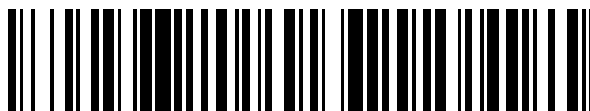


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 716**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2007 E 07753330 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1999207**

54 Título: **Composiciones nuevas de copolímeros de bloques hidrogenados**

30 Prioridad:

24.03.2006 US 388629

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

21.08.2015

73 Titular/es:

KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)

16400 Park Row

Houston TX 77084, US

72 Inventor/es:

WRIGHT, KATHRYN J.;

DE GROOT, HENDRICK;

WILLIS, CARL L.;

BENING, ROBERT C.;

HANDLIN, DALE L. y

MUYLDERMANS, XAVIER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 543 716 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

Composiciones nuevas de copolímeros de bloques hidrogenados

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se relaciona con composiciones nuevas que comprenden (a) copolímeros de bloques aniónicos hidrogenados de mono-alquencil-arenos y dienos conjugados, y (b) modificadores de ablandamiento a medida que tienen un índice de polidispersión particular que dan como resultado un mejoramiento sorprendente en las propiedades de la composición.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La preparación de copolímeros de bloques es bien conocida. En un método sintético representativo, se usa un compuesto iniciador para comenzar la polimerización de un monómero. Se permite que la reacción continúe hasta que se consuma todo el monómero, lo que tiene como resultado un homopolímero vivo. A este homopolímero vivo se añade un segundo monómero que es químicamente diferente del primero. El extremo vivo del primer polímero sirve como sitio para la polimerización continua, incorporando así el segundo monómero como un bloque bien diferenciado en el polímero lineal. El copolímero de bloques que crece así está vivo hasta que se termine.

15 La terminación convierte el extremo vivo del copolímero de bloques en una especie no propagadora, haciendo así que el polímero sea no reactivo hacia el monómero o el agente de acoplamiento. A un polímero así terminado se le denomina comúnmente copolímero de dibloques. Si el polímero no está terminado, los copolímeros de bloque vivos pueden hacerse reaccionar con un monómero adicional para formar un copolímero de tribloques lineal secuencial. De forma alternativa, el copolímero de bloques vivo se puede poner en contacto con agentes multifuncionales que se conocen comúnmente como agentes de acoplamiento. El acoplamiento de dos de los extremos vivos juntos tiene como resultado un copolímero de tribloques lineal que tiene dos veces el peso molecular del copolímero de dibloques vivo inicial. El acoplamiento de más de dos regiones de copolímero de bloques vivo tiene como resultado una arquitectura de copolímeros de bloque radiales que tiene al menos tres ramas.

20 Una de las primeras patentes sobre copolímeros de bloques ABA lineales hechos con estireno y butadieno es U.S. Pat. 3.149.182. A su vez, estos polímeros se podrían hidrogenar para formar copolímeros de bloques más estables, como los que se describen en U.S. Pat. Nos. 3.595.942 y Re. 27.145. En el transcurso de los años, se han propuesto otros varios copolímeros de bloques y procesos para obtenerlos.

25 Aunque los copolímeros de bloques se usan a menudo en forma compuesta, la presencia de ciertos componentes mezcladores típicos también puede tener un impacto perjudicial en las propiedades. Los componentes mezcladores comunes incluyen aceites plastificantes, resinas adherentes, polímeros, oligómeros, cargas, refuerzos y aditivos de todas las variedades. A menudo se añaden aceites a esos copolímeros de bloques para aumentar el ablandamiento y mejorar la procesabilidad del compuesto. No obstante, esos aceites también reducen típicamente la resistencia a la temperatura, la fortaleza y la resistencia al desgarre de los compuestos. Lo que se requiere ahora son nuevos materiales de composición que no tengan un efecto negativo tan dramático sobre las propiedades, mientras que continúen confiriendo un aumento del ablandamiento con un mejoramiento de la procesabilidad.

30 Otros han propuesto compuestos o artículos que tienen propiedades mejoradas mediante la mezcla con otros varios polímeros. Por ejemplo, Crossland et al, US 3.766.295 sugiere que las composiciones que comprenden 100 partes en peso de un copolímero de bloques que tiene al menos dos bloques de polímeros A de mono-alquencil-areno y al menos un bloque de un dieno hidrogenado, cuando se combinan con 5-20 partes en peso de un dieno hidrogenado de bajo peso molecular que tiene un contenido de vinilo particular, tienen propiedades mejoradas. No obstante, como se muestra en los ejemplos de Crossland, el único polímero que mostró mejoramiento de las propiedades fue un polibutadieno hidrogenado que tenía un peso molecular de 9.100. Además, se espera que la mezcla de esos homopolímeros con bajo índice de polidispersión y alto peso molecular en altas concentraciones (mayores de 100 phr) tendrá como resultado una purga de aceite a temperaturas elevadas. Korpman et al, US 5.274.036 y las patentes relacionadas, describe adhesivos sensibles a la presión que comprenden un caucho sólido y un caucho líquido en una relación de caucho sólido a caucho líquido de 1:0,5 a 1:7. Los cauchos líquidos incluyen poliisopreno hidrogenado y poliisopreno hidrogenado líquido donde los cauchos líquidos tenían un peso molecular de 10.000 a 75.000, aunque no se informaron propiedades para los materiales con peso molecular menor de 25.000. El Tg's de estos cauchos líquidos fue típicamente <-55 °C. No obstante, es difícil manipular los cauchos líquidos por separado del caucho sólido y las composiciones se describieron solo en formulaciones adhesivas probadas a temperatura corporal o inferior.

35 Los solicitantes han descubierto ahora que, cuando ciertos polímeros u oligómeros aniónicos de dieno de bajo peso molecular se combinan de forma particular con dichos copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados, es posible obtener compuestos que retengan la resistencia y propiedades de temperaturas superiores de servicio y que también experimenten mejoramientos significativos en las etapas y las economías de fabricación así como mejoramiento en las propiedades tal como mejoramiento del ablandamiento sin reducción significativa en la

procesabilidad. Además, esas composiciones muestran poca nebulización y ningún humo en las aplicaciones en películas y fibras.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Las composiciones particulares de la presente invención son "composiciones in situ", ya que el modificador de ablandamiento a medida de bajo peso molecular (que mejora el flujo y el ablandamiento) se hace y/o acaba "in situ", junto con el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Esta recuperación "in situ" es esencial ya que la recuperación del modificador a medida como un material puro del disolvente en el que se fabrica es muy difícil y problemática. A temperatura ambiente, los modificadores de ablandamiento tienen propiedades físicas que son intermedias entre los sólidos que fluyen libremente y los líquidos colables. Son difíciles de manejar como materiales puros. Por esta razón, es deseable recuperarlos (acabarlos) del disolvente de fabricación como una mezcla con el copolímero de bloques base para cuya modificación han sido diseñados. La mezcla se puede recuperar entonces como un sólido fácil de manipular.

15 La mezcla de modificador de ablandamiento a medida/ polímero base se puede preparar antes de la recuperación del disolvente de fabricación mediante 1) mezcla de las corrientes de procesos separadas que contienen los componentes individuales – modificador y copolímero de bloques base o 2) su preparación en la misma corriente de proceso. Los dos enfoques tienen ventajas diferentes. Cuando los dos componentes se polimerizan por separado y la mezcla disolvente se prepara mezclando antes del acabado, existen pocas restricciones sobre la química que se puede usar para obtener el modificador de ablandamiento o el polímero base. La química de fabricación y las tecnologías relacionadas pueden ser más bien simples y robustas. El modificador de ablandamiento se pudiera preparar mediante una técnica de polimerización aniónica convencional – 1) inicio usando un alquilo metálico tal como un alquilo de litio, preferiblemente con múltiples adiciones del alquilo de litio para obtener el Índice de Polidispersión adecuado, 2) propagación mediante adición del(os) monómero(s) adecuado(s) en las cantidades y la sincronización adecuadas, y 3) terminación del extremo vivo de la cadena mediante adición de una cantidad estequiométrica de un reactivo prótico tal como un alcohol. De forma alternativa, se pudiera usar un agente de transferencia de la cadena de polimerización, tal como una amina secundaria, para permitir la preparación de más de un modificador de ablandamiento a medida molécula por molécula del iniciador de polimerización. En esta realización, el copolímero de bloques base se prepara en una etapa separada del proceso y se puede obtener utilizando cualquiera de los procesos conocidos para la síntesis de un copolímero de bloques. Otro enfoque puede ser el de tomar el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y disolverlo de nuevo en un disolvente adecuado y entonces combinarlo con una disolución del modificador de ablandamiento a medida y acabarlos los dos juntos.

Consecuentemente, la presente invención comprende en general una composición nueva de copolímero de bloques que comprende:

35 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado que tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, $(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento en donde:

- i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquienil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de vinilo (V_1) entre 25 por ciento en peso y 85 por ciento en peso;
- 40 ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno y se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. cada bloque A que tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B que tiene un peso molecular medio numérico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y
- 45 iv. la cantidad total de mono-alquienil-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

(b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de ablandamiento a medida hidrogenado que se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde:

- 50 i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado hidrogenado en donde, antes de la hidrogenación, dicho modificador tiene un contenido de vinilo V_2 de modo que la relación de V_2/V_1 está entre 0,8 y 1,2;
- ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

iii. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW_1) es 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 y un peso molecular máximo (MW_2) de 20.000; y

5 iv. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,5 y 4,0, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 20.000, y cuando el PDI está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 7.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico;

y

10 en donde dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se forma en disolución en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de ablandamiento a medida se forma en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;

dichas primera y segunda disoluciones se combinan para formar una disolución común; y

se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.

15 Como se menciona en los Ejemplos, se precisa usar un Modificador de ablandamiento a Medida ("TSM") que tenga un peso molecular medio numérico entre 2.000 y 7.000 cuando el índice de polidispersión ("PDI") es de 1,0 a menos de 1,5. Como se muestra en los Ejemplos siguientes, los resultados con un TSM que tenía un PDI de aproximadamente 1 y un peso molecular de 1.400 no fueron aceptables, mientras que los resultados con un TSM que tenía un PDI de aproximadamente 1 y un peso molecular de 6.000 fueron buenos. No obstante, cuando el peso molecular del mismo TSM se aumenta a 11.000, los resultados no son aceptables. Pero si se usa un TSM que tenga un PDI entre 1,5 y 4,0, es posible usar un TSM con un peso molecular mayor de 2.000 a 20.000 y obtener buenos resultados.

