

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 503**

51 Int. Cl.:

**C08F 293/00** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**C08F 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2009 E 09744423 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2489688**

54 Título: **Caucho hidrogenado con propiedades mejoradas a alta temperatura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.04.2015**

73 Titular/es:

**DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A. (100.0%)**  
**Pº Castellana 278-280**  
**28046 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**FRAGA TRILLO, LUISA Mª y**  
**ALONSO GUERRERO, ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 534 503 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

Caucho hidrogenado con propiedades mejoradas a alta temperatura

La presente invención se refiere a grados de caucho estireno/butadieno hidrogenado de alto peso molecular, a un procedimiento de obtención de estos productos y a sus usos.

## 5 Estado de la técnica anterior

Desde su aparición hace aproximadamente 40 años, los elastómeros termoplásticos (TPEs) se han convertido en una familia de materiales ampliamente conocida que combina propiedades elastoméricas con una gran facilidad de procesamiento pero que, por el contrario, no presenta la estabilidad térmica y elástica de un caucho vulcanizado. La mayoría de los TPEs tienen una resistencia limitada a aceites y al envejecimiento, especialmente relacionada con la temperatura. Así, los valores de resistencia a la compresión a tiempos cortos y largos son moderados a temperatura ambiente pero pobres a temperaturas elevadas.

Originalmente, los termoplásticos vulcanizados TPVs estaban únicamente basados en EPDM (caucho etileno-propileno-dieno monómero) total o parcialmente reticulado y una matriz de polipropileno, pero las nuevas tendencias y cada vez más rigurosas exigencias de mercado (reducción de costes, mejora de calidad, mayor libertad de diseño y requerimientos legales y medioambientales), han hecho que se consideren nuevos elastómeros termoplásticos para la mejora de propiedades a alta temperatura.

De entre todas las alternativas reveladas para la mejora de propiedades a alta temperatura que incorporan cauchos hidrogenados, y habiendo descartado las posibilidades que ofrece la utilización de óxido de poli(p-fenileno) o PPO (problemas de olor y color en el compuesto final), vulcanización con azufre (complejidad de las formulaciones) y generación de poliuretano en el compuesto (uso de un poliisocianato y presencia de funcionalización del polímero), los desarrollos más recientes se centran en los procesos de vulcanización dinámica de compuestos que incorporan copolímeros estireno-butadieno/isopreno hidrogenados de alto peso molecular, tal y como se revela en el documento EP 1304356.

Los compuestos basados en copolímeros en bloque hidrogenados reticulados pueden presentar problemas de resistencia insuficiente a la compresión a alta temperatura (100°C), una tendencia a perder resistencia mecánica, problemas de moldeabilidad (procesabilidad), baja tensión de fundido del extruido a altas temperaturas y estabilidad conformacional limitada.

## Descripción de la invención

La presente invención proporciona grados de caucho estireno/butadieno hidrogenado con un rendimiento a alta temperatura mejorado, que, a pesar de tener un alto peso molecular, muestran menos problemas asociados con su síntesis y con su procesabilidad/moldeabilidad, además de con su capacidad de optimizar el alcance de la reticulación en las formulaciones vulcanizadas.

Las ventajas de los polímeros en la presente invención son debidas principalmente a su viscosidad, que es significativamente inferior a la de los polímeros conocidos en el estado de la técnica. En la práctica, esto constituye una mejora en la resistencia a la compresión para formulaciones no vulcanizadas, con respecto a copolímeros de estireno-butadieno-estireno hidrogenados, SEBS (copolímeros estireno-etileno/butileno-estireno) y SEBS de alto peso molecular convencionales, así como para formulaciones vulcanizadas. Esto conduce a una mejora en la procesabilidad tanto del polímero como del compuesto preparado con el mismo, debido a su menor viscosidad con respecto a los SEBS de alto peso molecular descritos hasta el momento para esta aplicación, manteniendo e incluso mejorando sus propiedades en la aplicación final.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición termoplástica elastomérica caracterizada porque posee una resistencia a la compresión a temperaturas entre 20°C y 100°C, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, donde dichos copolímeros se caracterizan por ser lineales o radiales, con un contenido en vinilo inferior al 60% y un contenido de estireno entre 30%-41%, con un peso molecular (MpicoSEBS) entre 200.000 y 600.000, expresado como el peso molecular del pico del tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, según se determina por GPC, utilizando para el cálculo constantes de copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal para los polímeros con estructura lineal y constantes de copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno radial para los polímeros con estructura radial, y con una viscosidad inferior a 300 cps, expresada según la viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano.

En la presente invención, se entiende por termoplástico un polímero que es plástico o deformable a temperatura ambiente, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado vítreo cuando se enfría lo suficiente.

