

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 410**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2005** **E 05723937 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 1730201**

54 Título: **Copoliméro de bloque que presenta flujo y elasticidad alta**

30 Prioridad:

03.03.2004 US 549570 P

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

04.04.2016

73 Titular/es:

KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)
16400 Park Row
Houston, Texas 77084, US

72 Inventor/es:

HANDLIN, DALE, JR.

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 565 410 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

Copolímero de bloque que presenta flujo y elasticidad alta.

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a copolímeros de bloque aniónicos hidrogenados de monoalquenilarenos y dienos conjugados, y a los productos realizados a partir de dichos copolímeros de bloque. La presente invención se refiere particularmente a copolímeros de bloque hidrogenados de estireno y butadieno o isopreno.

2. Antecedentes de la técnica

15 La preparación de copolímeros de bloque de monoalquenilarenos y dienos conjugados, es muy conocida. Una de las primeras patentes sobre copolímeros de bloque ABA lineales realizados con estireno y butadieno es la patente US n. 3.149.182. Los usos de los copolímeros de bloque comprenden el moldeo por inyección, la extrusión, el moldeo por soplado y los adhesivos. Se han utilizado asimismo dichos polímeros en aplicaciones tales como la modificación de alquitranes en la construcción de tejados y carreteras. Otros usos de los copolímeros de bloque comprenden la
20 producción de películas, fibras y telas no tejidas.

Un ejemplo de dicho copolímero de bloque se encuentra en la patente US n. 4.188.432 a nombre de Holden, y otros. En la misma se dan a conocer productos perfilados que son resistentes a los ataques por sustancias grasas que comprenden sustancialmente copolímero injertado de estireno-butadieno antichoque o una mezcla de los mismos
25 con no más de aproximadamente un 55 % de homopolímero de estireno. Los productos perfilados comprenden asimismo una pequeña parte de polietileno o de polipropileno y de un copolímero de bloque X-Y-X en la que cada X es un bloque de poliestireno de aproximadamente de 5.000 a 10.000 de peso molecular e Y es un bloque de polibutadieno hidrogenado de 25.000 a 50.000 de peso molecular.

30 Otro ejemplo de copolímero de bloque se encuentra en la patente US n 5.705.556 a nombre de Djiauw, y otros. En dicha referencia, se da a conocer que se puede preparar una composición elastoméricaextrudible para la realización de fibras o películas elásticas utilizando un copolímero de bloque elastomérico, un éter de polifenileno, una poliolefina y una resina adherente. El producto presenta además entre un 25 % y un 75 % en peso de un copolímero de bloque que presenta por lo menos dos bloques de monoalquenilareno separados por un bloque de dieno conjugado hidrogenado.
35

Se conoce en la técnica de la preparación de productos a partir de polímeros que utiliza moldeo por inyección, extrusión e hilatura de fibras, el uso de coadyuvantes de elaboración para reducir propiedades inaceptables del polímero que se utiliza. Por ejemplo, los lubricantes de fibras que presentan una estabilidad excelente ante el humo
40 bajo condiciones de uso a una temperatura elevada durante el tratamiento mecánico y térmico posterior a la extrusión de la fibra, se dan a conocer en la patente US n. 4.273.946 a nombre de Newkirk, y otros.

El copolímero de bloque mencionado anteriormente y otros copolímeros de bloque convencionales actuales muy elásticos, aunque presentan muchas propiedades convenientes, pueden resultar difíciles de procesar, en particular
45 en aplicaciones de extrusión, moldeo e hilatura de fibras. Por ejemplo, es práctica habitual utilizar unas cantidades sustanciales de poliolefinas, aceites de extensión, resina adherente y ceras y/u otros coadyuvantes de elaboración a fin de extrudir copolímeros de bloques convencionales. Dichos aditivos pueden resultar difíciles de añadir, provocan a menudo reducciones de las propiedades elásticas y pueden causar problemas de procesamiento inaceptables, tales como humo y acumulaciones en la boquilla. Por otro lado, los copolímeros de bloque convencionales se
50 pueden realizar con buena procesabilidad, sin embargo, sus propiedades mecánicas son tan deficientes que generalmente no resultan útiles en productos moldeados y extrudidos. Sería conveniente en la técnica de la preparación de productos moldeados, extrudidos y artículos hilados de copolímeros de bloque preparar dichos productos utilizando un copolímero de bloque que no requiera tantos coadyuvantes de elaboración, o incluso ninguno, y sin embargo presente unas propiedades elásticas excelentes.

55 Además de las referencias comentadas anteriormente, se conocen copolímeros de bloque a partir de las referencias siguientes.