25 Estas composiciones particulares se denominan "composiciones in situ", ya que el modificador a medida de bajo peso molecular (que actúa para mejorar el flujo y el ablandamiento) se hace o acaba "in situ", junto con el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Cuando el modificador de ablandamiento a medida se hace originalmente en un reactor separado y en una disolución separada, hay una serie de medios para combinar las disoluciones y obtener la composición in situ particular. Los mismos incluyen:

30 1. mezcla de la primera disolución y las segundas disoluciones después de la polimerización de ambos componentes antes de la hidrogenación, hidrogenación del copolímero de bloques combinado y el modificador de ablandamiento a medida en la disolución común, y recuperación del producto combinado en una etapa de acabado;

2. mezcla de la primera disolución y la segunda disolución después de la polimerización de ambos componentes y después de la hidrogenación, y luego acabado de la mezcla disolvente;

35 3. adición de la segunda disolución a la primera disolución antes de la polimerización del copolímero de bloques, y luego continuar con la polimerización, la hidrogenación y el acabado;

4. adición de la segunda disolución a la primera disolución durante la polimerización del copolímero de bloques, seguido de hidrogenación y acabado; o

40 5. disolver nuevamente un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en un disolvente para formar una primera disolución, polimerización e hidrogenación del modificador de ablandamiento a medida en una segunda disolución, mezcla de la primera y la segunda disolución, y luego acabado de la mezcla disolvente.

De forma alternativa, es posible obtener la composición particular en un solo reactor. En este caso, la composición comprende:

45 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado que tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, $(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30 y X es un resto de agente de acoplamiento y en donde:

i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquénil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de al menos un dieno conjugado, que tiene un contenido de vinilo (V_1) entre 25 por ciento en peso y 85 por ciento en peso;

50 ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

iii- cada bloque A que tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B que tiene un peso molecular medio numérico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y

5 iv. la cantidad total de mono-alqueni-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

(b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de ablandamiento a medida hidrogenado que se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde:

10 i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado hidrogenado en donde, antes de la hidrogenación, dicho modificador tiene un contenido de vinilo V_2 de modo que la relación de V_2/V_1 está entre 0,8 y 1,2;

ii. posteriormente, se ha reducido al menos 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

15 iii. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW_1) es de 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 y un peso molecular máximo (MW_2) de 20.000; y

iv. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,5 y 4,0, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 20.000; y

20 cuando el PDI está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 7.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico;

y

en donde dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se forma en disolución en un reactor en presencia de un disolvente para formar una disolución y dicho modificador de ablandamiento a medida se forma en la misma disolución en el mismo reactor; y

25 se retira el disolvente de la disolución, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.

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

1. el agente suavizante se polimeriza antes del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado;

30 2. el agente suavizante se polimeriza durante la polimerización del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado; y

3. el agente suavizante se polimeriza luego del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

35 En una tercera variante, es posible tener una composición en la que el copolímero de bloques de hidrogena, y el modificador de ablandamiento a medida no se hidrogena. En ese caso, la disolución del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se combina con la disolución del modificador de ablandamiento a medida no hidrogenado, y luego se recupera la mezcla resultante.

40 Como se muestra en los ejemplos siguientes, las composiciones de la presente invención habrán mejorado la temperatura superior de servicio y, en algunos casos, habrán mejorado la resistencia. Además, será posible obtener composiciones que tengan menor volatilidad a dureza equivalente, junto con un mejoramiento organoléptico, un mejoramiento de las características de nebulización y una disminución de los niveles extraíbles. De primordial interés, será posible obtener ventajas de proceso significativas e inesperadas mediante la práctica de la presente invención. Además, los ejemplos muestran los mejoramientos significativos obtenidos cuando el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado tiene bloques que consisten en un copolímero de estireno y alfa-metil-estireno. A continuación se describen más detenidamente los detalles concernientes a los copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados y los modificadores de ablandamiento a medida particulares, junto con los procesos para obtenerlos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

50 La presente invención ofrece composiciones y métodos nuevos para preparar esas composiciones. Los dos componentes básicos en las composiciones nuevas son (a) un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y (b) un nuevo modificador de ablandamiento a medida.

1. Copolímeros de bloque selectivamente hidrogenados

El copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se describe y reivindica en US Patent Re 27.145. En lo concerniente a los parámetros particulares del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado utilizado en la presente invención, el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en donde:

- 5 i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquencil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de vinilo (V_1) entre 25 por ciento en peso y 85 por ciento en peso;
- 10 ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno, y se ha reducido al menos 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. cada bloque A tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene un peso molecular medio numérico (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y
- 15 iv. la cantidad total de mono-alquencil-areno en el copolímero de bloques hidrogenados es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso.

Lo que sigue a continuación son los intervalos preferidos para las varias propiedades del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado:

- 20 • El mono-alquencil-areno es preferiblemente estireno, alfa-metil-estireno y mezclas de los mismos, en donde la cantidad de alfa-metil-estireno es de 25 a 50 por ciento en moles basado en la cantidad total de estireno y alfa-metil-estireno en dicho bloque A, más preferiblemente estireno;
- El dieno conjugado es preferiblemente 1,3-butadieno, isopreno o mezclas de los mismos, más preferiblemente 1,3-butadieno;
- 25 • La estructura es un copolímero de bloques A-B-A lineal, un copolímero de tetrabloques A-B-A-B o un copolímero radial de bloques (A-B)_nX radial donde n es de 2 a 6. Para ciertas aplicaciones, se prefiere un copolímero de bloques lineal, mientras que para otras aplicaciones se prefiere un copolímero de bloques radial o ramificado. También es posible tener una combinación de un copolímero de bloques lineal y un copolímero de bloques radial;
- 30 • Posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-5% de los dobles enlaces de areno, y se ha reducido al menos aproximadamente 95% de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- Cada bloque A preferiblemente tiene un pico de pesos moleculares medios numéricos entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000, más preferiblemente entre aproximadamente 5.000 y 45.000, y cada bloque B preferiblemente tiene un pico de pesos moleculares medios numéricos (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000 si es un copolímero de bloques lineal y la mitad de esa cantidad si es un copolímero de bloques radial;
- 35 • La cantidad total de mono-alquencil-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es preferiblemente aproximadamente de 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso, más preferiblemente aproximadamente de 30 a 70 por ciento en peso.

2. Modificador de ablandamiento a medida hidrogenado

40 El modificador de ablandamiento a medida hidrogenado utilizado con el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde:

- 45 i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado hidrogenado en donde, antes de la hidrogenación, dicho modificador tiene un contenido de vinilo V_2 de modo que la relación de V_2/V_1 está entre 0,8 y 1,2;
- ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido al menos 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;
- iii. la relación (MW_2)/(MW_1) del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW_1) es 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 y un peso molecular máximo (MW_2) de 20.000; y
- 50 iv. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 a 7.000 y, cuando el PDI está entre 1,5 y menos de

aproximadamente 4,0, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 20.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico.

Lo que sigue a continuación son los intervalos preferibles para las propiedades del Modificador de Ablandamiento a Medida:

- 5 • Posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido al menos 95% de los dobles enlaces de dieno conjugado
- La relación $(MW_2)/(MW_1)$ del pico de pesos moleculares de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al pico de pesos moleculares de dicho bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado (MW_1) es 0,01 a 0,3, preferiblemente 0,05 a 0,2, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 g/mol y un peso molecular máximo de 20.000, preferiblemente un peso molecular de 2.000 a 8.000; y
- 10 • Cuando el copolímero de bloques es un copolímero de bloques de butadieno/estireno hidrogenado, el TSM es un polímero de butadieno hidrogenado y, cuando el copolímero de bloques es un copolímero de bloques de isopreno/estireno hidrogenado, el TSM es un polímero de isopreno hidrogenado.

3. Proceso global para obtener copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y modificador de ablandamiento a medida

- 15 La copolimerización aniónica de una disolución para formar los copolímeros selectivamente hidrogenados y los modificadores de ablandamiento a medida de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando, en gran medida, métodos y materiales previamente empleados. En general, la copolimerización se logra aniónicamente, utilizando selecciones conocidas de materiales adjuntos, incluyendo iniciadores de polimerización, disolventes, promotores y modificadores de estructura. En algunos casos, particularmente cuando el contenido de vinilo del dieno conjugado va a estar sobre 50%, puede que sea necesario utilizar un agente quelatante, incluyendo éteres de dialquilo y etilenglicol y poliésteres alifáticos tales como éter de dimetilo glicol dietileno y éter de dietilo glicol dietileno.

- 25 Un aspecto importante de la presente invención es controlar la microestructura o el contenido de vinilo del dieno conjugado el bloque B de copolímero selectivamente hidrogenado y en el modificador de ablandamiento. El término "contenido de vinilo" se refiere al hecho de que un dieno conjugado se polimeriza mediante adición 1,2 (en el caso del butadieno – en el caso del isopreno, sería adición 3,4). Aunque un grupo de "vinilo" puro se forma solo en el caso de polimerización con adición 1,2 de 1,3-butadieno, los efectos de la polimerización con adición 3,4 de isopreno (y adición similar para otros dienos conjugados) sobre las propiedades finales del copolímero de bloques serán similares. El término "vinilo" se refiere a la presencia de un grupo de vinilo pendiente en la cadena de polímero.
- 30 Cuando se refiere al uso de butadieno como el dieno conjugado, se prefiere que aproximadamente de 20 a 85 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensado en el bloque de polímero tengan una configuración de vinilo de 1,2 según lo determina el análisis NMR de protones. Para los copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensado deben tener una configuración 1,2. Esto se controla de manera efectiva variando la cantidad relativa del agente modificador de la microestructura. En US Pat. Re 27.145 se describen y enseñan relaciones adecuadas de agente de microestructura a litio.

- El disolvente utilizado como vehículo de polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el extremo vivo de la cadena aniónica del polímero en formación, se manipula fácilmente en unidades de polimerización comercial y ofrece las características de solubilidad adecuadas para el polímero resultante. Por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos no polares, que generalmente carecen de hidrógenos ionizables, son disolventes particularmente adecuados. Se usan con frecuencia los alcanos cíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, todos los cuales son relativamente no polares. Otros disolventes adecuados los conocerá alguien experto en la técnica y se pueden seleccionar para rendir con efectividad en una serie dada de condiciones procesales, la temperatura es uno de los factores principales a tener en consideración.

- 45 Los materiales iniciales para preparar nuevos copolímeros selectivamente hidrogenados y modificadores de ablandamiento de la presente invención incluyen los monómeros iniciales. El areno alquenilo se puede seleccionar a partir de estireno, alfa-metil-estireno, para-metil estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno y para-butil estireno o mezclas de los mismos. De ellos, el estireno es el más preferible y está comercialmente disponible y es relativamente barato en una serie de fabricantes. En ciertos casos, es preferible que el alquenil-areno utilizado para los bloques A sea
- 50 alfa-metil-estireno o una mezcla de alfa-metil-estireno y estireno. En ese caso, los bloques extremos tendrán un Tg o una temperatura de transición vítrea mayor. Esto se muestra en el Ejemplo 4 a continuación.

- Los dienos conjugados para uso en la presente memoria son 1,3-butadieno y butadienos sustituidos tales como isopreno, piperileno, 2,3-dimetil, 1,3-butadieno, y 1-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. De ellos, 1,3-butadieno es el más preferible. Como se emplea en esta memoria y en las reivindicaciones, "butadieno" se refiere específicamente a "1,3-butadieno".