## ES 2 534 503 T3

En la presente invención, se entiende por elastómero una sustancia que puede ser estirada a temperatura ambiente hasta al menos dos veces su longitud original y, cuando la fuerza de estiramiento cesa, dicho compuesto es capaz de volver a aproximadamente su longitud original en un corto periodo de tiempo.

5 La composición de la presente invención comprende al menos un copolímero en bloque hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero en bloque compuesto por al menos 2 bloques A, principalmente basados en monómeros vinílicos aromáticos, preferiblemente estireno, y al menos un bloque B basado principalmente en un dieno conjugado, preferiblemente butadieno. Ejemplos de estos copolímeros en bloque hidrogenados son copolímeros de monómeros aromáticos vinílicos y monómeros-dienos conjugados con una estructura A-B-A, B-A-B-A o A-B-A-B-A.

10 Los monómeros vinílicos aromáticos útiles para la presente invención incluyen estireno, p-metil estireno y p-terc-butil estireno, siendo el estireno de mayor preferencia. Pueden ser usados solos o en combinación.

Los monómeros dieno conjugados útiles para la presente invención incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno, siendo de mayor preferencia el 1,3-butadieno. Pueden ser usados solos o en combinación.

15 La viscosidad Brookfield es la viscosidad aparente en centipoises (cps), determinada por el viscosímetro de Brookfield, que mide el par requerido para rotar un husillo a una velocidad constante en una solución de polímero en ciclohexano. El método utilizado en la presente invención está basado en el método de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales, la ASTM (del inglés "American Society for Testing and Materials") D3236; utilizado para la medición de viscosidades de aceites a bajas temperaturas.

20 El método seleccionado para determinar la capacidad de recuperación del material es el método de deformación remanente por compresión (del inglés "compression set"), de acuerdo con el estándar ASTM D395 82 (método B: deformación remanente por compresión bajo deformación constante). Los remanentes de compresión pretenden medir la habilidad de los compuestos de caucho para mantener las propiedades elásticas después de la acción prolongada del estrés compresivo. Los actuales test de compresión incluyen el mantenimiento de una desviación definida, la aplicación constante de una fuerza conocida o deformaciones rápidas y repetidas, y la recuperación resultante de fuerzas compresivas intermitentes. Estos test se realizan frecuentemente a temperaturas elevadas.

En una realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados caracterizados porque el contenido en vinilo es inferior al 45%.

30 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados caracterizados porque tienen un peso molecular (Mpico SEBS) entre 420.000 y 575.000. En una realización de mayor preferencia, dichos copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados tienen un peso molecular entre 420.000 y 475.000.

35 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados caracterizados porque tienen una viscosidad (vixcosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 100 cps.

En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados caracterizados porque el grado de hidrogenación es igual o superior al 97%.

40 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados caracterizados porque incorporan entre un 0,4 y 2% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.

45 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es radial, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular (MpicoSEBS) entre 420.000 y 575.000, y una viscosidad (viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 300cps.

50 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es lineal, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular (MpicoSEBS) entre 200.000 y 240.000, una viscosidad (viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 100cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.

- 5 En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es radial, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular (MpicoSEBS) entre 420.000 y 575.000, una viscosidad (viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 300cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- En otra realización preferida, la composición termoplástica elastomérica de la presente invención comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es lineal, posee un contenido en vinilo entre 50%-55%, un peso molecular (MpicoSEBS) entre 300.000 y 350.000, y una viscosidad (viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 100cps.
- 10 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado lineal o radial que puede ser obtenido por polimerización aniónica de un copolímero en bloque, que comprende al menos dos bloques de monómero vinílico aromático y un bloque de monómero de dieno conjugado, y posterior hidrogenación, caracterizado porque tiene un contenido en vinilo inferior al 60%, un peso molecular entre 200.000 y 600.000, expresado como Mpico SEBS, y una viscosidad inferior a 300 cps, expresada como una viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano.
- 15 Preferiblemente, el copolímero en bloque de estireno-butadieno descrito anteriormente tiene un contenido en vinilo inferior al 45%.
- Preferiblemente, el copolímero en bloque de estireno-butadieno descrito anteriormente tiene un peso molecular (MpicoSEBS) entre 420.000 y 575.000. Más preferiblemente, dicho copolímero tiene un peso molecular entre 20 420.000 y 475.000.
- En una realización preferida de la presente invención, el copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado anteriormente descrito, tiene una viscosidad (viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano) inferior a 100 cps.
- En una realización preferida de la presente invención, el copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado anteriormente descrito, tiene un grado de hidrogenación preferiblemente igual o superior al 97%.
- 25 En una realización preferida, el copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado anteriormente descrito incorpora entre un 0,4% y un 2% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es radial, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular entre 30 420.000 y 575.000, y una viscosidad inferior a 300 cps.
- Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es lineal, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular entre 200.000 y 240.000, una viscosidad inferior a 100 cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 35 Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es radial, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular entre 420.000 y 575.000, una viscosidad inferior a 300 cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado caracterizado porque es lineal, posee un contenido en vinilo entre 50%-55%, un peso molecular entre 40 300.000 y 350.000, y una viscosidad inferior a 100 cps.
- Una realización de mayor preferencia de la presente invención se refiere a una familia de copolímeros que pueden ser obtenidos según se describe en el ejemplo 1, a partir del SEBS-1, que es un copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular radial hidrogenado caracterizado porque tiene un contenido en estireno (% en peso) de 30 a 41, con un contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en el copolímero de estireno-butadieno no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica) de  $38 \pm 2$ , con un grado de hidrogenación (%) mayor que 97, con un peso molecular (MpicoSEBS) de  $525.000 \pm 50.000$ , con acoplamiento (%) >60%, número de ramas: 3-4, y acoplamiento con tetracloruro de silicio.
- 45
- Otra realización de mayor preferencia de la presente invención se refiere a una familia de copolímeros que puede obtenerse, según se describe en el ejemplo 2, a partir del SEBS-2, que es un copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular lineal hidrogenado caracterizado porque tiene butadieno en los bloques terminales
- 50

