.

DE 19745700, EP0703279, y WO9516718 revelan copolímeros en bloque de olefina/estireno funcionalizados en masas de conformación.

[0016] >

[0017] La tarea de la presente invención consistía en el desarrollo de copolímeros en bloque de olefina/estireno funcionalizados con grados de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa, que no muestran las desventajas descritas de los copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionales conocidos, particularmente su capacidad de carga delimitada térmica y mecánica y con ello permiten una aplicación ampliada como adhesivo, agente de acoplamiento, intermediario de tolerancia y de arresto, así como en el desarrollo de un procedimiento para su fabricación.

[0018] Objeto de la presente invención son los copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa, disponible a través de un método, donde

- 70 hasta 99,7 % de masa de un copolímero en bloque de estireno/olefina particular con un índice de flujo de fusión MFR (230 °C/2,16 KG) de 200 g/10 min hasta MFR (300 °C/2,16 KG) de < 0,2 g/10 min (según ISO 1133) así como un diámetro de partículas medio entre 0,01 y 8 mm (sustrato de injerto) bajo mantenimiento de su estado fluido-sólido mediante

- 0,3 hasta 20 % de masa de un monómero funcional, seleccionado de una serie de monómeros funcionales

posibles, incluyendo ácidos fumáricos de ácidos dicarbónicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y su anhídrido, anhídrido de ácido itacónico y glicil acrilato epóxido  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mezclas del monómero funcional con un comonómero inclusive, y bajo aplicación de

- 5 - una concentración relacionada con la estructura principal de copolímero en bloque entre 0,01 y 1 % de masa de un formador de radicales peróxido orgánico, que posee un tiempo de valor medio entre 2 y 150 min en el campo de temperatura entre 230 y 70 °C, donde el formador de radicales que contiene grupos de peróxidos es elegido entre perbenzoato de tert.-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano, 2,5 dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano-(3) y peróxido de di- tert.-butilo,

10 es modificado desde el punto de vista del injerto a temperaturas de reacción por encima de 100 °C, que están entre 100 y 200 °C.

- 15 [0019] Como substratos de injerto muy modificantes se pueden colocar copolímeros en multibloque de estireno/olefina lineales o radiales, preferiblemente copolímeros en tres y cuatro bloques de estireno/olefina lineales con una parte total de estireno entre 5 y 85 % de masa, con respecto a la masa total de copolímero en bloque, en consistencia capaz de fluir en seco, preferiblemente en forma en polvo, flocada, grumosa, granulada, granular u otra forma particular.

- 20 [0020] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina se obtienen mediante método conocido a través de hidrogenación selectiva de copolímeros en bloque lineales y radiales, los cuales se obtienen a partir de segmentos de hidrocarburo monovinil aromáticos, preferiblemente de bloques (S) construidos con estireno y/o estirenos sustituidos (alquilados y/o halogenados), y segmentos de dieno conjugados, preferiblemente bloques construidos de butadieno-(1,3) y/o metilbutadieno-(1,3) (isopreno) (B y/o I), donde los bloques diferentes (S, B y/o I) pueden estar  
25 separados el uno del otro de manera aguda o presentar pasos "embadurnados" (secciones ajustadas), con grados olefínicos de insaturación de restos < 20%, preferiblemente  $\leq 5$  %.

- [0021] Polímeros de estructura principal particularmente adecuados son los copolímeros en tres bloques de estireno/butadieno/estireno lineales a través de hidrogenación selectiva (SBS simétrico o SBS' asimétrico, donde S y S' representan bloques de estireno con masas molares de secuencia diferentes) con una fracción de estireno total en los bloques finales (S, S') contenida en el copolímero en bloque entre 5 y 85 % de masa, preferiblemente entre 10 y 70 % de masa, así como un contenido de grupo de vinilo incluido en el bloque intermedio de butadieno entre 10 y 80 %, preferiblemente entre 25 y 65 %, copolímeros en tres bloques de estireno/eten-buteno/estireno fabricados (SEBS, SEBS') así como los copolímeros en tres bloques de estireno/eten-propeno/estireno-(SEPS, SEPS') o de  
35 estireno/eten-eten-propeno/estireno (SEEPS, SEEPS') fabricados a partir de copolímeros en tres bloques de estireno/isopreno/estireno (SIS o SIS') o de estireno/butadieno-isopreno/estireno (SBIS o SBIS' .

- [0022] También los copolímeros en cuatro bloques correspondientes respectivamente con un bloque externo olefínico suplementario EB o EP o EEP (SEBSEB, SEPSEP o SEEPSEEP), donde los bloques de estireno y/o olefina pueden  
40 poseer masas molares de secuencia iguales o diferentes, son aplicables como polímeros de estructura principal según la invención.

- [0023] Los copolímeros en multibloque de estireno/olefina utilizables según la invención pintan encima de una zona de viscosidad de fusión conforme a un MFR (230 °C/2,16 KG) de 200 g/10 min hasta MFR (300 °C/2,16 KG) de < 0,2 g/10 min (según ISO 1133), cuyos pesos moleculares  $M_w$  se deben clasificar en general entre 20.000 y 500.000 g/mol, preferiblemente  $M_w$  entre 40.000 y 300.000 g/mol.

- [0024] Las estructuras principales de copolímero en bloque son utilizables también en forma de composiciones de 80-100 % de masa, preferiblemente 90-99,9 % de masa, de copolímero en bloque de estireno/olefina y 20-0,0 % de masa, preferiblemente 10-0,05 % de masa, de un disolvente orgánico y/o de un aceite que contiene fracciones completamente o en su mayoría parafínicas y/o nafténicas.

Junto a la aplicación práctica de medios de disolución usuales aromáticos o (ciclo)alifáticos se prefiere sobre todo un aditivo de aceite menor, que, a diferencia de concentraciones de aceite altas según el injerto de fase sólida conocido (EP 0 805 827 B1), no cambia la estructura de la estructura principal de copolímero en bloque y con ello su  
55 comportamiento de fundición.

Pequeñas fracciones de aceite o de disolventes sirven de dispersión iniciadora mejor y eventualmente de monómero sobre el sustrato de injerto y además como adjuvante para el tratamiento posterior previsto del producto injerto, particularmente como intermediario de tolerancia en la fabricación de compuestos especiales.

- 60 [0025] Los monómeros funcionales (FM) pueden emplearse también como mezcla con un comonómero (CM) de la serie de los compuestos no polares o  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que presentan una hidrofilia inferior de manera notable frente al FM utilizado según compuestos de 100-20 % de masa de FM y 0-80 % de masa de CM, preferiblemente 90-30 % de masa de FM y 10-70 % de masa de CM.