Otros materiales iniciales importantes para las copolimerizaciones aniónicas incluyen uno o más iniciadores de polimerización, En la presente invención se incluyen, por ejemplo, compuestos de litio alquilo y otros compuestos de organolitio tales como s-butil-litio, n-butil-litio, t-butil-litio, amil-litio y otros por el estilo, incluyendo di-iniciadores tales como el aducto de di-sec-butil-litio de m-diisopropenil-benceno. En U.S. Pat. No. 6.492.469 se describen otros di-iniciadores. De los diversos iniciadores de polimerización, se prefiere s-butil-litio. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (incluyendo monómeros y disolvente) en una cantidad calculada sobre la base de una molécula iniciadora por cadena de polímero deseada. El proceso iniciador con litio es bien conocido y se describe, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.039.593 y Re. 27.145, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia.

Las condiciones de polimerización para preparar los copolímeros de la presente invención son típicamente similares a las utilizadas para las polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente -30°C a aproximadamente 150°C , más preferiblemente de aproximadamente 10° a aproximadamente 100° y, más preferiblemente, en vista de las limitaciones industriales, de aproximadamente 30°C a aproximadamente 90°C . Se lleva a cabo en una atmósfera inerte, preferiblemente nitrógeno, y también se puede realizar bajo presión en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bars. Esta polimerización generalmente requiere menos de aproximadamente 12 horas y se puede realizar en aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, dependiendo de la temperatura, la concentración de componentes de monómero, el peso molecular del polímero y la cantidad de agente de distribución que se use.

Con vistas a obtener un modificador de ablandamiento que tenga el índice de polidispersión adecuado (PDI), es deseable tener múltiples adiciones de iniciador y de monómeros de dieno para obtener polímeros que tengan una distribución de peso molecular más amplia que en los polímeros "normales" aniómicamente polimerizados. Un polímero de dieno "normal", preparado mediante una sola adición de un iniciador que reacciona rápidamente (relativo a las reacciones de propagación) con el monómero de dieno tendrá un PDI de aproximadamente 1,0 a 1,2. Los modificadores de ablandamiento preferibles de la presente invención tienen un PDI de entre 1,5 y 3,0. La forma más sencilla de aumentar la polidispersión es añadir múltiples cargas iniciadoras, sincronizadas adecuadamente para garantizar que haya ocurrido una cantidad significativa de polimerización entre cada adición. Este proceso conduce a un producto multimodal, las cadenas más grandes se forman a partir de la primera carga iniciadora y las menores a partir de la última. También se pueden obtener polidispersiones de hasta 2,0 si se realiza la polimerización utilizando una alimentación continua de monómero e iniciador en un reactor mixto tal como un reactor de tanque con agitación continua ("CSTR") También es posible producir polímeros con mayor polidispersión si se emplean iniciadores que reaccionen lentamente, de modo que las cadenas se inicien continuamente durante el transcurso del consumo de monómero. Se puede lograr un efecto similar añadiendo un agente de transferencia de cadena, que termina con el crecimiento de algunas cadenas mientras que da inicio a nuevas cadenas, durante el transcurso de la reacción de polimerización. Un ejemplo del último enfoque lo proporcionan las polimerizaciones de butadieno, iniciadas por n-butil-litio, en presencia de sal de potasio de p-metil-fenol, que se describe en X. Yang, Y. Wang y J. Jia, *J. Appl. Poly. Sci.*, 95, 1215-1219 (2005).

Como se emplea en esta memoria, "copolímero de bloques termoplástico" se define como un copolímero de bloques que tiene al menos un primer bloque de uno o más mono-alquencil-arenos, tales como estireno, y un segundo bloque de un polímero selectivamente hidrogenado de uno o más dienos. El método para preparar este copolímero de bloques termoplástico es mediante cualquiera de los métodos generalmente conocidos para las polimerizaciones de bloques. La presente invención incluye, como una realización, una composición de copolímero termoplástico, que puede ser un copolímero de dibloques, un copolímero de tribloques, un copolímero de tetrabloques o una composición multibloques. En el caso de la composición del copolímero de dibloques, un bloque es el bloque de homopolímero basado en areno alquencil y, polimerizado con eso, hay un segundo bloque de un polímero selectivamente hidrogenado de dieno. En el caso de la composición tribloque, comprende como bloques extremos el homopolímero basado en alquencil-areno vítreo y, como bloque central, el dieno selectivamente hidrogenado. Cuando se prepara una composición de copolímero de tribloques, el polímero de dieno selectivamente hidrogenado se puede designar en la presente memoria como "B" y el homopolímero basado en areno alquencil se puede designar como "A". Las composiciones tribloque A-B-A se pueden obtener mediante polimerización secuencial o mediante acoplamiento. Además de la configuración A-B-A lineal, los bloques se pueden estructurar para formar un polímero radial (ramificado), $(A-B)_nX$ o se pueden combinar ambos tipos de estructura en una mezcla. Algunos polímeros de dibloques A-B pueden estar presentes, pero preferiblemente al menos aproximadamente 70 por ciento en peso del copolímero de bloques es A-B-A o radial (o, de otro modo, ramificado, para tener 2 o más bloques resinosos terminales por molécula) para conferir resistencia.

La preparación de polímeros radiales (ramificados) requiere una etapa de postpolimerización llamado "acoplamiento". Es posible tener un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado ramificado y/o un modificador de ablandamiento a medida ramificado. En la fórmula radial anterior para el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado, n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, y X es el remanente o resto de un agente de acoplamiento. Se conoce en la técnica una serie de agentes de acoplamiento y se incluyen, por ejemplo, alcanos dihalos, haluros de silicona, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos (por ejemplo, adipato de dimelilo) y aceites epoxídicos. Los polímeros en forma de estrella se preparan

con agentes de acoplamiento de polialqueno que se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.985.830; 4.391.949; y 4.444.953; la patente de Canadá 716.645. Los agentes de acoplamiento de polialqueno adecuados incluyen divinil-benceno y preferiblemente m-divinilbenceno. Se prefieren tetra-alcoxisilanos tales como tetra-etoxisilano (TEOS), diésteres alifáticos tales como adipato de dimetilo y adipato de dietilo, y compuestos epoxi aromáticos tales como éteres diglicidílicos derivados de la reacción de bisfenol A y epiclorhidrina.

Otros posibles tratamientos de postpolimerización que se pueden utilizar para modificar más la configuración de los polímeros incluyen la terminación en cadena. La terminación en cadena simplemente evita que haya más polimerización y, con ello, evita que el peso molecular crezca más allá del punto deseado. Esto se logra mediante la desactivación de los átomos metálicos activos, particularmente los átomos metálicos alcalinos activos, y más preferiblemente los átomos de litio activos remanentes cuando todos los monómeros se han polimerizado. Los agentes efectivos de polimerización en cadena incluyen el agua, alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, etilhexanol 2, mezclas de los mismos y otros por el estilo; y ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico, mezclas de los mismos y otros por el estilo. Véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 4.788.361, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. En la técnica previa se conocen otros compuestos para desactivar los sitios de átomos metálicos vivos o activos y se puede usar también cualquiera de esos compuestos conocidos.

También es importante controlar el peso molecular de los diversos bloques. Como se emplea en esta memoria, el término "peso molecular" se refiere al peso molecular verdadero en g/mol del polímero de bloques del copolímero. Los pesos moleculares a los que se hace referencia en esta especificación y reivindicaciones se pueden medir con cromatografía de permeación con gel (GPC) utilizando estándares de calibración de poliestireno como se hace según la norma ASTM 3536. GPC es un método bien conocido en donde los polímeros se separan de acuerdo con el tamaño molecular, la molécula mayor eluye primero. La cromatografía se calibra utilizando estándares de peso molecular de poliestireno comercialmente disponibles. El peso molecular de los polímeros medidos utilizando GPC para calibrarlos son pesos moleculares equivalentes al estireno. El peso molecular equivalente al estireno se puede convertir a peso molecular verdadero cuando se conocen el contenido de estireno del polímero y el contenido de vinilo de los segmentos de dieno. El detector utilizado es preferiblemente una combinación de detector de índice refractivo y ultravioleta. Los pesos moleculares expresados en la presente memoria se miden en el pico de la traza del GPC, convertido a pesos moleculares verdaderos, y se le denomina comúnmente "pico de pesos moleculares".

4. Proceso de reactor separado para obtener componentes

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

a) Adición de la disolución del modificador de ablandamiento a medida antes o durante la preparación del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

De forma opcional, la disolución del modificador de ablandamiento a medida en su disolvente de polimerización se pudiera usar como disolvente para la síntesis del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Como el modificador a medida puede tener bajo peso molecular (relativo al peso molecular entrelazado para el polímero), es posible seleccionar condiciones para que contribuya poco a la viscosidad de la disolución de la mezcla. La viscosidad de la disolución es a menudo el factor limitante que afecta la cantidad de copolímero de bloques que se puede preparar en un proceso de polimerización por lotes. En este esquema, el modificador de ablandamiento a medida en esencia reemplaza algo del disolvente que se habría usado si el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se hubiera hecho de la forma usual. Cuando la disolución de la mezcla acaba, se generará más producto, copolímero de bloques base más modificador por libra de disolución de lo que se habría realizado si el copolímero de bloques base se hubiera preparado de forma normal. Se ha mejorado la eficiencia del proceso de polimerización.

b) Adición de disolución de modificador de ablandamiento a medida luego de preparar el copolímero de bloques base

El copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se pudiera preparar antes de añadir la disolución del modificador de ablandamiento a medida y las dos corrientes se pudieran mezclar antes de otras etapas en el tratamiento del polímero tales como la hidrogenación o el lavado o la adición de antioxidantes. Ese proceso se beneficiaría al no tener que aplicar estas técnicas de postpolimerización a dos corrientes separadas.

c) Adición de disolución de modificador de ablandamiento a medida justo antes del acabado.

Incluso si las disoluciones del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y el modificador de ablandamiento a medida solo se combinan inmediatamente antes de la etapa de remoción del disolvente, este proceso se beneficia debido a la facilidad de poder preparar los dos componentes mediante los métodos que sean más adecuados para cada uno de ellos. Los dos procesos de polimerización no se limitan sólo a esas condiciones de procesamiento que son compatibles con ambos preparados. Se prevé un proceso robusto. Además, se puede realizar un proceso de

remoción más energéticamente eficiente ya que la mezcla tendría más contenido de sólidos que la misma disolución inicial del copolímero de bloques.

d) Adición de disolución de modificador de ablandamiento a medida a una disolución de copolímero de bloques selectivamente hidrogenado disuelto de nuevo, y luego el acabado

- 5 En este ejemplo, se disuelve de nuevo un copolímero de bloques sólido selectivamente hidrogenado en un disolvente adecuado, y luego se combina con la disolución del modificador de ablandamiento a medida antes del acabado de ambos materiales juntos.

5. Proceso en un solo reactor para obtener componentes

10 Por otra parte, la preparación del modificador de ablandamiento a medida y el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en el mismo reactor obvia la necesidad de un segundo recipiente para polimerización y de equipamiento relacionado con el control del proceso. En este enfoque, los costos de equipamiento se pudieran reducir sustancialmente. Sin desear limitarse a los conceptos de procesos que se describen a continuación, los ejemplos siguientes se ofrecen como ilustraciones de cómo se pudiera poner en práctica este enfoque.