de estireno, con un contenido en estireno (% en peso) de entre 31 y 35, con un contenido en la fracción de 1,2-polibutadieno en el copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica) de  $38 \pm 2$ , con un grado de hidrogenación (%) mayor que 99, con un peso molecular (MpicoSEBS) de  $220.000 \pm 20.000$ , con una distribución de butadieno en los tres bloques (%) de 1-98-1, y un contenido del bloque de estireno en el copolímero no hidrogenado precursor (%) superior a 75.

Otra realización de mayor preferencia de la presente invención se refiere a una familia de copolímeros que pueden obtenerse según se describe en el ejemplo 3, a partir del SEBS-3, que es un copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular radial hidrogenado caracterizado porque tiene butadieno en los bloques terminales de estireno, con un contenido en estireno (% en peso) de entre 31 a 35, con un contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en el copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica) de  $38 \pm 2$ , con un grado de hidrogenación (%) mayor que 97, con un peso molecular (MpicoSEBS) de  $450.000 \pm 25.000$ , con acoplamiento (%) superior a 60, con un número de ramas de 3-4, y acoplamiento con tetracloruro de silicio. La distribución de butadieno en los tres bloques (%) es de 1-98-1 y el contenido del bloque de estireno en el copolímero no hidrogenado precursor (%) es superior al 80.

Otra realización de mayor preferencia de la presente invención se refiere a una familia de copolímeros que puede ser obtenida, según se describe en el ejemplo 4, a partir del SEBS-4, que es un copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular lineal hidrogenado caracterizado porque tiene un contenido de estireno (% en peso) de entre 31 a 35, un contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en el copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica) de 50-55, un grado de hidrogenación (%) superior a 99 y un peso molecular (MpicoSEBS) de  $325.000 \pm 25.000$ .

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un método de obtención de un copolímero según se describe anteriormente, que comprende:

- a. polimerización aniónica de un copolímero en bloque que comprende al menos dos bloques de monómero vinílico aromático y un bloque de monómero de dieno conjugado,
- b. hidrogenación del producto obtenido en (a).

Los copolímeros en bloque de la presente invención se sintetizaron mediante la polimerización aniónica de estireno (y, opcionalmente, de butadieno) y butadieno de forma secuencial (para obtener polímeros lineales), o mediante un agente de acoplamiento (para obtener polímeros radiales) en ciclohexano, utilizando n-butil-litio como iniciador de la polimerización y una sustancia de tipo éter para controlar el contenido en vinilo en la fracción butadiénica. Los copolímeros en bloque así obtenidos se someten a una reacción de hidrogenación durante 1 hora a  $90^\circ\text{C}$  en una atmósfera de hidrógeno ( $10 \text{ Kg/cm}^2$ ) utilizando un catalizador metalocénico de titanio en tetrahidrofurano para obtener los correspondientes copolímeros en bloque hidrogenados.

Una vez que los distintos monómeros se hayan incorporado de forma secuencial, y que se hayan completado las etapas para la síntesis del copolímero en bloque de estireno-butadieno, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando una sustancia donadora de protones (2,6-ditertbutil-4-metil fenol: BHT). Una vez que se haya completado la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio, controlando la temperatura, la presión y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un método de obtención de una composición según se describe anteriormente, que comprende mezclar un copolímero según se describe anteriormente, una resina termoplástica, un agente plastificante y un estabilizante.