- 65 [0026] Como comonómeros son usados compuestos especialmente monovinil aromáticos, preferiblemente estireno

y/o  $\alpha$ -metilestireno, y/o aquil ester  $C_1$  hasta  $C_{12}$  del ácido metacrílico o acrílico, como especialmente etilacrilato (EA) y/o acrilato de n-butilo (BA) y/o metilmetacrilato (MMA).  
Estireno es el comonomero preferido.

5 [0027] Para una serie de casos de aplicación, fracciones de "(co)injerto" mediante aplicación mezclas de FM-CM, particularmente fracciones de MSA/estireno o AS/estireno y GMA/estireno, han demostrado ser ventajosas para el control de propiedades especiales de producto de injerto.

10 [0028] La reacción de injerto iniciada radicalmente es realizada, especialmente para alcanzar un grado de funcionalización más alto y un injerto uniforme, en presencia de un formador de radicales orgánico que contiene grupos de peróxidos con una temperatura de valor medio después de una hora (medido como solución de 0,2-molares en benceno) entre 70 y 200 °C.

15 [0029] Para ello se selecciona peróxido de dibenzoilo (DBPO) con  $T_{HW/1h}$  de 92 °C, perbenzoato tert.-butilo (TBPB) con  $T_{HW/1h}$  de 125 °C, peróxido de dicumilo (DCP) con  $T_{HW/1h}$  de 135 °C, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano (DHBP) con  $T_{HW/1h}$  de 138 °C, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano-(3) (DYBP) con  $T_{HW/1h}$  de 149 °C y peróxido de di-tert.-butilo (TBP) con  $T_{HW/1h}$  de 149 °C, que son utilizados en una concentración referida a la estructura principal de copolímero en bloque entre 0,01 y 1 % de masa.

20 [0030] Para las temperaturas de reacción según la invención por encima de 100 °C son especialmente ventajosos DBPO, TBPB, DCP, DHBP, DYBP y TBP en una concentración referida a la estructura principal de copolímero en bloque entre 0,01 y 1 % de masa.  
Dichas concentraciones de iniciador bajas no son conocidas para el hasta ahora habitual proceso de injerto de fases sólidas.

25 [0031] Es conveniente utilizar mezclas de polimerización de 0,3 hasta 20 % de masa de FM, preferiblemente 0,5 hasta 10 % de masa de FM, incluyendo mezclas FM/CM con hasta máximo 80 % de masa de fracción de CM, y formador de radicales según condiciones de masa a partir de monómero(s) colocado(s) (FM + CM) y formador de radicales entre 200 y 0,2, preferiblemente entre 50 y 1.

30 [0032] Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa, caracterizado por el hecho de, que

35 A) en la fase de dispersión  
- 70 hasta 99,7 % de masa de un copolímero en bloque de estireno/olefina particular con un índice de flujo de fusión MFR (230 °C/2,16 kg) de 200 g/10 min hasta MFR (300 °C/2,16 kg) de < 0,2 g/10 min (según ISO 1133) así como un diámetro de partículas medio ( $d_T$ ) entre 0,01 y 8 mm solo o eventualmente junto a

40 - una concentración instalada en la estructura principal de copolímero en bloque entre 0,01 y 1 % de masa de un formador de radicales peroxídico orgánico como se define en la reivindicación 1, el cual posee un tiempo de valor medio entre 2 y 150 min en el campo de temperatura entre 230 y 70 °C, a una temperatura de dispersión ( $T_D$ ) se presenta en el área entre 10 y 50 °C y a continuación

45 - de agregan 0,3 hasta 20 % de masa de un monómero funcional (FM) de la serie de los ácidos dicarbónicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y/o su anhídridos o el epóxido glicidil acrilato  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, eventualmente en forma de sus mezclas con hasta máximo 80 % de comonomeros (CM), con respecto a la masa total de monómeros (FM + CM), de la serie de los compuestos monovinil aromáticos y/o el alquil éster  $C_1$  hasta el  $C_{12}$  del ácido (met)acrílico, y la mezcla de reacción bajo dispersión simultánea es inertizada mediante enjuague de nitrógeno y luego

50 B) en la fase de calentamiento  
la mezcla de la temperatura de dispersión  $T_D$  se calienta sobre la temperatura de reacción final  $T_R$  entre 100 y 200 °C bajo el mantenimiento de la consistencia fluida sólida de la mezcla de reacción y a continuación

55 C) en la fase de reacción  
bajo mantenimiento de la temperatura de reacción final  $T_R$  ( $\pm 10$  °C) entre 100 y 200 °C, la reacción de injerto es conducida hacia la mezcla de reacción fluida sólida hasta el volumen de ventas final  
60 y luego

D) en la fase de desorción  
bajo descenso de temperatura mediante conducción de nitrógeno y eventualmente bajo disminución de la presión en el vaso de reacción a una temperatura de desorción  $T_{Des}$  entre la temperatura de reacción  $T_R$  y 80 °C, la fracción de monómero no traspuesta expulsada de la mezcla de reacción y eventualmente el iniciador residual presente es desactivado y a continuación

después del descenso de temperatura sobre una temperatura final por debajo de 80 °C se toma el copolímero en bloque de estireno/olefina funcionalizado seco del vaso de reacción.

[0033] Las etapas de procedimiento individuales A) hasta D) de tiempos asignables se seleccionan dentro de áreas amplias.

Los siguientes han resultado espacios de tiempo especialmente ventajosos para el método según la invención:

- para la fase de dispersión A) un tiempo de dispersión  $t_D$  entre 5 y 60 min,
- para la fase de calentamiento B) un tiempo de calentamiento  $t_A$  entre 5 y 120 min,
- para la fase de reacción C) un tiempo de reacción  $t_R$  entre 5 y 90 min así como
- para la fase de desorción D) un tiempo de desorción  $t_{Des}$  de 5 hasta 120 min.

[0034] La fase de calentamiento B), en la que, en dependencia del surtido de radical, particularmente del tipo y concentración de iniciador, comienza la reacción de injerto y la cual es conducida a un volumen de ventas determinado, puede ser diversamente configurada.

Desde el punto de vista tecnológico se prefiere un calentamiento continuo en una etapa única (sin parada intermedia) en el tiempo  $t_A$  directamente sobre  $T_R$  o en dos etapas (con parada intermedia), según lo cual se calienta en un primer intervalo de tiempo  $t_A^* < t_A$  hasta el logro de una temperatura de reacción provisoria  $T_R^* < T_R$ , con la que se desarrolla la reacción a través de un lapso de tiempo  $t_R$ , y a continuación en un período  $t_A - (t_A^* + t_R^*)$  de  $T_R^*$  sobre la temperatura de reacción final  $T_R$ .

[0035] La funcionalización del copolímero en bloque según la invención puede ocurrir sin aditivo de un formador de radicales, donde los ligamentos dobles en el bloque intermedio olefínico pueden prestar una contribución al "enlace" de grupos de ácido succínico anhídrido.