15 a) Preparación del modificador de ablandamiento a medida antes de preparar el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

Este enfoque es esencialmente el mismo que se esbozó anteriormente para el caso en que la disolución de modificador de ablandamiento a medida se use para reemplazar parte del disolvente para la preparación del copolímero de bloques. Todas las eficiencias de ese proceso se realizarían con el beneficio añadido de que solo se utilizaría un recipiente en el presente ejemplo.

20 b) Preparación del modificador de ablandamiento a medida durante la preparación del bloque B, donde el bloque B del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se sintetiza primero.

25 En este enfoque, se añadiría suficiente iniciador para iniciar al mismo tiempo la polimerización del modificador a medida y del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Cuando se haya polimerizado suficiente monómero (controlado mediante adición programada del monómero o controlado mediante el tiempo de terminación bajo un esquema cinéticamente regulado) para obtener el modificador a media del peso molecular deseado, se terminan los extremos vivos de la cadena para la porción del modificador a medida de la mezcla mediante la adición de la cantidad adecuada de una fracción prótica tal como un alcohol. Se permite que las cadenas vivas remanentes, que son las del incipiente copolímero de bloques bases, continúen la polimerización hasta completar el primer bloque del copolímero. La adición del(os) segundo(s) monómero(s) en ese punto permitiría construir un copolímero de bloques utilizando técnicas convencionales para la síntesis de esos polímeros (para incluir la adición secuencial de métodos de monómeros, químicas de acoplamiento y varias técnicas de postpolimerización tales como hidrogenación). Este enfoque tiene todas las ventajas del método que se describió primero en esta sección, con la ventaja adicional de que se ha eliminado una etapa en la polimerización de modo que se puede lograr un tiempo más rápido en el ciclo de polimerización.

35 c) Preparación del modificador de ablandamiento a medida durante la preparación del bloque B del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado, donde el bloque B es el último que se sintetiza

40 Lo contrario del proceso anterior es obtener el modificador de ablandamiento a medida durante la última etapa de la polimerización para el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. En este proceso, se añade una segunda carga de la especie iniciadora en un punto adecuado en la última etapa de la polimerización del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado para permitir "reiniciar" la polimerización y la suficiente propagación de la especie recién iniciada para generar el modificador de ablandamiento a medida con el peso molecular deseado. El lote reciente de iniciador se cargaría en una polimerización en curso en el momento adecuado para obtener la molécula adecuada. De forma alternativa, se pudiera añadir una carga reciente de monómero luego de añadir la nueva alcuota de iniciador para permitir polimerizar el modificador de ablandamiento a medida y completar la polimerización del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Entonces se terminaría la mezcla disolvente del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y el modificador a medida mediante la adición de una especie ácida y opcionalmente hidrogenada. Entonces se pudiera recuperar la mezcla resultante del disolvente usando los métodos normalmente utilizados para recuperar el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Como se describió anteriormente, este enfoque pudiera tener como resultado un tiempo más rápido en el ciclo de polimerización ya que el modificador a medida se prepara simultáneamente con el copolímero de bloques base.

50 d) Preparación del modificador de ablandamiento a medida luego de preparar el último segmento del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

55 En este enfoque, se completa la síntesis del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y se terminan opcionalmente los extremos vivos de la cadena del copolímero de bloques base mediante acoplamiento, protonación, reacción con un agente recubridor o transferencia de cadena a una especie iniciadora. En este punto de la preparación, se reinicia la polimerización añadiendo una cantidad adecuada de agente iniciador (pudiera ser en

parte o en total una especie activada de transferencia de cadena). Se añade suficiente monómero para completar la polimerización del modificador a medida, después de lo cual se añade un agente terminador para completar el proceso de polimerización. Este enfoque tiene ventajas similares a las esbozadas en el primer ejemplo anterior, con la salvedad de que la preparación del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado puede ser más sencilla (no se contamina con los agentes terminadores y cosas de este tipo). Entonces la mezcla del modificador a medida y el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se pudiera recuperar del disolvente utilizando cualquiera de los métodos estándar para la recuperación del copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

6. Etapa de hidrogenación

Luego de la polimerización, tanto el copolímero de bloques como el modificador de ablandamiento a medida se hidrogenan. La hidrogenación preferible es la hidrogenación selectiva de las porciones de dieno del copolímero de bloques final y el modificador de ablandamiento a medida. La hidrogenación generalmente mejora la estabilidad térmica, la estabilidad ante la luz ultravioleta, la estabilidad oxidativa y, por consiguiente, la intemperización del polímero final.

La hidrogenación se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los varios procesos de hidrogenación o hidrogenación selectiva que se conocen en la técnica previa. Por ejemplo, se ha logrado esa hidrogenación mediante la utilización de métodos tales como los que se enseñan, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.595.942; 3.634.549; 3.670.054; 3.700.633 y Re. 27,145, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia. Estos métodos operan en los polímeros hidrogenados que contienen insaturación etilénica o aromática y se basan en la operación de un catalizador adecuado. Ese catalizador, o precursor de catalizador, comprende preferiblemente un metal del Grupo VIII tal como níquel o cobalto que se combina con un agente reductor adecuado tal como un alquilo de aluminio o un híbrido de un metal seleccionado de los Grupos I-A, II-A y III-B de la tabla periódica de los elementos, particularmente litio, magnesio o aluminio. Este preparado se puede lograr en un disolvente o diluyente adecuado a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. Otros catalizadores útiles incluyen los sistemas catalizadores basados en titanio.

La hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales en que se haya reducido al menos aproximadamente el 90 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado y se haya reducido entre cero y 10 por ciento de los dobles enlaces de areno. Los intervalos preferibles son al menos aproximadamente 95 por ciento de reducción de los dobles enlaces de dieno conjugado y, más preferiblemente, aproximadamente 98 por ciento de reducción de los dobles enlaces de dieno conjugado. De manera alternativa, es posible hidrogenar el polímero de modo que se reduzca también la instauración aromática más allá del 10 por ciento de nivel mencionado anteriormente. Esa hidrogenación exhaustiva se logra generalmente a temperaturas mayores. En ese caso, los dobles enlaces tanto de dieno conjugado como de areno se pueden reducir en 90 por ciento o más.

Una vez completada la hidrogenación, es preferible extraer el catalizador agitando con la disolución de polímero una cantidad relativamente grande de ácido acuoso (preferiblemente 20-30 por ciento en peso), en una relación de volumen de aproximadamente 0,5 partes de ácido acuoso en 1 parte de disolución de polímero. Los ácidos adecuados incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos. Se continúa agitando a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 30 a 60 minutos mientras se rocía con una mezcla de oxígeno en nitrógeno. Se debe tener cuidado en esta etapa de evitar formar una mezcla explosiva de oxígeno e hidrocarburos.

Como se describió anteriormente, el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se puede hidrogenar de manera independiente y luego mezclarlo con la disolución que contiene el modificador de ablandamiento a medida antes de retirar el disolvente, o mezclarlos después de la polimerización e hidrogenarlos en un solo lote. Además, es posible utilizar un modificador de ablandamiento a medida no hidrogenado con el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado. Un beneficio de incorporar un TSM no hidrogenado con un copolímero selectivamente hidrogenado incluiría el aumento de la reactividad del copolímero hidrogenado en formulaciones donde se desea una mayor reactividad (por ejemplo, reticulación).

7. Etapa de acabado

La última etapa, luego de toda(s) la(s) polimerización(es) así como de la etapa de hidrogenación, es un tratamiento de acabado para retirar los polímeros finales del disolvente. Los expertos en la técnica conocen varios medios y métodos e incluyen el uso de vapor para evaporar el disolvente y la coagulación del copolímero seguida de filtración. El resultado final es una composición "limpia" de copolímero de bloques que es útil para una amplia gama de aplicaciones que constituyen un reto, según las propiedades de los mismos.

8. Usos finales y aplicaciones

Las composiciones de polímeros de la presente invención son útiles en una amplia gama de aplicaciones. Lo que sigue a continuación es una lista parcial de los muchos usos finales o aplicaciones potenciales: sobremoldeo, higiene personal, bienes extrudidos y moldeados, películas protectoras, empaquetamiento, cierres tales como corchos sintéticos y sellos de tapas, tuberías, calzado, envases incluyendo envases para alimentos o bebidas,

aplicaciones del interior de automotores, juntas de ventanas, geles de aceites, productos espumados, fibras que incluyen bicomponentes y monofilamentos, adhesivos, productos cosméticos y médicos.

- Finalmente, las composiciones de copolímeros de la presente invención se pueden componer con otros componentes que no afecten de manera adversa las propiedades del copolímero. Los materiales ejemplares que se pudieran usar como componentes adicionales incluirían, sin limitación alguna, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, surfactantes, ceras, promotores de flujo, aceites procesadores tradicionales, disolventes, particulados y materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y la manipulación en bolas de la composición. Además, las composiciones de copolímeros se pueden formular también con otros polímeros, incluyendo a modo de ilustración y no limitándose a ello, poliolefinas (por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de propileno, homopolímeros y copolímeros de etileno y homopolímeros y copolímeros de butileno), polímeros de estireno (por ejemplo, homopolímeros de poliestireno, HIPS, ABS, SAN), termoplásticos en ingeniería, poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, polímeros funcionalizados (por ejemplo, PP con éster de ácido maleico, S-EB-S con éster de ácido maleico), copolímeros de bloques de dieno estireno (por ejemplo, S-I-S, S-B-S, S-I/B-S), copolímeros de bloques de dieno estireno hidrogenados (por ejemplo, S-EB-S, S-EP-S, S-EP, S-EB) y por el estilo.
- Los ejemplos siguientes están destinados a ser solo ilustrativos y no se pretende que sean, ni deben interpretarse como que son, limitativos en modo alguno del alcance de la presente invención.

EJEMPLO # 1A

Se preparó una serie de modificadores de ablandamiento a medida (TSM) mediante polimerización aniónica de butadieno en presencia de éter dietílico, un agente de control de microestructuras. Los polímeros no saturados se hidrogenaron utilizando una técnica Ni/Al. Los residuos del catalizador de hidrogenación se retiraron de la disolución que contenía el TSM saturado mediante oxidación del Ni y extracción de las sales inorgánicas con una disolución acuosa ácida.

Se obtuvo un modificador de ablandamiento a medida representativo, TSM-8, en condiciones de polimerización aniónica estándar, iniciando la reacción del butadieno (0,4 kg) a 25°C con s-butil-litio, (38 g de una disolución al 14% en peso) en presencia de un agente de control de microestructuras, éter dietílico (121 g), usando ciclohexano (0,34gal) como disolvente. Se permitió que aumentara la temperatura de polimerización hasta aproximadamente 80°C. Cuando se completó la polimerización (aproximadamente 20 minutos), la reacción se terminó con aproximadamente 3 g de metanol. Se cargó una segunda alícuota de monómero de butadieno (0,4 kg) en la recién preparada (y terminada) disolución de polibutadieno y se reinició la polimerización mediante la adición de una segunda carga de s-butil-litio (37 kg de una disolución al 14% en peso). La segunda fase de la reacción de polimerización se controló entre 20 a 50°C. Cuando se completó la polimerización, los extremos vivos de la cadena de polímero se terminaron mediante la adición de aproximadamente 3 g de metanol.