La menor viscosidad de estos copolímeros en comparación con los SEBS lineales de alto peso molecular previamente descritos para esta aplicación, conduce a una mejora significativa en el proceso de acabado, con una reducción significativa en el contenido de fracciones de menor tamaño (finos) y una minimización de los problemas que el tratamiento de las mismas conlleva. La preparación de un compuesto por extrusión en fundido con polímeros de menor viscosidad supone ventajas importantes en parámetros asociados a la mejora del flujo y mejor dispersión de los distintos componentes de la mezcla (menor viscosidad en fundido).

[0044] Preferiblemente, la resina termoplástica es polipropileno. Esta resina facilita/ayuda a la dispersión del caucho en la formulación, además de mejorar el aspecto del producto acabado, a la vez que ajusta además la dureza y el hinchamiento.

Preferiblemente, el agente plastificante es un aceite parafínico. Este agente plastificante facilita la procesabilidad así como el ajuste de parámetros de moldeabilidad, dureza y suavidad.

Los agentes plastificantes adecuados para llevar a cabo este procedimiento, son preferiblemente aceites parafínicos con, preferiblemente, una viscosidad cinemática entre 20-50.000 csk a 37,8 °C; 5-1.500 csk a 100 °C, punto de fluidez de -10 a 15 °C y punto de inflamabilidad de 170-300 °C (aceites Pionier 2071, Kristol M70, Primol 352 etc).

5 En una realización preferida, en el método anteriormente descrito, se mezclan también un agente de vulcanización y un coagente de vulcanización.

10 El proceso de vulcanización consiste en la producción de un elastómero termoplástico por reticulación selectiva de la fase elastomérica de un elastómero durante el mezclado del mismo con una matriz termoplástica inmisible. Con objeto de optimizar las propiedades físicas y moldeabilidad del material, es recomendable realizar la primera mitad del proceso de extrusión a una temperatura a la que el tiempo de vida media del peróxido orgánico sea igual o mayor que la mitad del tiempo de extrusión, donde la temperatura de la segunda mitad del tiempo de extrusión es tal que el tiempo de vida media del peróxido sea inferior a la mitad del tiempo total de extrusión. El método de mezcla y fundido se lleva a cabo en una extrusora de doble husillo en un rango de temperatura entre 160 °C y 220 °C.

Preferiblemente, el agente de vulcanización es un peróxido orgánico seleccionado de dicumil peróxido o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano.

15 Preferiblemente, el coagente de vulcanización es un monómero vinílico multifuncional. Más preferiblemente, el coagente de vulcanización es trialilisocianurato o trietilenglicol dimetacrilato.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un producto obtenido por moldeo por inyección o extrusión de una composición como la descrita anteriormente.

20 Estos productos tienen multitud de aplicaciones, tales como, pero sin limitarse a, múltiples aplicaciones del sector de automoción (tiradores puertas, sistemas de protección lateral, filtros y accesorios oleohidráulicos, tubos y mangueras de aireación, perfiles de ventanas y puertas), construcción (perfiles de ventanas, aislantes, juntas) y utensilios de uso doméstico (tapas de envases herméticos), la fabricación de utensilios médicos, tales como catéteres, el recubrimiento de cables, etc.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en el arte, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan con fines ilustrativos, y no pretenden ser limitativos de la presente invención.

### Ejemplos

30 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que demuestran la especificidad y efectividad de los productos de la presente invención.

#### 1. Características de los productos sintetizados:

35 **POLÍMERO A: SEBS-1:** Copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular radial hidrogenado. Contenido en estireno (% en peso): 30-41. Contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en copolímero de estireno-butadieno no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica): 38 ± 2. Hidrogenación (%): >97. Peso molecular (MpicoSEBS): 525.000 ± 50.000. Acoplamiento (%): >60%. Número de ramas: 3-4. Acoplamiento con tetracloruro de silicio. Viscosidad en solución (expresada como Viscosidad Brookfield – 5%): < 300 cps.

40 **POLÍMERO B1: SEBS-2:** Copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular lineal hidrogenado con butadieno en los bloques terminales de estireno. Contenido en estireno (% en peso): 31-35. Contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica): 38 ± 2. Hidrogenación (%): >99. Peso molecular (MpicoSEBS): 220.000 ± 20.000. Distribución de butadieno en los tres bloques (%): 1-98-1. Bloque de estireno en copolímero no hidrogenado precursor (%): >75.

Viscosidad en solución (expresada como Viscosidad Brookfield – 5%): < 100 cps.