[0036] La aplicación concreta del formador de radicales peroxídico, es decir, la elección en relación a su estructura química, tiempo de valor medio y su concentración constituyente se rige por el grado de funcionalización realizable.

Además se realiza el alineamiento preciso con las condiciones de reacción respectivamente actuales, particularmente  $T_R$  y  $t_R$ , tipo y concentración de FM y CM así como la forma de la adición de los componentes de reacción (estilo de conducción batch o semibatch).

[0037] La fabricación de la mezcla de reacción, su dispersión e inertización según la fase A) y calentamiento sobre  $T_R$  según la fase B) así como la reacción de funcionalización continuada en la fase de reacción C), y en general incipiente en la fase B), es decir, la transformación de la mezcla de FM o de FM/CM a temperaturas de reacción ( $T_R$ ) entre 100 y 200 °C, preferiblemente entre 105 y 180 °C, se realizan convenientemente en el vaso de reacción, en el que la mezcla de reacción se mantiene en estado fluido-sólido.

[0038] Después de la funcionalización efectuada, a temperaturas de desorción  $T_{Des}$  preferiblemente entre  $T_R$  y 100 °C y tiempos de desorción  $t_{Des}$  preferiblemente entre 10 y 50 min de la fracción no traspuesta de monómero(s) de la mezcla de reacción, es echada mediante la conducción de nitrógeno y eventualmente es desactivado el iniciador residual todavía presente.

Simultáneamente se puede agregar durante o al final de la fase de desorción un antioxidante en las concentraciones habituales.

[0039] Esta temperatura basada en la presente invención dentro de la marcha de proceso total, particularmente a causa de la prevención de aumentos en la temperatura por encima de  $T_R$  para la fase de desorción consecutiva de la reacción de injerto, es ventajosa para el tratamiento cuidadoso del producto de reacción.

Una vez efectuada la desorción de monómero residual se enfría el producto de reacción habitualmente además sobre una temperatura por debajo de  $T_{Des}$ , hasta máximo sobre temperatura ambiente, y es tomado por el reactor.

[0040] De manera sorprendente ha resultado exitoso funcionalizar, mediante el método conforme a la invención, copolímeros en multibloque de estireno/olefina dentro de un ámbito de masa molar amplia, particularmente SEBS-lineales y SEPS o SEEPS lineales con  $M_w$  de aprox. 40.000 hasta aprox. 300.000 g/mol o viscosidades de fusión según índices de fusión MFR (230 °C/2,16 kg) de aprox. 50 g/10 min hasta MFR (320 °C/21,6 KG) de aprox. 1 g/10 min, que son modificables respecto al injerto solo en la zona de peso en mol inferior ( $M_w \leq 100,000$  g/mol) mediante extrusión reactiva con resultado satisfactorio.

La modificación de injerto de fases sólidas de copolímeros en multibloque difíciles de fundir con  $M_w > 100.000$  g/mol, particularmente con  $M_w > 150.000$  g/mol y muy especialmente con  $M_w > 200.000$  g/mol, era hasta ahora sólo posible cuando su viscosidad mediante una fracción de aceite más alta ( $\geq 20$  % de masa, en general  $> 50$  % de masa) previamente había sido reducida, por lo cual a causa del contenido en aceite alto de copolímeros en bloque funcionalizados resultantes, campos de aplicación importantes permanecen rechazados, particularmente en la zona automóvil.

[0041] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina modificados según la invención poseen una funcionalidad alta, a través de los cuales resultan altas resistencias de adhesión y de pelado con su aplicación en recubrimientos, laminados y láminas de adherencia.

Además, los compuestos de polímero, particularmente TPE, modificados con los productos de injerto según la invención se destacan por un nivel de característica mecánico mejorado, sobre todo a través de altas resistencias a golpe y a impacto, resistencias a la flexión y módulo de elasticidad en la protección de valores de alargamiento a la rotura altos, así como por una capacidad de carga térmica mejorada, reconocible en valores fogging más bajos y una molestia causada por un olor fuertemente delimitada.

Este alto nivel característico alto se basa una vez sobre la modificabilidad general de copolímeros en bloque de estireno/olefina con viscosidades de fusión diferentes según la zona MFR citada arriba, sobre su degradación no perceptible o perceptible solo en cantidades pequeñas a consecuencia de la reacción de funcionalización y por otra parte sobre una distribución muy uniforme de grupos funcionales (injertados) colgados en la cadena de estructura principal, así en la utilización de MSA o de mezclas de MSA/estireno específicas sobre todo grupos (BSA) de ácido succínico anhídrido o espaciador "BSA-estireno-Coinjertado" definido.

[0042] Además existe la ventaja del proceso según la invención frente a la funcionalización de fusión sobre todo en su alta rentabilidad.

Esto hay que atribuirlo al proceso de fases sólidas fácil de manejar en el alcance simultáneo de volumen de ventas alto de monómero (partes restantes de monómero muy pequeñas) así como en la prevención de un daño o disgregación de la estructura de copolímero en bloque, como son observados en parte por encima del punto de reblandecimiento o fusión de los copolímeros en bloque.

A este respecto es especialmente sorprendente que mediante concentraciones de iniciador muy pequeñas, que están en general de una hasta dos potencias de diez por debajo de las concentraciones para las conocidas fases sólidas y además por debajo de la mayoría de las tecnologías de injerto y de fusión, se obtienen con grados de funcionalización altos mediante copolímeros en bloque de estireno/olefina modificados de velocidades de reacción altas.

[0043] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados según la invención con grados de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa, preferiblemente entre 0,1 y 5 % de masa, son muy adecuados como material de recubrimiento autoadhesivo sobre superficies diferentes, como componente o capa separada en diferentes folios de varias capas termoplásticos, laminados y como intermediario de tolerancia en mezcla de polímeros y/o composites.

[0044] Los copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados según la invención, particularmente aquellos a base de SEBS y SE(E)PS lineales, y el método utilizado para su fabricación son explicados a través de los siguientes ejemplos.

En este caso para la caracterización de los sustratos de injerto de copolímero en bloque utilizados y de los productos de injerto funcionalizados obtenidos en vez de los valores MFR se indican los índices de fluidez del volumen (MVR) medidos directamente con un aparato de índice de fluidez de la compañía Göttfert (modelo MP-D), los cuales comprenden valores MFR multiplicados de las densidades de fusión vigentes (entre 0,5 y 0,8 g/cm<sup>3</sup>) para la temperatura utilizada (230- 320 °C).

#### Ejemplo 1

[0045] En un reactor 200 l calefactable vertical provisto con un dispositivo de agitación (relación longitud-diámetro: 1,5 a 1) se muestran 100 partes de masa de SEEPS como sustrato de injerto, caracterizado por un valor MVR (320/1,2 kg) de 4,2 g/10 min,  $d_T$  de 0,32 mm y una fracción de estireno de 30 % de masa (SEEPS-1), junto con 0,1 fracciones de masa 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano (DHBP) y 0,1 fracciones de masa de aceite blanco a una temperatura interna de reactor de 20 °C y se dispersan en atmósfera de nitrógeno a 80 min<sup>-1</sup> en total 30 min bajo aumento de la temperatura a 33 °C, donde simultáneamente mediante vacío se eliminan completamente las humedades restantes.