Después se hidrogenó este polímero a una insaturación residual de aproximadamente 0,2 miliequivalentes de olefina/gramo utilizando un catalizador de Ni/Al (aproximadamente 150 ppm de Ni) a aproximadamente 700 LPPC de hidrógeno y temperaturas de hasta aproximadamente 85°C. El catalizador se oxidó y se extrajo haciendo entrar en contacto el cemento con ácido fosfórico acuoso mientras se rociaba con una mezcla de gas de N₂/O₂. Luego se lavó el cemento con agua destilada (mientras se rociaba con N₂/O₂) hasta que el cemento fue neutral (como se comprobó utilizando papel de pH). El contenido de sólidos de TSM-8 de la disolución en este punto fue de un poco más de 40% en peso.

Utilizando técnicas de polimerización aniónica y métodos de hidrogenación relacionados pero con diferentes cantidades de reactivos, se prepararon en reactores separados los modificadores de ablandamiento a medida "E/B" que se describen en la Tabla 1.

EJEMPLO # 1B

Se preparó una serie de modificadores de ablandamiento a medida (TSM) mediante polimerización aniónica de isopreno. Los polímeros no saturados se hidrogenaron utilizando una técnica de Ni/Al. Los residuos del catalizador de hidrogenación se retiraron de la disolución que contenía el TSM saturado mediante oxidación del Ni y extracción de las sales inorgánicas con una disolución acuosa ácida.

Se hizo un modificador de ablandamiento a medida representativo, TSM-13, en condiciones de polimerización aniónica estándar, iniciando la reacción de isopreno (0,4 kg) a 25°C con s-butil-litio (38 g de una disolución al 14% en peso) en presencia de un agente de control de microestructuras, éter dietílico (121 g), utilizando ciclohexano (1,54 litros) como disolvente. Se permitió aumentar la temperatura de polimerización hasta aproximadamente 80°C. Cuando se completó la polimerización (aproximadamente 20 minutos), se terminó la reacción con aproximadamente 3 g de metanol. Se cargó una segunda alícuota de monómero de butadieno (0,4 kg) en la recién preparada (y terminada) disolución de polibutadieno y se reinició la polimerización mediante la adición de una segunda carga de s-butil-litio (37 g de una disolución al 14% en peso). La segunda fase de la reacción de polimerización se controló entre 20 y 50°C. Cuando se completó la polimerización, se terminaron los extremos vivos de la cadena de polímeros mediante la adición de aproximadamente 3 g de metanol. Se centrifugó una alícuota de la disolución de polímero

- (1.985 g) para retirar los residuos insolubles (probablemente sales de litio). Luego se hidrogenó esta disolución de polímeros utilizando un catalizador de Ni/Al (aproximadamente 100 ppm de Ni) a aproximadamente 700 LPPC de hidrógeno y temperaturas de hasta aproximadamente 70°C. Se retiró una alícuota de TSM-13 de la disolución del producto y se detectó que tenía un nivel de insaturación residual de aproximadamente 0,02 miliequivalentes de olefina/gramo. El catalizador en el remanente de la disolución de polímero saturado se oxidó y se extrajo haciendo entrar el cemento en contacto con ácido fosfórico acuoso mientras se rociaba con una mezcla de gas de N₂/O₂. Después se lavó el cemento con agua destilada (mientras se rociaba con N₂/O₂) hasta que el cemento fue neutral (como se comprobó utilizando papel de pH). El contenido de sólidos de TSM-13 de la disolución en este punto fue de aproximadamente 10% en peso.
- 5
- 10 Usando técnicas de polimerización aniónicas y métodos de hidrogenación relacionados pero con diferentes cantidades de reactivos, se prepararon en reactores separados los modificadores de ablandamiento a medida "E/P" que se describen en la Tabla 1.
- 2, 6, 7 y 10 de los TSM no son de acuerdo con la invención reivindicada.

Tabla 1. Modificadores de ablandamiento a medida preparados por separado

Muestra	EB o EP	MW (kg/mol)	Vinilo (%)	Índice de Polidispersión
TSM-1A	EB	6.300	38	1,02
TSM-1B	EB	5.300	38	1,08
TSM-2*	EB	9.800	41	1,12
TSM-3	EP	6.300	7,1	1,13
TSM-4	EB	3.300	40	
TSM-5	EB	3.800	49	1,2
TSM-6*	EB	26.000	41	1,15
TSM-7*	EB	11.000	43	1,04
TSM-8	EB	5.300	42	1,07
TSM-9	EB	2.400	47	1,05
TSM-10*	EB	1.400	46	1,23
TSM-11	EB	6.800	38	1,57
TSM-12	EB	13.000	38	1,7
TSM-13	EP	6.700	6	1,35

- 15
- Donde "MW" = pico de pesos moleculares medido mediante cromatografía de permeación con gel utilizando poliestireno como estándar de calibración, "Vinilo" = porción de butadieno que se polimerizó mediante adición 1,2 y se mide usando un método de H-HMR, índice de polidispersión (PDI) es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico.

Tabla 2 – Copolímeros de bloque selectivamente hidrogenados (SHBC)

- G-1650-** Copolímero de bloques S-EB-S selectivamente hidrogenado con 30% en peso, contenido de estireno, y un contenido de vinil-butadieno antes de la hidrogenación de 38%, suministrado por KRATON Polymers
- 5 **G-1651-** Copolímero de bloques S-EB-S selectivamente hidrogenado con 33% en peso, contenido de estireno, contenido de vinil-butadieno antes de la hidrogenación de 38%, suministrado por KRATON Polymers.
- MD-6933-** Copolímero de bloques S-EB-S selectivamente hidrogenado con 30% en peso, contenido de estireno, contenido de vinil-butadieno antes de la hidrogenación de 40%, suministrado por KRATON Polymers.
- 10 **RP-6926-** Copolímero de bloques S-EB-S selectivamente hidrogenado con 20% en peso, contenido de estireno, peso molecular verdadero de 161.000 y contenido de vinil-butadieno antes de la hidrogenación de 38%, suministrado por KRATON Polymers.
- G-1657-** Copolímero de bloques S-EB-S selectivamente hidrogenado con 13% en peso, contenido de estireno, peso molecular verdadero de 148.000 y contenido de vinil-butadieno de 42%, suministrado por KRATON Polymers.
- G-1730-** Copolímero de bloques S-EP-S selectivamente hidrogenado con 20% en peso, contenido de estireno, suministrado por KRATON Polymers.
- 15 Se prepararon varias mezclas de modificadores de ablandamiento a medida y copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados de acuerdo con el procedimiento general siguiente: Se añadió la cantidad específica de copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y TSM a un disolvente de alto valor de cizalladura según Cowles, junto con cierta cantidad de ciclohexano, para formar una disolución que contenía aproximadamente 9 a
- 20 13% de sólidos en peso. Después se calentó la mezcla resultante a aproximadamente 90°C y se mezcló a aproximadamente 1.400 RPM durante 60 a 120 minutos. Luego se reextrajo el disolvente en un ciclón y la mezcla se recuperó como migas. En la Tabla 3 a continuación, se muestran las combinaciones resultantes que se utilizan en los ejemplos siguientes.

Tabla 3

# de Mezcla	# de SHBC	# de TSM	TSM (phr)
1	MD-6933	1A	50
2	G-1651	1B	100
3	G-1651	1B	50
4	G-1651	11	50
5	G-1651	12	50

- 25 Los materiales siguientes se utilizaron en los ejemplos a continuación:
- KLP 1203 – polibutadieno hidrogenado que tiene como promedio un grupo OH por molécula y un peso molecular de aproximadamente 3.000, suministrado por KRATON Polymers
 - Aceite Primol 352 – un aceite mineral parafínico suministrado por Esso.
 - PP HP501L – homopolímero de polipropileno con flujo en fusión 6 suministrado por Basell
 - PP HP501N – homopolímero de polipropileno con flujo en fusión 15 suministrado por Moplen
 - PP 5^a15H – homopolímero de polipropileno con flujo en fusión 5 suministrado por Dow Chemical
 - Kristallex 5140 – una resina de bloque final suministrada por Eastman Chemical.
 - Durcal 5 – carbonato de calcio de 5 micrones suministrado por Omya
 - PP 5E63 -- homopolímero de polipropileno con flujo en fusión 12 suministrado por Dow Chemical

- Drakeol 34 – un aceite mineral parafínico suministrado por Penreco
- Penrico 4434 – un aceite mineral parafínico suministrado por Penreco
- PE NA601 – polietileno de baja densidad

EJEMPLO # 2

- 5 Se prepararon varios compuestos con copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados y modificadores de ablandamiento a medida. Estas formulaciones se compararon con formulaciones que contenían aceite tradicional sin presencia de TSM. En la Tabla 4 a continuación se muestran las varias formulaciones y resultados.

Nebulización:

- 10 Los compuestos totalmente libres de aceite 2.2 (MD-6933 + TSM-1A + KLP 1203) y 2.4 (G-1651 con TSM-1B) muestran excelentes resultados de nebulización (>> 90%), lo que está acorde con la medición más precisa de la pérdida de peso luego de 4 semanas de envejecimiento por calor a 120°C. Los compuestos con TSM y aceite mezclados tienen peor nebulización, pero es mejor que la referencia 2.6.

Endurecimiento por compresión:

- 15 El mejoramiento del rendimiento a alta temperatura se mide mediante el endurecimiento por compresión, y el mejoramiento es evidente. La primera etapa es cambiar el polímero base de G-1651 (2.6) a MD-6933 (2.5) que tiene como resultado un mejoramiento del endurecimiento por compresión entre 10 y 15% a 100°C y 120°C. Si se reemplaza parte del aceite en los compuestos MD-6933 (2.5 y 2.1) con TSM, se tiene como resultado un mejoramiento del Envejecimiento por Compresión (CS) entre 10 y 15% a 100°C y 120°C.

Propiedades mecánicas:

- 20 La dureza del compuesto no se ve afectada por el cambio del polímero base o el reemplazo del aceite por TSM y KLP. Las propiedades de tracción indican que la presencia de TSM reduce el alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción y aumenta ligeramente el módulo. Pero las propiedades mecánicas son aún adecuadas para la mayoría de las aplicaciones.

Flujo espiral:

- 25 El flujo espiral puede predecir el comportamiento de procesamiento durante el moldeo por inyección. Los resultados muestran que hay reducciones significativas (30%) en la longitud del flujo espiral si se reemplaza el aceite con TSM. Las mediciones de DSC indican que el aceite normal es un plastificante para la fase PP, lo que no ocurre con el TSM. El resultado es una reducción en el flujo con TSM, pero es aún aceptable para el proceso de moldeo por inyección.

30 EJEMPLO # 3

Se prepararon varias formulaciones para las aplicaciones automotores rellenas típicas.

Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 5.