45 **POLÍMERO B2: SEBS-3:** Copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular radial hidrogenado con butadieno en los bloques terminales de estireno. Contenido en estireno (% en peso): 33 ± 2. Contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica): 38 ± 2. Hidrogenación (%): >97. Peso molecular (MpicoSEBS): 450.000 ± 25.000. Acoplamiento con tetracloruro de silicio (%): >60. Número de ramas: 3-4. Distribución de butadieno en los tres bloques (%): 1-98-1. Bloque de estireno en copolímero no hidrogenado precursor (%): >80. Viscosidad en solución (expresada como Viscosidad Brookfield – 5%): <300 cps.

**POLÍMERO C: SEBS-4:** Copolímero en bloque de estireno-butadieno de alto peso molecular lineal hidrogenado. Contenido en estireno (% en peso):  $33 \pm 2$ . Contenido en fracción de 1,2-polibutadieno en copolímero no hidrogenado precursor (% en peso sobre la fracción butadiénica): 50-55. Hidrogenación (%): >99. Peso molecular (MpicoSEBS):  $325.000 \pm 25.000$ . Viscosidad en solución (expresada como Viscosidad Brookfield – 5%): < 100 cps.

## 5 2. Procedimiento de síntesis:

En un reactor agitado (CSTR) se introduce lo siguiente: ciclohexano como el disolvente, estireno como monómero, n-butil-litio como iniciador y un modificador polar (tetrahidrofurano, 1,2-dietoxipropano o ditetrahidrofuril propano) en una concentración suficiente para alcanzar los niveles de vinilo y bloque objetivo.

• SEBS-1 y SEBS-3: 100% del estireno total en el copolímero.

10 • SEBS-2 y SEBS-3: En esta primera etapa se adiciona al reactor una cantidad controlada de butadieno (1% del butadieno total) como monómero minoritario para la incorporación controlada del mismo a lo largo del bloque terminal de estireno.

• SEBS-2 y SEBS-4: 50% del estireno total en el copolímero.

15 Se permite que la polimerización tenga lugar a una temperatura de 65 °C, donde el tiempo total de la etapa nunca es superior a 35 minutos, controlando el pico de temperatura asociado a la polimerización de estireno.

Una vez está concluida la polimerización de estireno, se adiciona butadieno al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo determinado de 10 minutos después del pico máximo de temperatura.

• SEBS-1 y SEBS-4: 100% del butadieno total en el copolímero.

• SEBS-2 y SEBS-3: El butadieno incorporado corresponde al 98% de la cantidad total en el copolímero.

20 Una vez se concluye la polimerización de butadieno,

• SEBS-1 y SEBS-3, se adiciona el agente de acoplamiento (tetracloruro de silicio) y se deja que tenga lugar la reacción de acoplamiento a una temperatura en un rango de 70 °C - 90 °C durante 30 minutos.

• SEBS-2: se incorpora estireno (50% del total) y butadieno (1% del total) de forma simultánea al reactor.

• SEBS-4: se incorpora estireno (50% del total).

25 Una vez se hayan incorporado los distintos monómeros de forma secuencial, y se hayan completado las etapas para la síntesis del copolímero en bloque de estireno-butadieno, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando al medio de reacción una sustancia donadora de protones (2,6-ditertbutil-4-metil fenol: BHT).

30 Una vez se haya completado la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio, controlando la temperatura, la presión y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

### Ejemplo 1: SEBS-1

En un reactor agitado (CSTR) se introduce lo siguiente: ciclohexano (6.509 g) como disolvente, estireno (1.371 g de disolución al 25% en peso) como monómero (9% sólidos), n-butil-litio como iniciador y un modificador polar (1,2-dietoxipropano) en una concentración suficiente (200 ppm) para alcanzar los niveles de vinilo objetivo.

35 Se deja que la polimerización tenga lugar a una temperatura de 65 °C, donde el tiempo total de la etapa nunca es superior a 30 minutos, controlando el pico de temperatura asociado a la polimerización de estireno. Una vez se haya concluido la polimerización de estireno, se adiciona butadieno (682 g) al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo determinado de 10 minutos después del pico máximo de temperatura. Una vez se haya concluido la polimerización de butadieno, se adiciona el agente de acoplamiento (tetracloruro de silicio) en una relación molar de 0,3 con respecto a litio activo, y se deja que tenga lugar la reacción de acoplamiento a una temperatura en un rango de 70 °C – 90 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando al medio de reacción una sustancia donadora de protones (BHT).