Luego se añaden 2,1 fracciones de masa MSA a 33 °C, se aumenta el número de revoluciones de agitador a 440 min<sup>-1</sup> y se inertiza la mezcla de reacción mediante enjuague de nitrógeno múltiple bajo aumento simultáneo de la temperatura dentro de 20 min sobre una temperatura de dispersión  $T_D$  de 55 °C.

Bajo atmósfera de nitrógeno y gran conmovión la temperatura de 60 °C se calienta con una velocidad de calentamiento de 2,9°C/min sobre una temperatura final de reacción  $T_R$  de 155 °C, según lo cual bajo mantenimiento constante de  $T_R$  y la conmovión de 360 hasta 320 min<sup>-1</sup> la reacción es conducida durante un período  $t_R$  de 60 min.

[0046] A continuación se añaden 0,2 % de masa de tris-(nonilfenol)-fosfito (TNPP) como antioxidante y la reacción es finalizada, mientras que tras la reducción de la velocidad de agitación a 80 min<sup>-1</sup> se expelen mediante conducción de nitrógeno a través de las masas de producto de reacción fluidas de MSA no traspuesto así como subproductos de reacción volátiles.

[0047] Tras un tiempo de desorción  $t_{Des}$  de 45 min se conduce el producto de reacción enfriado a una temperatura de 145 °C havia un mezclador frío, de donde esto después de otra refrigeración accede a los depósitos de reservas de los cuales se toman muestras para la estimación de reconocimiento sucesiva.

[0048] Se determina:

- Peso final del producto de reacción  
 - Contenido de ácido orgánico, calculado sobre el % de masa de MSA, mediante valoración por retroceso de la lejía de potasio no neutralizada a través de la fracción de ácido orgánico, mientras que una prueba de 2 g del peso final se trata seis horas con una mezcla de 100 ml de xileno y 20 ml 0,1 de lejía de potasio molar metalónica a 80°C y después de la adición de una gota se valora fenoltaleína mediante 0,1 de ácido clorhídrico molar:

- para el peso final (secado) el contenido de acidez carboxílico CS (calculado como fracción de masa MSA) y  
 - para el residuo obtenido en metanol en ebullición, es decir, la fracción de masa de MSA CS<sub>ex</sub> ligada químicamente ("inertada") a la estructura principal de copolímero en bloque, de los así llamados grado de maleinización o de funcionalización.

[0049] Además se ha determinado:

- la parte disuelta a temperatura ambiente del peso final (secado), un producto de reacción MSA peróxido de bajo peso molecular PMSA, y

- la fracción del extracto, determinada mediante metanol en ebullición, de producto de reacción peróxido MSA P(MSA)<sub>ex</sub> oligómero.

- valor MVR según ISO 1133 (320°C/21,6 KG peso de apoyo)

[0050] Características para el SEBS maleinizado (ejemplo nº 1):

|                                            |                                                    |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Peso final                                 | 101,90 partes de masa (volumen de venta de 80,2 %) |
| Contenido de ácido carboxílico CS          | 1,64 % de masa                                     |
| Grado de funcionalización CS <sub>ex</sub> | 1,42 % de masa                                     |
| Fracción PMSA                              | 0,02 % de masa                                     |
| Fracción de P(MSA) <sub>ex</sub>           | 0,08 % de masa                                     |
| MVR (320/21,6)                             | 166 cm <sup>3</sup> /10 min                        |

## Ejemplos 2 hasta 46

[0051] Según la gestión del proceso descrita en el ejemplo 1, bajo aplicación de una de las estructuras principales de copolímero en bloque sucesivamente pulverulentas se fabrican más copolímeros en bloque SEBS y SEEPS funcionalizados según la invención

|                                                            |                                                      |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| SEBS-1: Fracción de estireno=22 Ma-%; MVR (320°C/2,16 kg): | 128 cm <sup>3</sup> / 10 min                         |
| SEBS-2: Fracción de estireno=56 Ma-%; MVR <320°C/2,16 kg): | 4 cm <sup>3</sup> / 10 min                           |
| SEBS-3: Fracción de estireno=30 Ma-% MVR (230°C/5 kg):     | 5 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> = 55.000  |
| SEBS-4: Fracción de estireno=30 Ma-% MVR (320°C/1,2 kg):   | 4 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> = 72.000  |
| SEBS-5: Fracción de estireno=31 Ma-% MVR (320°C/21,6 kg):  | 13 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> =120.000 |
| SEBS-6: Fracción de estireno=32 Ma-% MVR (320°C/21,6 kg):  | 7 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> =175.000  |
| SEBS-7: Fracción de estireno=32 Ma-% MVR <320°C/2,16 kg):  | 5 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> >200.000  |
| SEEPS-1: Fracción de estireno=30 Ma-% MVR (320°C/1,2 kg):  | 4 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> = 75.000  |
| SEEPS-2: Fracción de estireno=30 Ma-% MVR (320°C/21,6 kg): | 3 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> =176.000  |
| SEEPS-3: Fracción de estireno=30 Ma-% MVR (320°C/5 kg):    | 1 cm <sup>3</sup> / 10 min; M <sub>w</sub> >200.000  |

con uno de los iniciadores sucesivamente citados, un monómero funcional, aparte de MSA también AS o GMA, y eventualmente un comonómero, aparte de estireno (S) también MMA y BA, en diferentes concentraciones o fracciones de monómero funcional (FM)/ comonómero (CM) de masa.

[0052] Mientras que la misma fase de dispersión/inertización como en el ejemplo 1 ha sido elegida (t<sub>D</sub> = (20 + 5) min; T<sub>D</sub> entre 50 y 60 °C), las condiciones de reacción y de calentamiento han sido variadas, la forma de la adición de los componentes de reacción inclusive (modelo único de todos los componentes de reacción o postdosificación de monómero).

[0053] Se llevan a cabo también ejemplos con dirección de reacción en dos etapas (Ejemplos nº 11, 22, 24, 29-35, 43, 44 y 46), caracterizados porque después de la dispersión/inertización primero en un tiempo t<sub>A</sub>\* sobre una primera temperatura de reacción T<sub>R</sub>\* de 94-97 °C, en la cual se lleva la reacción sobre un tiempo t<sub>R</sub>\* de 18-35 min, y tras un calentamiento aprox. de diez min sobre una temperatura final de reacción T<sub>R</sub> de 111-130 °C o 158-160 °C, en la cual la reacción se lleva totalmente sobre un tiempo de 20-32 min.