Nebulización:

- 35 Hay una relación evidente entre el contenido de aceite de los compuestos y la nebulización. Se logran valores de >95% para los compuestos rellenos basados en G-1651 y MD-6933 con un contenido de aceite efectivo de 14,3% p. (= 50 phr de aceite). Un aumento en el contenido de aceite a 28,6% p. (100 phr de aceite) tiene como resultado valores de nebulización de 92% y los compuestos sin TSM y 42,8% de aceite muestran valores de nebulización de <90%. Los valores de nebulización están de acuerdo con los valores hallados para la pérdida de peso luego de 4 semanas de envejecimiento a 120°C.

40 Endurecimiento por compresión:

Como se esperaba, el compuesto relleno basado en MD-6933 muestra valores de endurecimiento por compresión superiores a los de los compuestos basados en G-1651. De hecho, los compuestos de MD-6933/aceite/PP/carga igualan el rendimiento de G-1651/100 TSM/50 Aceite/PP/carga.

Propiedades mecánicas:

- 45 Todos los compuestos muestran valores de dureza casi idénticos. No hay efecto del polímero base o de la relación aceite-TSM en los compuestos. En la medida en que aumenta la fracción de TSM, el módulo aumenta ligeramente, mientras que la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura disminuyen ligeramente. Pero las propiedades mecánicas están aún a un nivel muy alto y son totalmente aceptables para las aplicaciones automotores.

ES 2 543 716 T3

Flujo en fusión/Flujo espiral:

- 5 Debido a un nivel mayor de plastificante de los compuestos cargados, el MFR es medible. La tendencia es como se esperaba. Un nivel creciente de TSM disminuye el MFR, y también el cambio del polímero base de G-1651 a MD-6933 tiene como resultado un MFR menor. Pero, nuevamente, los resultados del flujo espiral brindan una mejor predicción del comportamiento en el proceso de moldeo por inyección. Todos los compuestos muestran longitudes de flujo espiral muy aceptables en condiciones normales de moldeo por inyección. Las longitudes del flujo espiral se relacionan con el polímero base y la relación aceite/TSM.

Tabla 4

Número del compuesto		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Mezcla #1	phr	150	150				
MD-6933	phr					100	
Mezcla #2	phr				200		
Mezcla #3	phr			150			
G-1651	phr						100
Primol 352 oil	phr	50		50		100	100
KLP 1203	phr		50				
PPHP501L	phr	34	34	34	34	34	34
Aditivos	phr	1	1	0.4	0.4	0.4	0.4
Nebulización DIN 75201 A	%	84	94	73	98	nm	65
Cambio de peso 4 wk/120°C	% p.	-2,0	0,3	-2,0	0,5	nm	-3,0
Endurec. por compr. 24h							
70°C	%	32	29	33	30	35	36
100°C	%	38	39	47	41	47	58
120°C	%	42	43	56	49	56	69
DSC							
Temperatura de fusión de PP	°C	nm	nm	156	162	nm	151
Dureza Shore A							
30 segundos		58	59	61	63	60	60
Propiedades de tracción							
Módulo 300% MD	MPa	-	-	3,8	4,3	nm	3,6
Módulo 300% PMD	MPa	3,1	3,2	2,9	3,3	nm	2,4
Resistencia a la tracción MD	MPa	4,1	4,2	4,1	4,1	4,9	4,2
Resistencia a la tracción PMD	MPa	8,3	8,2	9,1	9,1	14,7	12,6
Alargamiento MD	%	272	240	400	300	260	500
Alargamiento PMD	%	630	626	700	650	850	900
Flujo espiral	(200°C)						
500 bar	grado	310	310	310	290	nm	400
750 bar	grado	460	450	470	420	nm	580
1000 bar	grado	580	560	610	530	nm	720

ES 2 543 716 T3

Tabla 5

Número del compuesto		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7
G1651ES	phr	100						
MD6933ES	phr		100					
Composición #1	phr			150	150			
Composición #2	phr					200		
Composición #3	phr						150	150
Aceite Primol 352	phr	150	150	100	50	50	100	50
KLP 1203	phr				50			50
PPHP501L	phr	40	40	40	40	40	40	40
Durcal 5	phr	60	60	60	60	60	60	60
Aditivos	phr	1	1	1	1	1	1	1
Nebulización DIN 75201 A	%	84	88	92	96	96	94	97
Pérd. de peso 4 wk/120°C	% p.	6,0	4,0	3,1	1,5	1,7	3,4	1,8
Contenido de aceite en formulación	% p.	42,8	42,8	28,6	14,3	14,3	28,6	14,3
Contenido + KLP in situ	% p.	0,0	0,0	14,3	28,6	28,6	14,3	28,6
Endurec. por compr. 24h								
70°C	%	42	34	31	30	28	31	29
100°C	%	63	45	43	41	43	49	44
120°C	%	75	52	48	46	52	60	53
Dureza Shore A								
30 segundos		52	52	52	53	55	53	53
Propiedades de tracción								
Módulo 300% MD	MPa	3,0	2,8	3,2	3,4	3,2	2,7	2,2
Módulo 300% PMD	MPa	2,1	2,1	2,2	2,3	2,3	2,1	2,1
Resist. a la tracción MD	MPa	4,5	6,4	4,5	5,0	4,4	4,9	4,8
Resist. a la tracción PMD	MPa	10,5	10,1	8,0	8,3	7,4	9,0	8,1
Alargamiento MD	%	720	765	528	524	560	690	627
Alargamiento PMD	%	960	908	817	825	811	906	846
Veloc. de flujo en fusión	g/10							
MFR 230°C, 5kg	min	90	35	20	15	45	70	45
MFR 200°C, 5kg	min	25	10	6	4	16	23	18
Flujo espiral (200°C)								
500 bar	grado	490	440	410	380	390	430	420
750 bar	grado	660	620	570	540	550	600	570
1.000 bar	grado	810	740	710	670	670	750	710

EJEMPLO # 4

- 5 En el ejemplo # 4, se preparó un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado (SHBC 8766) que contenía bloques extremos de estireno/ α -metil-estireno y un bloque central de butadieno hidrogenado utilizando un agente de acoplamiento de metil-trimetoxisilano de la forma siguiente: se cargaron 0,9 kg de ciclohexano, 0,12 kg de éter dietílico y 0,43 kg de alfa-metil-estireno ("aMSt") en un autoclave de acero inoxidable, y la temperatura de reacción se ajustó a 40°C. Se añadieron aproximadamente 150 mililitros de una disolución de 4,3 g/mililitro de s-butil-litio en ciclohexano, y se añadieron 0,57 kg de estireno durante un período de 30 minutos, a 40°C. Aproximadamente 10 minutos después de completarse la adición de estireno, se transfirieron 0,33 kg de esta disolución a un segundo reactor que contenía 2,8 kg de ciclohexano, 0,22 kg de éter dietílico y 0,064 kg de butadieno, que se habían

purificador mediante titulación. Se añadieron otros 0,53 kg de butadieno durante un período de 20 minutos; la temperatura de reacción se mantuvo a aproximadamente 60°C. Después de la reacción del butadieno, se añadieron 0,75 g de metil-trimetoxisilano (MTMS, aproximadamente 0,45 moles por mol de cadenas vivas) para acoplar las cadenas vivas de polímero de dibloques. Se permitió que esta reacción continuara durante 60 minutos, y luego se añadió metanol para terminar cualesquiera cadenas no acopladas. El polímero resultante se analizó mediante GPC y ¹H NMR; se usó ¹H NMR del cemento para estimar la concentración del monómero aMSt sin reaccionar en el primer reactor. Estos datos se usaron para estimar el contenido de aMSt del bloque St/aMSt. El polímero resultante se componía de un bloque de St/aMSt con un peso molecular de aproximadamente 11,6 kg/mol, y un contenido de aMSt de aproximadamente 41% en peso. El dibloque producido en la segunda etapa tenía un peso molecular de aproximadamente 55 kg/mol y un contenido de vinil-butadieno de 38%. Las áreas UV en el cromatograma GPC están de acuerdo con aproximadamente 90% de las cadenas de copolímero transferidas añadiendo butadieno para producir el dibloque deseado. El remanente se terminó en algún punto durante la copolimerización o la transferencia. El GPC del producto acoplado indica aproximadamente 78% de las cadenas acopladas; aproximadamente 40% de las cuales eran lineales, la mayor parte del remanente fue de copolímeros (radiales) de 3 ramas. Este polímero se hidrogenó selectivamente a una instauración de dieno residual de aproximadamente 0,55 miliequivalentes de olefina/gramo utilizando un catalizador de Co/Al (aproximadamente 40 ppm Co) en aproximadamente 700 LPPC de hidrógeno y temperaturas de hasta aproximadamente 75°C. El catalizador se oxidó y se extrajo haciendo entrar el cemento en contacto con ácido fosfórico acuoso mientras se rociaba con una mezcla de gas de N₂/O₂. Después se lavó el cemento con agua destilada (mientras se rociaba con N₂/O₂) hasta que el cemento fue neutral (como se comprobó utilizando papel de pH). Después se recuperaron los polímeros mediante coagulación con agua caliente.

El polímero resultante – SHBC # 8766 – se compuso entonces con otros varios componentes y se evaluó. Las formulaciones se muestran en la Tabla 6 y los resultados en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 6

No. de Muestra	4-1-ref	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7
KG-1650, pbw	100	100					
SHBC-8766, pbw			100	100	100		
RP-6926, pbw						100	100
Primol 352, pbw	50		50			50	
TSM-5, pbw		50		57	50		50
Moplen HP501N, pbw	35	35	35	35		35	35
Kristallex 5140, pbw					35		
Aditivos, pbw	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

25

Tabla 7

No. de Muestra	4-1-ref	4-2	4-3	4-4	4-5
Dureza Os - 30s	71-69	74-71	68-65	67-63	40-36
Endurec.por Compres. 24 horas 55°C	77	50	61	37	31
Endurec.por Compres. 24 horas 70°C	100	76	85	51	49
Endurec.por Compres. 24 horas 85°C	>100	95	99	71	72
Par tursor /Temp. de fusión /°C	8/203	11/205	11/203	16/205	14/208

EJEMPLO # 5

En el ejemplo # 5, se compararon varias formulaciones que contenían G-1657 y TSM de polibutadieno hidrogenado (EB con bajo peso molecular, TSM-2) y G-1730 y TSM de poliisopreno hidrogenado (EP con bajo peso molecular, TSM-3) con formulaciones que contenían copolímeros de bloques y aceite extensor normal (Drakeol 34). Se prepararon formulaciones en un cabezal de mezcladora Brabender a 210°C. Los resultados, que se muestran a continuación en la Tabla 8, muestran que la adición de TSM 2 a G-1657 y TSM-3 a G-1730 aumenta significativamente la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura si se compara con el aceite de proceso normal sin cambiar el módulo a un alargamiento de 100%, 300% o 500%. No obstante, es probable que la purga de aceite se convierta en un problema con TSM-2 de mayor peso molecular.