40

## ES 2 534 503 T3

Una vez se completa la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio [relación: 0,45 de mmol catalizador/100 g butadieno], controlando la temperatura (90 °C), la presión (10 Kg/cm<sup>2</sup>) y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

MUESTRA	Ref. 1	Ref. 2	SEBS-1/1	SEBS-1/2	SEBS-1/3	SEBS-1/4
Estireno (%)	31,3	30,6	30,5	32,5	40,9	33,4
Vinilo(%)	36,4	38,9	40,2	36,6	38,8	35,8
Hidrogenación (%)	99,8	99,5	97,7	99,4	99,6	99,9
MpicoSEBS	184167	346000	542525	572230	476508	505474
Acoplamiento (%)	--	--	68	64	64	74
Nº ramas	--	--	3,4	3,8	3,6	4,0
VB-5% (cps)	VB-10%: 2000cps	465	294	167	266	122
<i>COMPUESTO NO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP (25)phr + ACEITE (100)phr</i>						
Resistencia Compresión (%)100°C-22h-25% deformación	<b>55</b>	<b>48</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>47</b>
<i>COMPUESTO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP(25)phr + ACEITE (100)phr + PERÓXIDO (3)phr +TAIC (3)phr</i>						
Resistencia Compresión 100°C-22h-25% deformación	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>33</b>	<b>44</b>	<b>39</b>

- 5 Para preparar las distintas formulaciones, en primer lugar se mezcla físicamente el caucho con el aceite, reservando una cantidad controlada de dicho aceite si la mezcla va a ser vulcanizada, para poder dispersar tanto el agente de reticulación como el coagente de reticulación en el mismo. Posteriormente, se incorpora el polipropileno y un antioxidante de tipo fenólico en una concentración 0,2% en peso.

- 10 La técnica del "compounding" (formulación y mezcla) empleada para la preparación de las diferentes formulaciones es la vulcanización dinámica en una única etapa en una extrusora de doble husillo. El perfil de temperatura creciente se establece entre 180 °C – 205 °C y la velocidad del husillo en 150 rpm, de forma que aseguremos la mezcla y la vulcanización en la primera y segunda mitad de la extrusora, respectivamente.

El método seleccionado para determinar la capacidad de recuperación del material es el de compresión remanente según el estándar ASTM D395 82 (método B: compresión remanente bajo una deformación constante).

### 15 Ejemplo 2: SEBS-2

En un reactor agitado (CSTR) se introduce lo siguiente: ciclohexano (5.638 g) como disolvente, estireno (810 g de una solución al 25% en peso) y butadieno (10 ml) como los co-monómeros, n-butil-litio como iniciador y un modificador polar (1,2-dietoxipropano) en una concentración suficiente (200 ppm) para alcanzar los niveles de vinilo y bloque objetivo.

- 20 Se permite que la polimerización tenga lugar a una temperatura de 70 °C, donde el tiempo total de la etapa nunca es superior a 35 minutos, controlando el pico de temperatura asociado a la polimerización de estireno. Una vez está concluida la polimerización de estireno, se adiciona butadieno (619 g) al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo determinado en 10 minutos después del pico máximo de temperatura. Una vez concluida la polimerización de butadieno, se incorpora estireno (810 g de solución al 25% en peso) y butadieno (10 ml) como co-monómeros de forma simultánea al reactor. Una vez que se hayan incorporado los distintos monómeros de forma secuencial y se hayan completado las etapas para la síntesis del copolímero en bloque de estireno-butadieno, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando al medio de reacción una sustancia donadora de protones (BHT).

- 30 Una vez se completa la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio [relación: 0,45 de mmol catalizador/100 g butadieno], controlando la temperatura (90 °C), la presión (10 Kg/cm<sup>2</sup>) y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

MUESTRA	Referencia 1	Referencia 2	SEBS-2
Estireno (%)	31,3	30,6	33,0
Bloque de Estireno (%)	99,8	97,6	79,0
Vinilo (%)	36,4	38,9	39,0
Hidrogenación (%)	99,8	99,5	100
MpicoSEBS	184167	346000	226870
VB-5% (cps)	VB-10%: 2000 cps	465	63 (VB-10%:2272 cps)
<i>COMPUESTO NO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP (25)phr + ACEITE (100)phr</i>			
Resistencia Compresión (%) 100°C-22h-25% deformación	<b>55</b>	<b>48</b>	<b>64</b>
<i>COMPUESTO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP(25)phr + ACEITE (100)phr + PERÓXIDO (3)phr + TAIC (3)phr</i>			
Resistencia Compresión 100°C-22h-25% deformación	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>36</b>

5 Para preparar las distintas formulaciones, en primer lugar se mezcla físicamente el caucho con el aceite, reservando una cantidad controlada de dicho aceite si la mezcla va a ser vulcanizada, para poder dispersar en el mismo tanto el agente de reticulación como el coagente de reticulación. Posteriormente, se incorpora el polipropileno y un antioxidante de tipo fenólico en una concentración del 0,2% en peso.