Las características de injerto citadas CS, CS<sub>ex</sub> y HP<sub>ex</sub> (P(MSA)<sub>ex</sub> especial o P(AS)<sub>ex</sub> o P(GMA)<sub>ex</sub> utilizando MSA o AS o GMA como FM) se indican en % de masa (Ma.-%), con respecto a productos de injerto respecto a 100 partes de masa, donde el análisis de ácido descrito en el ejemplo 1 para el análisis volumétrico MSA ha sido aplicado también en el uso de AS como FM (indicación en Ma.-% AS).

Las fracciones de GMA injertadas han sido determinadas por el balance de masa y análisis de oxígeno .



[0054] Los polímeros de estructura principal se agregan en algunos ejemplos junto a las cantidades de iniciador de 0,05 hasta 2 Ma.-%, con respecto a la masa de polímero de estructura principal de un aceite blanco con alto punto de ebullición (densidad = 0,865 g/cm<sup>3</sup>, viscosidad dinámica = 0,28 Pa·s, fracción de hidrocarburo parafínico/nafténico = 68/32 Ma.-%).

Se usan los siguientes iniciadores peroxídicos:

[0055] Peróxido de dilauroilo (DLPO), peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de dicumilo (DCUP); 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano (DHBP) y 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano-(3) (DYBP).

[0056] En la tabla 1 se exponen como parámetros del procedimiento:

- número de ejemplo y polímero de estructura principal (columna 1)
- tipo y concentración del formador de radicales en Ma.-% (columnas 2 y 3)
- concentración del FM (MSA, AS, GMA) en Ma.-% (columna 4) y
- concentración del SCM (S, MMA y BA) así como del aceite en Ma.-% (columna 5)
- tiempo de calentamiento ( $t_A$ ,  $t_A^*$ ): continuamente hasta la temperatura de reacción final  $T_R$  ( $t_A$ ) o hasta la temperatura de reacción intermedia  $T_R^*$  ( $t_A$ ) en min (columna 6)
- temperaturas de reacción ( $T_R^*$ ,  $T_R$ ) en °C (columna 7)
- tiempos de reacción ( $t_R^*$ ,  $t_R$ ) en min (columna 8)
- tiempo de desorción ( $t_{Des}$ ) en min (columna 9)

[0057] Para la comparación se indican en tabla 1, bajo aplicación de cantidades de aceite diferentes, a  $T_R < 100$  °C SEEPS fabricados funcionalizados (Cf.1A: 50 Ma.-% de aceite, Cf.5A: sin aceite; Cf.36A: 50 Ma.-% de aceite) así como cuatro SEBS modificados (Cf.7A: 50 Ma.-% de aceite, 12A: 80 Ma.-% de aceite, Cf.15A: sin aceite y Cf.29A: 50 Ma.-% de aceite; Cf.30A: aplicación de SEBS<sup>#</sup> con  $M_w = 53,000$ / MFR(200 °C/5 kg)=8 g/10 min).

[0058] Todas las cantidades para el iniciador, los monómeros (FM, CM) y el aceite blanco (aceite) indicadas en Ma.-% se refieren respectivamente a 100 cantidades de estructura principal de copolímero en bloque de estireno/olefina mostradas.

Tabla 1

| Nº de ejemplo estructura principal | Tipo de iniciador | Iniciador [Ma.-%] | FM [Ma.-%] | aceite blanco de CM [Ma.-%] | $t_A^*/t_A$ [min] | $T_R^*/T_R$ [°C] | $t_R^*/t_R$ [min] | $t_{Des}$ [min] |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|-----------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 1 SEEPS-1                          | DHBP              | 0,08              | 2,1 MSA    | 0,08 de aceite              | 45                | 160              | 60                | 45              |
| Cf.1A SEEPS-1                      | DBPO              | 1,4               | 2,5 MSA    | 2,5 S<br>50% de aceite      | 45                | 85               | 120               | 60              |
| 2 SEEPS-1                          | DHBP              | 0,07              | 2,1 MSA    | 0,07 de aceite              | 45                | 155              | 60                | 45              |
| 3 SEEPS-2                          | DHBP              | 0,08              | 2,1 MSA    | 0,08 de aceite              | 35                | 155              | 50                | 30              |
| 4 SEEPS-2                          | DHBP              | 0,05              | 2,1 MSA    | 0,05 de aceite              | 35                | 160              | 60                | 30              |
| 5 SEEPS-2                          | DBPO              | 0,7               | 2,0 MSA    | 1,33 S                      | 30                | 120              | 60                | 30              |
| Cf.5A SEEPS-2                      | DLPO              | 1,2               | 2,0 MSA    | -                           | 45                | 75               | 180               | 45              |
| 6 SEBS-1                           | DHBP              | 0,3               | 2,1 MSA    | 0,3 de aceite               | 25                | 146              | 60                | 45              |
| 7 SEBS-3                           | DHBP              | 0,4               | 2,1 MSA    | 0,4 de aceite               | 60                | 150              | 60                | 45              |
| Cf.7A SEBS-3                       | DBPO              | 2,0               | 5,0 AS     | 5,0 S<br>50% de aceite      | 50                | 85               | 150               | 30              |
| 8 SEBS-3                           | DLPO              | 1,3               | 2,1 MSA    | 0,1 de aceite               | 50                | 105              | 60                | 45              |
| 9 SEBS-2                           | DHBP              | 0,1               | 2,1 MSA    | 0,1 de aceite               | 45                | 160              | 60                | 45              |
| 10 SEBS-2                          | DHBP              | 0,3               | 2,1 MSA    | 0,3 de aceite               | 40                | 150              | 60                | 45              |
| 11 SEBS-3                          | DBPO              | 0,5               | 2,1 MSA    | 0,5% de aceite              | 20*               | 97*/115          | 18*/20            | 28              |
| semi-batch                         |                   | 0,1               | 1,5 MSA    |                             | 25                | 120              | 50                | 30              |
| 12 SEBS-4                          | DLPO              | 1,0               | 2,1 MSA    | 0,1% de aceite              | 35                | 105              | 60                | 45              |
| Cf.12A SEBS-4                      | DLPO              | 2,0               | 2,5 MSA    | 2,5 S<br>80% de aceite      | 60                | 80               | 120               | 60              |
| 13 SEBS-4                          | DHBP              | 0,4               | 2,1 MSA    | 0,4% de aceite              | 65                | 150              | 60                | 45              |
| 14 SEBS-5                          | DHBP              | 0,1               | 2,1 MSA    | 0,1% de aceite              | 65                | 152              | 60                | 30              |
| 15 SEBS-5                          | DHBP              | 0,1               | 2,1 MSA    | 0,3% de aceite              | 45                | 150              | 60                | 45              |
| Cf.15A SEBS-5                      | DBPO              | 1,5               | 2,1 MSA    | 0,5 S                       | 45                | 90               | 150               | 45              |
| 16 SEBS-6                          | DHBP              | 0,1               | 2,1 MSA    | 0,1% de aceite              | 55                | 160              | 60                | 45              |
| 17 SEBS-6                          | DHBP              | 0,3               | 2,1 MSA    | 0,3% de aceite              | 45                | 150              | 60                | 45              |
| 18 SEEPS-1                         | DHBP              | 0,1               | 2,1 MSA    | 0,1% de aceite              | 45                | 155              | 60                | 45              |
| 19 SEEPS-2                         | DYBP              | 0,2               | 2,1 MSA    | 5% de aceite                | 45                | 177              | 50                | 30              |
| 20 SEEPS-1                         | DCUP              | 0,7               | 4,8 AS     | 5,0 MMA                     | 40                | 140              | 60                | 45              |
| 21 SEEPS-2                         | DHBP              | 0,25              | 4,8 AS     | 2,4 S                       | 40                | 140              | 50                | 45              |