Tabla 8

No. de Muestra	5.1 Porcentaje	5.2 Porcentaje	5.3 Porcentaje	5.4 Porcentaje	5.5 Porcentaje	5.6 Porcentaje
G-1657	70	70	0	0	0	0
G-1730	0	0	70	70	90	90
Drakeoil 34	20		20		10	
TSM-2		20				
TSM-3				20		
PE NA601	10	10	10	10	0	0

PROPIEDADES Tensión-Deformación

No. de Muestra	5.1 Porcentaje	5.2 Porcentaje	5.3 Porcentaje	5.4 Porcentaje	5.5 Porcentaje	5.6 Porcentaje
Tensión Máx de Rotura, psi	700	811	475	849	1061	1555
Deform. de Rotura. %	902	1157	614	898	898	1027
Tensión a 50%, psi	113		98		133	
Tensión a 100%, psi	141	137	123	120	168	156
Tensión a 200%, psi	172		162		221	
Tensión a 300%, psi	207	209	209	209	290	279
Tensión a 500%, psi	316	318	352	378	514	531

EJEMPLO 6

En el ejemplo # 6, se comparan formulaciones que contienen KRATON G-1650, aceite o TSM y polipropileno. La Formulación 6-2 es el control, los resultados se muestran con G-1650, un aceite extensor normal y polipropileno, mientras que la Formulación 6-1 se preparó según la presente invención y contiene G-1650, TSM-5 y polipropileno. Como se muestra en la Tabla 9 a continuación, la adición de TSM-5 como reemplazo del aceite extensor normal mejoró enormemente la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura. Aún más llamativa es la reducción en el endurecimiento por compresión a 70°C. El control exhibe 98%, lo que significa que se relaja completamente, mientras que la misma composición hecha con TSM-5 se

Tabla 9

FORMULACIÓN	6-1	6-2
	Porcentaje en peso	Porcentaje en peso
G-1650	44,5	44,5
TSM-5	37	0
Aceite Penrico 4434	0	37
PP 3622	18,5	18,5

ES 2 543 716 T3

	Tensión Máx. de Rotura, psi	600	470
	Deform. de Rotura, %	440	250
	Tensión al 100%, psi	280	370
	Endurec. por Compresión @ 70C, %	67	98
5	Dureza (lectura @ 10 s)	60,5	59

EJEMPLO 7

En el ejemplo # 7, se compusieron mezclas de TSM con distintos pesos moleculares y un tetrabloque S-EB-S-EB selectivamente hidrogenado y los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación. El tetrabloque (copolímero de bloques butadieno/estireno hidrogenado) tenía pesos en moles de 7.000-65.000-8.500-6.500. El aceite fue Drakeol 34. Se comprobó el tetrabloque como un polímero puro, en una mezcla de 80 partes de copolímero de bloques y 20 partes de aceite, y en combinaciones de 80 partes de copolímero de bloques y 20 partes de TSM. En todos los casos, el TSM fue un polibutadieno hidrogenado. A continuación se muestran los pesos moleculares de los TSM utilizados. TSM 6 y 7 no se corresponden con la invención. Las películas se fundieron a partir de combinaciones de polímero 80/20/TSM disueltas en ciclohexano. Las películas fundidas se moldearon por compresión en películas más delgadas (aproximadamente 15 mil) para la prueba de tracción. La composición de aceite se preparó en un mezclador Brabender y se moldeó por compresión en una película delgada de 15 mil de grosor para la prueba.

TSM-6, MW= 25,8K

TSM-7, MW= 11,1K

20 TSM-8, MW= 5,3K

TSM-9, MW= 2,4K

TSM-10, MW= 1,4K

25 Como se muestra en la Tabla 10 a continuación, la adición de TSM 7, 8, 9 o 10 proporciona mucha más resistencia en comparación con el aceite de control. La adición de TSM permite reducir el módulo y la viscosidad del homopolímero hasta un nivel deseado y aún retiene la resistencia a la tracción y el alargamiento comparables a los del polímero puro.

Tabla 10

<u>Aceite o TSM</u>	Puro	Drakeol	TSM-6	TSM-7	TSM-8	TSM-9	TSM-10
Propiedades							
30 Tensión-Esfuerzo							
Tensión Máx. LPPC	4.533	3.104	4.085	4.936	4.489	4.778	4.685
Alargam. al fallar, %	941	1.211	1.117	1.183	1.160	1.194	1.208
50% módulo, LPPC	204	131	121	101	100	96	104
100%, módulo, LPPC	255	165	162	139	141	134	144
35 200%, módulo, LPPC	360	205	221	185	191	186	193
300%, modulo, LPPC	503	270	300	266	258	251	259
500%, módulo, LPPC	962	489	546	523	477	494	474
	2 sacados,		todos sacados	4 sacados	2 sacados	todos sacados	todos sacados
	2 rotos	todos rotos		1 roto	2 rotos		
40 Viscosidad	3,50E+06	7,50E+05	2,5E+06	2,00E+06	1,70E+06	1,20E+06	9,50E+05
a 250C (cps)							

Además, los diversos TSM se compusieron con copolímero de bloques S-EB-S G-1650 y polipropileno, como se muestra en la Tabla 1 a continuación. Como se aprecia en la Tabla 11, la adición de TSM 6, 7 y 8 mejora mucho el endurecimiento por compresión y mejora también la resistencia a la tracción. Como el peso molecular del TSM se reduce, la resistencia a la tracción aumenta, pero el endurecimiento por compresión aumenta. TSM-8 ofrece el mejor balance de propiedades para esta composición. Las composiciones 7-3 y 7-4, que contenían TSM-7 y TSM-6, respectivamente, tienen tensión de rotura que no mejora mucho en relación con las composiciones con aceite. Además, las composiciones 7-3 y 7-4 fueron blancas, lo que indica que las composiciones eran no homogéneas y sujetas a purga.

Tabla 11

10	No. de Muestra	7-1 TSM-9	7-2 TSM-7	7-3 TSM-8	7-4 TSM-6	7-5 Aceite
		Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje
	G1560	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7
	TSM	42,7	42,7	42,7	42,7	
	Penrico 4434 (Drakeol 34)	0	0	0	0	42,7
15	Fina PP 3622 (MFI=28)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
	Aditivo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PROPIEDADES Tensión-Deformación						
	Tensión Máx. de Rotura, psi	1293	1132	782	606	409
20	Deform. de Rotura, %	947	906	834	680	592
	Tensión a 25%, psi	95	108	118	115	63
	Tensión a 50%, psi	143	154	162	132	97
	Tensión a 100%, psi	210	218	202	150	145
	Tensión a 200%, psi	309	310	240	195	229
25	Tensión a 300%, psi	389	382	283	255	280
	Tensión a 500%, psi	583	557	426	428	375
Endurec. por compres. @ 22 hrs,						
	70°C, 20 min %	100	77	73	70	100
	Flujo en fusión @ 200C, 5kg	43	15	14	11	136
30	Dureza (Shore A)	53	53	53	50	44

EJEMPLO # 8

En el ejemplo # 8, se utilizaron dos TSM diferentes en dos formulaciones distintas. La Mezcla # 4 contiene TSM-11 que tiene un PDI de 1,6 y un pico de pesos moleculares medios numéricos de 6.800, mientras que la mezcla # 5 contiene TSM-12 que tiene un PDI de 1,7 y un pico de pesos moleculares medios numéricos de 13.000. En este ejemplo se usa S-EB # 1 como suavizante comparativo y es un copolímero de dibloques de butadieno-estireno selectivamente hidrogenado con un peso molecular de 64.000 g/mol y 16% de contenido de poliestireno. Se sabe que la adición de dibloque se puede usar para lograr muchos de los mismos efectos del aceite tales como la promoción de flujo mientras que se reduce el rendimiento a alta temperatura. Las formulaciones utilizadas en este Ejemplo se muestran en las Tablas 12 y 13 a continuación. Las formulaciones 8.4 y 8.8 contienen ambas 66 phr de S-EB # 1, de modo que la porción EB permanece a 50 phr para comparación.

En ambas formulaciones, las mezclas # 4 y # 5 tienen como resultado compuestos de similar dureza y rigidez mientras que proporcionan un mejoramiento en el endurecimiento por compresión a todas las temperaturas que se probaron. Esto ilustra la efectividad de los TSM de mayor polidispersión. TSM-11 proporciona el mayor mejoramiento en el endurecimiento por compresión. En ambos casos, S-EB #1 usado con fines comparativos también tiene como resultado formulaciones de similar dureza pero no ofrece mejoramiento alguno en el endurecimiento por compresión.

ES 2 543 716 T3

La purga de aceite (OBO) se evaluó después de cuatro semanas de envejecimiento por calor a 120°C. Se colocaron placas moldeadas por inyección en un horno sobre lámina de aluminio recubierta con Teflon. Después de cuatro semanas a 120°C, se evaluó la superficie de las placas además de medir la pérdida de peso. Ninguna de las formulaciones exhibió purga de aceite.

5

Tabla 12

Número de Formulación	8.1	8.2	8.3	8.4
G1651H	100			100
Mezcla #4		150		
Mezcla #5			150	
S-EB #1				66
PP5A15H	34	34	34	34
Drakeol 34	100	50	50	50
Aditivos	0,6	0,6	0,6	0,6
MFR @ 230°C/5kg, g/10 ¹	4,7	3,9	3,9	N/D
Dureza, 10s	58	56	53	56
Tracción, MD				
100% Módulo, LPPC	265	270	260	315
300% Módulo, LPPC	390	415	425	530
Resist. a la Tracción, LPPC	820	495	540	560
Alargamiento, %	680	405	425	435
Tracción, TD				
100% Módulo, LPPC	210	195	180	210
300% Módulo, LPPC	320	330	320	360
Resist. a la Tracción, LPPC	1.780	1.030	810	935
Alargamiento, %	880	735	670	740
Endurec. por Compres.				
70°C/22hrs, %	40	37	35	65
100°C/22hrs, %	66	60	58	75
120°C/22hrs, %	74	65	70	85
¿OBO en cualquier condición?	no	no	no	no
¿120°C/4 wk envejecim., OBO?	no	no	no	no

Tabla 13

Número de Formulación	8.5	8.6	8.7	8.8
G1651H	100			100
Mezcla #4		150		
Mezcla #5			150	
S-EB#1				66
PP5A15H	40	40	40	40
Drakeol 34	150	100	100	100
CaC03	65	65	65	65
Aditivos	1,6	1,6	1,6	1,6
MFR@230°C/5kg.g/10'	53	80	45	N/D
Dureza, 10s	51	47	49	52
Tracción, MD				
100% Módulo, LPPC	185	180	180	210
300% Módulo, LPPC	280	275	285	400
Resist. a la Tracción, LPPC	1.235	570	545	505
Alargamiento, %	865	685	640	425
Tracción, TD				
100% Módulo, LPPC	150	140	135	160
300% Módulo, LPPC	235	225	230	275
Resist. a la Tracción, LPPC	1.370	945	765	620
Alargamiento, %	935	915	835	710
Endurec. por Compresión				
70°C/22hrs, %	40	36	38	65
100°C/22hrs, %	71	62	68	74
120°C/22hrs, %	76	67	72	79
¿OBO en cualquier condición?	no	no	no	no
¿120°C/4 wk envejecim., OBO?	no	no	no	no

EJEMPLO 9

La apariencia de las partes es extremadamente importante para las aplicaciones transparentes en la industria médica y de los compuestos. La formación de gel es un obstáculo significativo para la buena apariencia de las partes tanto en las partes transparentes como en las coloreadas. La formación de partículas de gel es provocada a menudo por la incorporación de aceite no homogéneo cuando el aceite de proceso se combina en seco con copolímeros de bloques tradicionales. Este ejemplo ilustra que los TSM usados en conjunción con el aceite tradicional tienen como resultado una reducción significativa en la formación de gel en una parte final moldeada por inyección o extrudida. Las formulaciones 9.1 y 9.2 se compusieron en una extrusora con husillos gemelos utilizando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Posteriormente, las formulaciones se extrudieron en tiras delgadas. Las tiras se clasifican visualmente de forma cualitativa en términos de frecuencia de gel y tamaño de gel, siendo el peor y 0 siendo el mejor. La clasificación cualitativa se expresa en términos de frecuencia x tamaño. Se puede ver que las partículas de gel se eliminan virtualmente en la formulación 9.2 que contiene 50 phr de TSM-1B, mientras que la formulación 9.1 tiene una cantidad significativa de partículas de gel observables. Se debe señalar que se usó el mismo lote de G-1651 en la creación de la mezcla # 3 y la formulación 9.1 con fines comparativos.