### Ejemplo 3: SEBS-3

10 En un reactor agitado (CSTR) se introduce lo siguiente: ciclohexano (5.526 g) como disolvente, estireno (1.292 g de solución al 25% en peso) y butadieno (10 ml) como monómeros, n-butil-litio como iniciador y un modificador polar (1,2-dietoxipropano) en una concentración suficiente (200 ppm) para alcanzar los niveles de vinilo y bloque objetivo. Se permite que la polimerización tenga lugar a una temperatura de 65 °C, donde el tiempo total de la etapa nunca es superior a 30 minutos, controlando el pico de temperatura asociado a la polimerización de estireno. Una vez concluida la polimerización de estireno, se adiciona butadieno (675 g) al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo determinado en 10 minutos después del pico máximo de temperatura. Una vez  
15 concluida la polimerización de butadieno, se adiciona el agente de acoplamiento (tetracloruro de silicio) en una relación molar de 0,3 con respecto al litio activo, y se deja que la reacción de acoplamiento tenga lugar a una temperatura en un rango de 70 °C – 90 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando al medio de reacción una sustancia donadora de protones (BHT).

20 Una vez completada la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio [relación: 0,45 de mmol catalizador/100 g butadieno] controlando la temperatura (90 °C), la presión (10 Kg/cm<sup>2</sup>) y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

25

## ES 2 534 503 T3

MUESTRA	Referencia 1	Referencia 2	SEBS-3
Estireno (%)	31,3	30,6	30,5
Bloque de estireno	99,8	97,6	96,4
Vinilo (%)	36,4	38,9	40,2
Hidrogenación (%)	99,8	99,5	97,7
Mpx10-3 (ctes C416 lineal)	184167	346000	469938
Acoplamiento (%)	--	--	68
Nº ramas	--	--	3,4
VB-5% (cps)	VB-10%: 2000cps	465	294
<i>COMPUESTO NO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP (25)phr + ACEITE (100)phr</i>			
Resistencia Compresión (%) 100°C-22h-25% deformación	<b>55</b>	<b>48</b>	<b>50</b>
<i>COMPUESTO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP(25)phr + ACEITE (100)phr + PERÓXIDO (3)phr +TAIC (3)phr</i>			
Resistencia Compresión 100°C-22h-25% deformación	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>44</b>

Para preparar las distintas formulaciones, en primer lugar se mezcla físicamente el caucho con el aceite, reservando una cantidad controlada de dicho aceite si la mezcla va a ser vulcanizada, para poder dispersar en el mismo tanto el agente de reticulación como el coagente de reticulación. Posteriormente, se incorpora el polipropileno y un antioxidante de tipo fenólico en una concentración del 0,2% en peso.

5

#### Ejemplo 4: SEBS-4

En un reactor agitado (CSTR) se introduce lo siguiente: ciclohexano (5.680 g) como el disolvente, estireno (685 g de solución al 25% en peso) como monómero, n-butil-litio como iniciador y un modificador polar (ditetrahidrofuril propano) en una concentración suficiente (100 ppm) para alcanzar los niveles de vinilo y bloque objetivo. Se deja que la polimerización tenga lugar a una temperatura de 60 °C, donde el tiempo total de la etapa nunca es superior a 30 minutos, controlando el pico de temperatura asociado a la polimerización de estireno. Una vez concluida la polimerización de estireno, se adiciona butadieno (699 g) al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo determinado en 10 minutos después del pico máximo de temperatura. Una vez concluida la polimerización de butadieno, se incorpora estireno (685 g de solución al 25% en peso). Una vez se hayan incorporado los distintos monómeros de forma secuencial y se hayan completado las etapas para la síntesis del copolímero en bloque de estireno-butadieno, se procede a la finalización de cadenas vivas incorporando al medio de reacción una sustancia donadora de protones (BHT).

10

15

Una vez completada la etapa de finalización, se lleva a cabo la hidrogenación en presencia de un catalizador metalocénico de titanio [relación: 0,45 de mmol catalizador/100 g butadieno], controlando la temperatura (90 °C), la presión (10 Kg/cm<sup>2</sup>) y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

20

MUESTRA	Referencia 1	Referencia 2	SEBS-4
Estireno (%)	31,3	30,6	32,5
Vinilo (%)	36,4	38,9	53,6
Hidrogenación (%)	99,8	99,5	99,6
MpicoSEBS	184167	346000	303427
VB-5% (cps)	VB-10%: 2000cps	465	52
<i>COMPUESTO NO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP (25)phr + ACEITE (100)phr</i>			
Resistencia Compresión (%) 100°C-22h-25% deformación	<b>55</b>	<b>48</b>	<b>45</b>
<i>COMPUESTO VULCANIZADO: SEBS (100)phr + PP(25)phr + ACEITE (100)phr + PERÓXIDO (3)phr +TAIC (3)phr</i>			
Resistencia Compresión 100°C-22h-25% deformación	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>26</b>