|                          |                      |            |                      | 2% de aceite                     |            |                    |                  |          |
|--------------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------------------|------------|--------------------|------------------|----------|
| 22 SEBS-1                | DCUP                 | 0,9        | 6,0 GMA              | 4,0 S                            | 20*        | 95*/130            | 30*/20           | 40       |
| 23 SEBS-4                | DBPO                 | 0,8        | 4,0 GMA              | 2,0 BA                           | 40         | 122                | 55               | 40       |
| 24 SEEPS-1               | DBPO                 | 0,8        | 3,6 AS               | 2,4 BA                           | 20*        | 96*/121            | 20*/30           | 40       |
| 25 SEBS-7                | DHBP                 | 0,15       | 2,1 MSA              | 0,15 aceite                      | 30         | 168                | 50               | 35       |
| 26 SEBS-7                | sin                  | 0,0        | 2,1 MSA              | -                                | 40         | 170                | 45               | 35       |
| 27 SEBS-7                | DHBP                 | 0,1        | 2,1 MSA              | 0,1 de aceite                    | 35         | 170                | 50               | 30       |
| 28 SEBS-7                | DHBP                 | 0,2        | 2,1 MSA              | 0,2 de aceite                    | 45         | 166                | 50               | 40       |
| 29 SEBS-7                | DBPO                 | 1,4        | 3,36 MSA             | 3,5 S                            | 30*        | 97*/111            | 30*/20           | 30       |
| Cf.29° SEBS-7            | DBPO (50% de aceite) | 1,4        | 3,36 MSA             | 3,5 S                            | 30         | 95                 | 90               | 60       |
| 30 SEBS-7                | DBPO                 | 0,8        | 1,92 MSA             | 2,05 S                           | 25*        | 97*/111            | 30*/20           | 35       |
| Cf.30A SEBS <sup>#</sup> | DLPO                 | 0,8        | 2,00 MSA             | -                                | 30         | 75                 | 120              | 90       |
| 31 SEBS-7                | DBPO                 | 2,0        | 1,92 MSA             | 2,05 S                           | 20*        | 97*/111            | 30*/25           | 30       |
| 32 SEBS-7                | DBPO                 | 0,8        | 4,80 MSA             | 5,00 S                           | 20*        | 95*/118            | 35*/22           | 35       |
| 33 SEBS-7                | DCUP                 | 2,0        | 4,80 MSA             | 5,00 S                           | 25*        | 97*/158            | 30*/25           | 30       |
| 34 SEBS-7                | DCUP                 | 1,4        | 3,36 MSA             | 3,50 S                           | 25*        | 96*/160            | 25*/32           | 35       |
| 35 SEBS-7 semi-batch     | DBPO                 | 1,0<br>1,0 | 3,10 MSA<br>2,00 MSA | 2,10 S<br>1,40 S<br>5% de aceite | 20*<br>20* | 94*/115<br>95*/121 | 18*/20<br>20*/25 | 28<br>30 |
| 36 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,05       | 2,1 MSA              | 0,1% de aceite                   | 45         | 165                | 60               | 45       |
| Cf.36A SEEPS 3           | DBPO (50% de aceite) | 2,0        | 4,80 AS              | 5,00 S<br>50% de aceite          |            | 95                 | 90               | 60       |
| 37 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,075      | 2,1 MSA              | 0,2% de aceite                   | 45         | 164                | 60               | 45       |
| 38 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,1        | 2,1 MSA              | 0,1% de aceite                   | 45         | 165                | 60               | 45       |
| 39 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,15       | 2,1 MSA              | 0,15% de aceite                  | 45         | 160                | 60               | 45       |
| 40 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,25       | 2,1 MSA              | 0,25% de aceite                  | 45         | 160                | 60               | 45       |
| 41 SEEPS-3               | DYBP                 | 0,2        | 1,92 MSA             | 5% de aceite                     | 45         | 175                | 55               | 35       |
| 42 SEBS-7                | DCUP                 | 0,8        | 4,80 AS              | 5,00 S                           | 40         | 138                | 50               | 50       |
| 43 SEEPS-3               | DHBP                 | 0,25       | 4,80 AS              | 1,20 S<br>2% de aceite           | 20*        | 95*/120            | 25*/25           | 35       |
| 44 SEBS-7                | DCUP                 | 1,4        | 6,0 GMA              | 2,0 MMA                          | 25*        | 95*/120            | 30*/20           | 30       |
| 45 SEBS-7                | DHBP                 | 1,2        | 4,0 GMA              | 1,2 BA                           | 40         | 121                | 55               | 35       |
| 46 SEEPS-3               | DBPO                 | 1,8        | 4,80 AS              | 1,2 BA<br>5% de aceite           | 20*        | 96*/117            | 25*/25           | 35       |

\*) Fase de calentamiento en dos etapas: después del tiempo de calentamiento  $t_A^*$  sobre una primera temperatura intermedia de reacción  $T_R^*$ , en la cual la primera reacción parcial se realiza sobre el tiempo  $t_R^*$ , luego dentro de  $t_A - (t_A^* + t_R^*) = 10$  min sobre  $T_R$ , en las cuales la segunda reacción parcial se realiza en el tiempo  $t_R$ .

[0059] En la tabla 2 se exponen las características importantes para la evaluación de los productos de reacción como modificadores en mezclas poliméricas y/o composites poliméricos y para la aplicación directa como material de recubrimiento o capa de medio adherente:

- 5 - MVR (320 °C/diversos pesos de apoyo) en cm/10 min (columna 2)
- fracción de monómero funcional traspuesta CS (columna 3) y fracción químicamente ligada ("injetada") MSA o AS o GMA en el residuo de extracción  $CS_{ex}$ , en Ma.-% (columna 4)
- 10 - a partir de compuestos de iniciador de monómero de bajo peso molecular de la fracción de "oligómero" existente extraída ( $PMSA_{ex}$  o  $PAS_{ex}$  o  $PGMA_{ex}$ ), en Ma.-% (columna 5) y
- calidad: dictamen visual de cuerpos de prueba rociados en relación a la calidad de la superficie y coloración (amarillez) así como lavorabilidad de composiciones de 37 piezas de masa funcionalizadas SEBS o SEEPS, 45 piezas de masa de aceite desplegado arriba y 18 piezas de masa de polipropilenos en 2 mm de placas de rociado con calificación cualitativa correspondiente (columna 6):
- 15 1 - muy bien, 2 - bien, 3 - satisfactorio, 4- mal, 5 - no procesable.