ES 2 543 716 T3

Formulación	9.1	9.2
G-1651	100	
Mezcla #3		150
PP 5E63	37	37
Drakeol 34	190	140
Irganox 1010	0,3	0,3
Total	327,3	327,3
Geles (frecuencia x tamaño)	>4x4	<1x<1 (sin geles)
Dureza, Shore A	32	40

REIVINDICACIONES

1. Una composición nueva de copolímeros de bloques que comprende:

(a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques sólido selectivamente hidrogenado que tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en donde:

i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquencil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de vinilo (V₁) entre un 25 por ciento en peso y un 85 por ciento en peso;

ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno y se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

iii. teniendo cada bloque A un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y teniendo cada bloque B un peso molecular medio numérico (MW₁) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y

iv. la cantidad total de mono-alquencil-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

(b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de ablandamiento hidrogenado a medida que se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde:

i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado hidrogenado en donde, antes de la hidrogenación, dicho modificador tiene un contenido de vinilo V₂, de modo que la relación de V₂/V₁ está entre 0,8 y 1,2;

ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

iii. la relación (MW₂)/(MW₁) del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW₂) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW₁) es 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW₂) de 2.000 y un peso molecular máximo (MW₂) de 20.000; y

iv. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento está entre 2.000 y 7.000, y cuando el PDI está entre 1,5 y 4,0, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 20.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico;

y

en donde:

- dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se forma o se disuelve en disolución en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de ablandamiento a medida se forma en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;

- dichas primera y segunda disoluciones se combinan para formar una disolución común; y

- se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde dichas primera y segunda soluciones se combinan para formar una disolución común mediante uno de los medios siguientes:

(I) combinando la primera y la segunda disolución después de la polimerización tanto del copolímero de bloques como del modificador de ablandamiento a medida, y antes de la hidrogenación, y dicha disolución común se hidrogena; o

(II) combinando la primera y la segunda disolución después de la hidrogenación tanto del copolímero de bloques como del modificador de ablandamiento a medida, y antes del acabado; o

(III) añadiendo la segunda disolución a la primera disolución antes de la polimerización de dicho copolímero de bloques, y luego continuando con la polimerización, la hidrogenación y el acabado; o

(IV) añadiendo la segunda disolución a la primera disolución durante la polimerización de dicho copolímero de bloques; o

(V) disolviendo de nuevo un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en un disolvente para formar una primera disolución, polimerizando e hidrogenando el modificador de ablandamiento a medida en una segunda disolución, combinando la primera y la segunda disolución, y luego acabando la mezcla disolvente.

3. Una composición nueva de copolímero de bloques que comprende:

5 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado que tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, $(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en donde:

10 i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquencil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de al menos un dieno conjugado que tiene un contenido de vinilo (V_1) entre 25 por ciento en peso y 85 por ciento en peso;

ii, posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno y se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

15 iii. cada bloque A que tiene un pico de pesos moleculares entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B que tiene un peso molecular máximo (MW_1) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y

iv. la cantidad total de mono-alquencil-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

20 (b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de ablandamiento hidrogenado a medida que se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde;

i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado hidrogenado en donde, antes de la hidrogenación, dicho modificador tiene un contenido de vinilo V_2 de modo tal que la relación de V_2/V_1 es entre 0,8 y 1,2;

25 ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido al menos aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

iii. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW_1) es de 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2.000 y un peso molecular máximo (MW_2) de 20.000; y

30 iv. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento es entre 2.000 y 7.000, y cuando el PDI es entre 1,5 y 4,0, el peso molecular medio numérico es entre 2.000 y 20.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico;

y

en donde

35 - dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se forma en disolución en un reactor en presencia de un disolvente y dicho modificador de ablandamiento a medida se forma en la misma disolución en el mismo reactor; y

- se retira el disolvente de la disolución, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.

40 4. La composición según la reivindicación 1 o 3, en donde dicho mono-alquencil-areno para el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se selecciona a partir de estireno, alfa-metil-estireno y mezclas de los mismos y en donde dicho dieno conjugado para el copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y el modificador de ablandamiento se seleccionan a partir de isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.

45 5. La composición según la reivindicación 4, en donde dicho dieno conjugado es butadieno, y en donde aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en moles de las unidades de butadieno condensado en el bloque B y en el modificador de ablandamiento tienen configuración 1,2 antes de la hidrogenación.

50 6. La composición según la reivindicación 5, en donde dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se selecciona a partir de (i) copolímeros de bloques que tienen una estructura general A-B-A, dicho bloque A tiene un peso molecular entre 5.000 y 45.000, dicho bloque B tiene un peso molecular entre 30.000 y 300.000, y (ii) copolímeros de bloques que tienen una estructura general $(A-B)_nX$ donde n está entre 2 y 6, dicho bloque A tiene un peso molecular entre 5.000 y 45.000, dicho bloque B tiene un peso molecular entre 30.000 y 150.000, y en donde

dicho modificador de ablandamiento tiene un peso molecular medio numérico entre 2.000 y 7.000 y un índice de polidispersión de entre 1,0 y menos de 1,5.

5 7. La composición según la reivindicación 5, en donde dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se selecciona a partir de (i) copolímeros de bloque que tienen una estructura general A-B-A, dicho bloque A que tiene un peso molecular entre 5.000 y 45.000, dicho bloque B que tiene un peso molecular entre 30 000 y 300 000, y (ii) copolímeros de bloque que tienen una estructura general (A-B)_nX donde n está entre 2 y 6, dicho bloque A que tiene un peso molecular entre 5.000 y 45.000, dicho bloque B que tiene un peso molecular entre 30.000 y 150.000, y en donde dicho modificador de ablandamiento tiene un peso molecular medio numérico entre 2.000 y 20.000 y un índice de polidispersión entre 1,5 y 4,0.

10 8. La composición según la reivindicación 5, en donde dicho agente suavizante se polimeriza antes, durante o después de la polimerización del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado.

15 9. La composición según la reivindicación 4, en donde dicho bloque A consiste en una mezcla de estireno y alfa-metil-estireno, en donde la cantidad de alfa-metil-estireno es de 25 a 50 por ciento en moles basado en la cantidad total de estireno y alfa-metil-estireno en dicho bloque A, y dicho dieno conjugado se selecciona a partir del grupo que consiste en isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos.

10. La composición del copolímero de bloques según la reivindicación 1 o 2, en donde:

- dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se disuelve en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de ablandamiento se polimeriza en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;

20 - dichas primera y segunda soluciones se combinan para formar una disolución común; y

- se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.

25 11. Una composición formulada que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y al menos un componente seleccionado entre las cargas, refuerzos, aceites extensores de polímeros, resinas adherentes, lubricantes, estabilizadores, polímeros de estireno, antioxidantes, copolímeros de bloques dieno/estireno y poliolefinas.

12. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 11, en donde dicho artículo se forma en un proceso seleccionado a partir de moldeo por inyección, sobremoldeo, inmersión, extrusión, moldeo por rotación, moldeo en hueco, hiladura de fibras, fabricación de películas o espumado.

30 13. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 11, en donde dicho artículo se selecciona a partir de cierres, corchos sintéticos, sellos de tapas, tuberías, envases de alimentos, envases de bebidas, partes del interior de automotores, juntas de ventanas, geles de aceites, productos espumados, fibras de bicomponentes, monofilamentos, adhesivos, productos cosméticos y médicos.

14. Una composición nueva de copolímero de bloques que contiene:

35 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques selectivamente hidrogenado que tiene la configuración general A-B, A-B-A, A-B-A-B, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX o mezclas de los mismos, donde n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y en donde:

40 i. antes de la hidrogenación, cada bloque A es un bloque de polímero de mono-alquencil-areno y cada bloque B es un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de vinilo (V₁) entre 25 por ciento en peso y 85 por ciento en peso;

ii. posteriormente a la hidrogenación, se ha reducido aproximadamente 0-10% de los dobles enlaces de areno y se ha reducido aproximadamente 90% de los dobles enlaces de dieno conjugado;

45 iii. cada bloque A que tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B que tiene un peso molecular medio numérico (MW₁) entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 300.000; y

iv. la cantidad total de mono-alquencil-areno en el copolímero de bloques hidrogenado es de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso; y

50 (b) 5 a 250 partes en peso de un modificador de ablandamiento a medida no hidrogenado que se relaciona estructuralmente con el carácter del bloque B de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado en donde:

i. dicho modificador de ablandamiento contiene al menos un dieno conjugado no hidrogenado que tiene un contenido de vinilo V_2 , de modo que la relación de V_2/V_1 es entre 0,8 y 1,2;

5 ii. la relación $(MW_2)/(MW_1)$ del peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento (MW_2) al peso molecular medio numérico de dicho bloque B (MW_1) es de 0,01 a 0,3, con un peso molecular mínimo (MW_2) de 2 000 y un peso molecular máximo (MW_2) de 20.000; y

10 iii. cuando el índice de polidispersión (PDI) de dicho modificador de ablandamiento está entre 1,0 y menos de 1,5, el peso molecular medio numérico de dicho modificador de ablandamiento es aproximadamente 2.000 y 7.000, y cuando el PDI está entre 1,5 y 4,0, el peso molecular medio numérico está entre 2.000 y 20.000, donde el índice de polidispersión es la relación del peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico;

y

en donde:

15 - dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado se forma en disolución en presencia de un disolvente en un primer reactor para formar una primera disolución y dicho modificador de ablandamiento a medida se forma en disolución en presencia de un disolvente en un segundo reactor para formar una segunda disolución;

- dichas primera y segunda soluciones se combinan para formar una disolución común; y

- se retira el disolvente de la disolución común, proporcionando una mezcla íntima de dicho copolímero de bloques selectivamente hidrogenado y dicho modificador de ablandamiento a medida.