## ES 2 534 503 T3

Para preparar las distintas formulaciones, en primer lugar se mezcla físicamente el caucho con el aceite, reservando una cantidad controlada de dicho aceite si la mezcla va a ser vulcanizada, para poder dispersar en el mismo tanto el agente de reticulación como el coagente de reticulación. Posteriormente, se incorpora el polipropileno y un antioxidante de tipo fenólico en una concentración del 0,2% en peso.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición termoplástica elastomérica **caracterizada porque** posee una resistencia a la compresión a temperaturas entre 20 °C y 100 °C, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, donde dichos copolímeros se **caracterizan porque** son lineales o radiales, con un contenido en vinilo inferior al 60% y un contenido en estireno entre un 30% y un 41%, un peso molecular entre 200.000 y 600.000, expresada como Mpico SEBS, y una viscosidad inferior a 300 cps, expresada como una viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano.
- 10 2. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** el contenido en vinilo es inferior al 45%.
3. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** tienen un peso molecular entre 420.000 y 575.000.
4. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 3, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** tienen un peso molecular entre 420.000 y 475.000.
- 15 5. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** tienen una viscosidad inferior a 100 cps.
6. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** el grado de hidrogenación es igual o superior al 97%.
- 20 7. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenados, **caracterizados porque** incorporan entre un 0,4% y un 2% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
8. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado, **caracterizado porque** es radial, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular entre 420.000 y 575.000, y una viscosidad inferior a 300 cps.
- 25 9. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado, **caracterizado porque** es lineal, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular entre 200.000 y 240.000, una viscosidad inferior a 100 cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 30 10. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado **caracterizado porque** es radial, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular entre 420.000 y 575.000, una viscosidad inferior a 300 cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 35 11. Composición termoplástica elastomérica según la reivindicación 1, que comprende un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado, **caracterizado porque** es lineal, posee un contenido en vinilo de entre 50%-55%, un peso molecular entre 300.000 y 350.000, y una viscosidad inferior a 100 cps.
- 40 12. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado lineal o radial que puede obtenerse por polimerización aniónica de un copolímero en bloque que comprende al menos dos bloques de monómero vinílico aromático y un bloque de monómero de dieno conjugado, y por su posterior hidrogenación; **caracterizado porque** tiene un contenido en vinilo inferior al 60%, un peso molecular entre 200.000 y 600.000, expresado como Mpico SEBS, y una viscosidad inferior a 300 cps, expresada como una viscosidad Brookfield al 5% en peso en ciclohexano.
13. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el contenido en vinilo es inferior al 45%.
14. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** tiene un peso molecular entre 420.000 y 575.000.
- 45 15. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 14, **caracterizado porque** tiene un peso molecular entre 420.000 y 475.000.

16. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** tiene una viscosidad inferior a 100 cps.
17. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el grado de hidrogenación es igual o superior al 97%.
- 5 18. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** es radial, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular entre 420.000 y 575.000, y una viscosidad inferior a 300 cps.
- 10 19. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** es lineal, posee un contenido en vinilo entre 50%-55%, un peso molecular entre 300.000 y 350.000, y una viscosidad inferior a 100 cps.
20. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 12, **caracterizado porque** incorpora entre un 0,4% y un 2% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 15 21. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 20, **caracterizado porque** es radial, posee un contenido en vinilo inferior a 45%, un peso molecular entre 420.000 y 475.000, una viscosidad inferior a 300 cps y, además, incorpora entre un 0,5% y un 1% en peso del total de butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 20 22. Copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado según la reivindicación 20, **caracterizado porque** es lineal, posee un contenido en vinilo inferior al 45%, un peso molecular entre 200.000 y 240.000, una viscosidad inferior a 100 cps y, además, incorpora entre un 0.5% y un 1% en peso del total del butadieno como monómero minoritario en los bloques terminales de estireno.
- 25 23. Método de obtención de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende mezclar un copolímero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 22, una resina termoplástica, un agente plastificante y un estabilizante.
24. Método según la reivindicación 23, donde la resina termoplástica es polipropileno.
25. Método según la reivindicación 23, donde el agente plastificante es un aceite parafínico.
26. Método según la reivindicación 23, en donde se mezclan también un agente de vulcanización y un coagente de vulcanización.
- 30 27. Método según la reivindicación 26, donde el agente de vulcanización es un peróxido orgánico seleccionado de dicumil peróxido o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano.
28. Método según la reivindicación 26, donde el coagente de vulcanización es un monómero vinílico multifuncional, preferiblemente trialilisocianurato o trietilenglicol dimetacrilato.
29. Producto obtenido por moldeo por inyección o extrusión de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.