Tabla 2

| Nº de ejemplo de sustrato de injerto | MVR [cm <sup>3</sup> /10 min] (temporario °C/recubrimiento kg) | CS [Ma.-%] | CS <sub>ex</sub> [Ma.-%] | HP <sub>ex</sub> <sup>*</sup> [Ma.-%] | Calidad |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------|--------------------------|---------------------------------------|---------|
| 1 SEEPS-1                            | (320/21,6) 166                                                 | 1,42       | 1,64                     | 0,08                                  | 1       |
| Cf.1A SEEPS-1                        | (320/21,6) marcha a través de la tobera                        | 0,85       | 0,68                     | 0,21                                  | 4       |
| 2 SEEPS-1                            | (320/21,6) 45                                                  | 1,40       | 1,24                     | 0,06                                  | 1       |
| 3 SEEPS-2                            | (320/21,6) 7,4                                                 | 1,84       | 1,63                     | 0,09                                  | 1       |
| 4 SEEPS-2                            | (320/21,6) 4,0                                                 | 1,13       | 0,95                     | 0,07                                  | 2       |
| 5 SEEPS-2                            | (320/21,6) 16                                                  | 2,12       | 1,95                     | 0,16                                  | 2       |
| Cf.5A SEEPS-2                        | (320/21,6) marcha a través de la tobera                        | 0,76       | 0,65                     | 0,09                                  | 5       |
| 6 SEBS-1                             | (320/1,2) 23                                                   | 1,51       | 1,46                     | 0,10                                  | 1       |
| 7 SEBS-3                             | (320/21,6) 15                                                  | 1,96       | 1,78                     | 0,16                                  | 2       |
| Cf.7A SEBS-3                         | marcha a través de la tobera                                   | 1,85       | 1,06                     | 0,73                                  | 4       |
| 8 SEBS-3                             | (320/21,6) 16                                                  | 2,16       | 1,39                     | 0,43                                  | 1       |
| 9 SEBS-2                             | (320/2,16) 4,0                                                 | 0,63       | 0,55                     | 0,07                                  | 2       |
| 10 SEBS-2                            | (320/2,16) 8,5                                                 | 1,24       | 1,14                     | 0,12                                  | 2       |
| 11 SEBS-3 2 etapas                   | (320/2,16) 14                                                  | 2,57       | 2,26                     | 0,16                                  | 2       |
| 12 SEBS-4                            | (320/21,6) 2,3                                                 | 1,41       | 0,96                     | 0,30                                  | 2       |
| Cf. 12A SEBS-4                       | (320/2,16) marcha a través de la tobera                        | 0,81       | 0,40                     | 0,43                                  | 5       |
| 13 SEBS-4                            | (320/21,6) 3                                                   | 1,83       | 1,38                     | 0,18                                  | 1       |
| 14 SEBS-5                            | (320/21,6) 40                                                  | 0,67       | 0,61                     | 0,09                                  | 1       |
| 15 SEBS-5                            | (320/2,16) 26                                                  | 0,92       | 0,84                     | 0,07                                  | 2       |
| Cf.15A SEBS-5                        | marcha a través de la tobera                                   | 0,86       | 0,47                     | 0,35                                  | 4       |
| 16 SEBS-6                            | (320/2,16) 8,3                                                 | 0,45       | 0,40                     | 0,02                                  | 2       |
| 17 SEBS-6                            | (320/2,16) 7,7                                                 | 1,28       | 1,20                     | 0,11                                  | 1       |
| 18 SEEPS-1                           | (320/21,6) 19                                                  | 1,80       | 1,73                     | 0,04                                  | 2       |
| 19 SEEPS-2                           | (320/2,16) 21                                                  | 1,65       | 1,54                     | 0,07                                  | 2       |
| 20 SEEPS-1                           | (320/2,16) 35                                                  | 3,22       | 2,75                     | 0,35                                  | 1       |
| 21 SEEPS-2                           | (320/2,16) 5,5                                                 | 4,03       | 3,55                     | 0,33                                  | 2       |
| 22 SEBS-1                            | (320/2,16) 26                                                  | 3,81       | 3,43                     | 0,27                                  | 2       |
| 23 SEBS-4                            | (320/2,16) 17                                                  | 2,53       | 2,18                     | 0,21                                  | 2       |
| 24 SEEPS-1                           | (320/2,16) 2,6                                                 | 2,81       | 2,42                     | 0,23                                  | 2       |
| 25 SEBS-7                            | (320/5) 11                                                     | 1,26       | 1,13                     | 0,13                                  | 1       |
| 26 SEBS-7                            | (320/5) 3,7                                                    | 0,44       | 0,39                     | 0,04                                  | 1       |
| 27 SEBS-7                            | (320/5) 7,1                                                    | 1,05       | 1,01                     | 0,09                                  | 1       |
| 28 SEBS-7                            | (320/5) 7,4                                                    | 1,54       | 1,43                     | 0,16                                  | 2       |
| 29 SEBS-7                            | (320/5) 16                                                     | 2,12       | 1,95                     | 0,16                                  | 2       |
| Cf. 29A SEBS-7                       | marcha a través de la tobera                                   | 0,85       | 0,68                     | 0,21                                  | 4       |
| 30 SEBS-7                            | (320/5) 16                                                     | 1,75       | 1,63                     | 0,11                                  | 1       |
| Cf.30A SEBS#                         | (320/5) Marcha a través de la tobera                           | 0,76       | 0,65                     | 0,09                                  | 5       |
| 31 SEBS-7                            | (320/5) 12                                                     | 1,59       | 1,45                     | 0,16                                  | 2       |
| 32 SEBS-7                            | (320/5) 18                                                     | 3,03       | 2,39                     | 0,17                                  | 1       |
| 33 SEBS-7                            | (320/5) 9                                                      | 2,93       | 2,53                     | 0,20                                  | 2       |
| 34 SEBS-7                            | (320/5) 12                                                     | 2,39       | 1,97                     | 0,14                                  | 2       |
| 35 SEBS-7                            | (320/2,16) 14                                                  | 1,24       | 1,17                     | 0,16                                  | 1       |
| 2 etapas                             |                                                                | 2,57       | 2,26                     | 0,02                                  | 2       |
| 36 SEEPS-3                           | (320/21,6) 4,4                                                 | 0,63       | 0,56                     | 0,02                                  | 2       |
| Cf. 36A SEEPS-3                      | (320/21,6) marcha a través de la tobera                        | 0,91       | 0,65                     | 0,33                                  | 5       |
| 37 SEEPS-3                           | (320/21,6) 9,5                                                 | 1,47       | 1,11                     | 0,05                                  | 1       |
| 38 SEEPS-3                           | (320/21,6) 9,1                                                 | 1,75       | 1,67                     | 0,08                                  | 1       |
| 39 SEEPS-3                           | (320/21,6) 11                                                  | 1,84       | 1,66                     | 0,11                                  | 2       |
| 40 SEEPS-3                           | (320/21,6) 7,3                                                 | 1,64       | 1,52                     | 0,08                                  | 2       |
| 41 SEBS-7                            | (320/5) 21                                                     | 1,65       | 1,54                     | 0,07                                  | 2       |
| 42 SEBS-7                            | (320/5) 35                                                     | 3,52       | 2,85                     | 0,35                                  | 3       |
| 43 SEEPS-3                           | (320/21,6) 5,5                                                 | 4,03       | 3,55                     | 0,33                                  | 2       |
| 44 SEBS-7                            | (320/5) 26                                                     | 3,81       | 3,43                     | 0,27                                  | 2       |
| 45 SEBS-7                            | (320/5) 17                                                     | 3,23       | 2,83                     | 0,21                                  | 3       |

|                                                                                             |                |      |      |      |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|------|------|---|
| 46 SEEPS-3                                                                                  | (320/21,6) 2,6 | 3,61 | 3,22 | 0,23 | 2 |
| *) FM=MSA: P(MSA) <sub>ex</sub> ; FM=AS: P(AS) <sub>ex</sub> ; FM=GMA: P(GMA) <sub>ex</sub> |                |      |      |      |   |

- 5 [0060] Por elección del parámetro de proceso concreto (régimen tiempo/temperatura, concentraciones de iniciador/monómero funcional, fracción de comonómero y/o de aceite, proporción de masa de monómero / iniciador) son características de producto específicas ajustables, particularmente diversos grados de funcionalización con una fracción de “oligómero” en general descuidada HP<sub>ex</sub> (PMSA<sub>ex</sub>, PAS<sub>ex</sub>, PGMA<sub>ex</sub>) así como viscosidades necesarias para el tratamiento o para la aplicación previstos según los valores específicos MFR o MVR.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa, obtenibles a través de un método, en el que a temperaturas de reacción por encima de 100 ° C, que están entre 100 y 200° C, se modifican por injerto
  - 70 hasta 99,7 % de masa de un copolímero en bloque de estireno/olefina particular con un índice de flujo de fusión MFR (230 °C/2,16 kg) de 200 g/10 min hasta MFR (300 °C/2,16 kg) < 0,2 g/10 min (según ISO 1133) y con un diámetro de partículas medio entre 0,01 y 8 mm (sustrato de injerto) mientras mantiene su estado fluido-sólido mediante
  - 0,3 hasta 20 % de masa de un monómero funcional, seleccionado de una serie de monómeros funcionales posibles, incluyendo el ácido fumárico de ácido dicarbónico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y su anhídrido, anhídrido de ácido itacónico y epóxido glicidil acrilato  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, incluyendo mezclas del monómero funcional con un comonómero, y bajo aplicación de
  - una concentración entre 0,01 y 1 % de masa, basada en la estructura principal de copolímero en bloque, de un formador de radicales peroxídico orgánico, el cual posee un tiempo de valor medio entre 2 y 150 min en el campo de temperatura entre 230 y 70 °C, donde el formador de radicales que contiene grupos de peróxido es seleccionado entre perbenzoato de tert-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilo peróxido)hexino-(3) y peróxido de di-tert.-butilo,
2. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa según la reivindicación 1, **caracterizados por el hecho de que** los polímeros de estructura principal usados para la modificación comprenden copolímeros en multibloque de estireno/olefina lineales o radiales con grados de insaturación residual olefínica < 20 %, preferiblemente  $\leq$  5 %, y una fracción de estireno total contenida en los bloques finales de entre 5 y 85%, basados en la masa de copolímero en bloque, en forma de partículas fluida-seca.
3. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizados por el hecho de que** son utilizados como polímeros de estructura principal por modificar los copolímeros en tres bloques de estireno/eten-buteno/estireno (SEBS, SEBS') producidos mediante hidrogenación selectiva de copolímeros en tres bloques de estireno/butadieno/estireno lineales (SBS o SBS' asimétrico), donde S y S' son bloques de estireno con diferentes masas molares de las secuencias, con un contenido de estireno total presente en los bloques terminales (S, S') de entre 5 y 85 % de masa en el copolímero en bloque, preferiblemente entre 10 y 70 % de masa, y con un contenido de grupo de vinilo presente en el bloque intermedio de butadieno de entre 10 y 80 %, preferiblemente entre 25 y 65 %, y también los correspondientes copolímeros en tres bloques de estireno/eten-propeno/estireno (SEPS, SEPS') o copolímeros en tres bloques de estireno/eten-eten-propeno/estireno (SEEPS, SEEPS') producidos a partir de copolímeros en tres bloques de estireno/isopreno/estireno (SIS o SIS' asimétrico) o a partir de copolímeros en tres bloques de estireno/butadieno-isopreno/estireno (SBIS o SBIS' asimétrico), y los correspondientes copolímeros en cuatro bloques con, en cada caso, un bloque externo olefínico adicional EB o EP y, respectivamente, EEP (SEEBSEB, SEPSEP y, respectivamente, SEEPSEEP), donde los bloques de estireno y/o bloques de olefina pueden tener masas molares idénticas o diferentes de las secuencias, en forma de polvo, copos, migas, granos, gránulos o en cualquier otra forma fluida-seca.
4. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizados por el hecho de que** el polímero de estructura principal es utilizado en una composición de 80 hasta 100 % de masa de copolímero en bloque de estireno/olefina y 20 hasta 0 % de masa de disolventes orgánicos y/o de aceite mineral compuesto completamente o en su mayoría de fracciones parafínicas y/o nafténicas.
5. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa según una o más de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizados por el hecho de que** el monómero funcional (FM) se usa como mezcla con un comonómero (CM) de la serie de aromáticos de vinilo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y/o alquil esterres C<sub>1</sub> hasta C<sub>12</sub> de ácido acrílico o metacrílico en una composición de 100 hasta 20 % de masa de FM y 0 hasta 80 % de masa de CM.
6. Copolímeros en bloque de estireno/olefina funcionalizados con un grado de funcionalización entre 0,02 y 10 % de masa según una o más de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizados por el hecho de que** mezclas de monómero (FM)/comonómero (CM) funcionales son usadas en una proporción de 90 hasta 30 % de masa de FM y de 10 hasta 70 % de masa de CM.