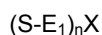
El documento EP1002813 se refiere a un copolímero de bloque hidrogenado que comprende: dos bloques
60 poliméricos A que comprenden principalmente unidades monoméricas de un compuesto hidrocarbúricovinilaromático; y un bloque polimérico B hidrogenado que comprende principalmente unidades monoméricas de butadieno, en la que se ha hidrogenado por lo menos un 90 % de dobles enlaces olefinicamente insaturados contenidos en un bloque polimérico que comprenden principalmente unidades monoméricas de butadieno antes de la hidrogenación, en el que el contenido de un compuesto hidrocarbúricovinilaromático enlazado
65 en el copolímero de bloque hidrogenado es superior a un 13 % en peso pero inferior a un 25 % en peso, un

contenido de enlaces 1,2 en el bloque polimérico no hidrogenado que comprende principalmente unidades monoméricas de butadieno es superior a un 40% molar, pero inferior a un 60 % molar, y el copolímero presenta una cantidad de calor de fusión cristalina (DELTA H) inferior a 0,05 J/g, una temperatura de transición orden-desorden de 200 °C o superior, y un valor del índice de fusión (MFR); tal como se determina según JIS K7210 en unas las condiciones de una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg, de no inferior a 0,1 g/10 min a inferior a 30 g/10 min. Mediante la incorporación del copolímero en una resina de polipropileno, se puede obtener una composición que sea apta para producir un producto moldeado que presente un equilibrio excelente entre resistencia al impacto, temperatura de fragilidad, rigidez, resistencia a la deformación térmica y elongación a la tracción en la rotura. El documento EP1275891 se refiere a un tubo multicapa que comprende por lo menos dos capas formadas de distintas composiciones de resina que contienen una resina de polipropileno y por lo menos un copolímero seleccionado de entre el grupo que consiste en copolímeros de bloque hidrogenados obtenido por hidrogenación de copolímeros de bloque formados por un bloque polimérico a partir de un compuesto vinilaromático (estireno) y un bloque polimérico de isopreno (b1) o un bloque polimérico de isopreno y butadieno (b2) o un bloque polimérico de butadieno (b3) y un copolímero hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero de un compuesto vinilaromático y butadieno.

Según el párrafo [0034], el contenido del compuesto vinilaromático en el copolímero (b), está comprendido preferentemente entre un 10 % y un 40 % en masa. Actualmente se define un rango más preciso; entre el 13 y el 25 por ciento en peso. La patente US n. 2003/0.134.958 se refiere a composiciones y productos elastoméricos gelatinosos. Según el párrafo [0017], se eligió un valor de concentración de butileno del 40 % en el segmento medio de etileno/butileno para los copolímeros de bloque S-EB-S. Ello corresponde a un contenido en vinilo del 40 % antes de la hidrogenación. El documento WO 0228965 proporciona una composición elastomérica que resulta útil como película elástica y compuesto de calidad fibra. Los bloques de polibutadieno saturados presentan preferentemente por lo menos un 60 por ciento en peso de configuración 1,2 (contenido de vinilo) y preferentemente entre un 60 y un 85 por ciento. El peso molecular medio total del polímero de bloque está comprendido entre 40.000 a 110.000, preferentemente entre 60.000 y 100.000, y los copolímeros de bloque presentan preferentemente un contenido medio de poliestireno entre un 12 % y un 25 % en peso. El documento WO 03066697 se refiere a productos preparados a partir de nuevos copolímeros de bloque aniónicos de monoalquenilarenos y dienos conjugados, y a los mezclas de dichos copolímeros de bloque con otros polímeros. Los copolímeros de bloque se hidrogenan selectivamente y presentan bloques monoalquenilareno terminales y bloques de distribución controlada de monoalquenilarenos y dienos conjugados. El copolímero de bloque se puede mezclar con por lo menos otro polímero seleccionado de entre el grupo que consiste en polímeros de olefina, polímeros de estireno, resinas amorfas y resinas termoplásticas destinadas a usos técnicos.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto, la presente invención es un copolímero de bloque hidrogenado selectivamente que presenta un bloque S y un bloque E₁ y que presenta la fórmula general:



o mezclas de los mismos con uno cualquiera de fórmula general: S-E-S, (S-E₁)_n o (S-E₁)_nS en el que: (a) antes de la hidrogenación el bloque S en un bloque de poliestireno; (b) antes de la hidrogenación el bloque E es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 40.000 y 70.000; (c) antes de la hidrogenación el bloque E₁ es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 20.000 y 35.000; (d) n presenta un valor comprendido entre 2 y 6, y X es un agente de acoplamiento; (e) el contenido de estireno del copolímero de bloque está comprendido entre el 13 por ciento y el 25 por ciento; (f) el contenido en vinilo del bloque de polidieno antes de la hidrogenación está comprendido entre el 60 y el 85 por ciento en moles; (g) el copolímero de bloque comprende menos de un 15 por ciento en unidades de peso molecular bajo que presentan la fórmula general:

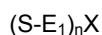


en la que S, E y E₁ son tal como se han definido anteriormente; (h) a continuación de la hidrogenación aproximadamente entre el 0 % y el 10 % de los dobles enlaces del estireno se han hidrogenado y por lo menos el 80 % de los dobles enlaces del dieno conjugado se han hidrogenado; (i) el peso molecular de cada uno de los bloques S está comprendido entre 5.000 y 7.000; y (j) el índice de fusión del copolímero de bloque es superior o igual a 12 gramos/10 minutos según la ASTM D1238 a 230 °C y 2,16 kg de peso; (k) la temperatura de orden-desorden (ODT) del copolímero de bloque es inferior a 250 °C definida como la temperatura por encima de la que se puede medir la viscosidad transversal cero mediante reología capilar o reología dinámica utilizando un reómetro BohlinVOR. En un aspecto adicional, la presente invención es un producto seleccionado de entre el grupo que comprende: películas, láminas, revestimientos, bandas, tiras, perfiles, tubos, piezas moldeadas, espuma, cintas, tela, hilo, filamentos, fibras para cintas, una pluralidad de fibras y un velo de fibras; en el que el artículo se prepara utilizando dicho copolímero de bloque hidrogenado selectivamente.

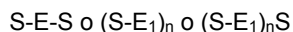
Otro aspecto de la presente invención es un producto seleccionado de entre el grupo que comprende películas, cintas, tubos, tiras, fibras o filamentos realizados por extrusión directa que se pueda utilizar solo o en una estructura laminada con una pluralidad de otras capas; o una parte transparente y flexible preparada mediante un procedimiento seleccionado de entre el grupo que comprende moldeo por inyección, moldeo en hueco, moldeo por rotación, moldeo por compresión e inmersión; en el que el producto se prepara utilizando dicho copolímero de bloque hidrogenado selectivamente y en el que el copolímero de bloque hidrogenado presenta un índice de fusión superior a 50 y la recuperación de histéresis es superior al 60 %.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

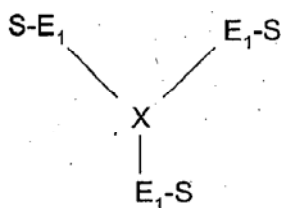
La presente invención es un copolímero de bloque hidrogenado selectivamente tal como se ha descrito anteriormente que presenta un bloque S y un bloque E₁ y que presenta la fórmula general:



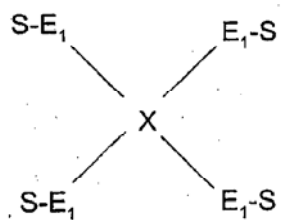
o mezclas de los mismos tal como se han descrito anteriormente, en la que: (a) antes de la hidrogenación el bloque S es un bloque de poliestireno; (b) antes de la hidrogenación el bloque E o el bloque E₁ es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos. El copolímero de bloque de la presente invención puede ser radial y presentar entre tres y seis ramas. La fórmula general de las configuraciones lineales comprende:



en la que el bloque E es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 40.000 y 70.000; el bloque E₁ es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 20.000 y 35.000; y n presenta un valor comprendido entre 2 y 6, preferentemente entre 2 y 4, y más preferentemente una media de aproximadamente 3. La fórmula general de las configuraciones radiales comprende:



y



en la que el bloque E₁ es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 20.000 y 35.000; y X es un agente de acoplamiento.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "pesos moleculares" se refiere al peso molecular verdadero en g/mol del polímero o bloque del copolímero. Los pesos moleculares a los que se hace referencia en la presente especificación y reivindicaciones se puede medir mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) utilizando las normativas de calibración del poliestireno, tal como se realiza según ASTM 3536. La GPC es un procedimiento muy conocido en el que se separan los polímeros según su tamaño molecular, eluyéndose en primer lugar la molécula de mayor tamaño. Se calibra el cromatógrafo utilizando normativas que se basan en el peso molecular del poliestireno disponibles comercialmente. El peso molecular de los polímeros que se ha medido utilizando GPC calibrado de este modo son pesos moleculares equivalentes del estireno. Se puede convertir el peso molecular

equivalente del estireno al peso molecular verdadero cuando se conocen el contenido en estireno del polímero y el contenido en vinilo de los segmentos de dieno. El detector utilizado es preferentemente una combinación de detector de rayos ultravioleta y del índice de refracción. Los pesos moleculares que se expresan en la presente memoria se determinan en el pico de la traza de la GPC, se convierten a pesos moleculares verdaderos y normalmente se hace referencia a los mismos como "pesos moleculares pico".

Los copolímeros de bloque de la presente invención se preparan mediante polimerización aniónica del estireno y un dieno seleccionado de entre el grupo que comprende butadieno, isopreno y mezclas de los mismos. La polimerización se alcanza poniendo en contacto los monómeros de estireno y dieno con un compuesto metálico organoalcalino en un disolvente apto a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C; preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 °C y 100 °C. Los iniciadores de la polimerización aniónica particularmente efectivos son compuestos que presentan la fórmula general RLi_n en la que R es un radical hidrocarbúrico alifático, cicloalifático, aromático o aromático sustituido con alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20, y n está comprendido entre 1 y 4. Los iniciadores preferidos comprenden n-butil-litio y sec-butil-litio. Los métodos de polimerización aniónica resultan muy conocidos y se pueden encontrar dichas referencias como las patentes US n. 4.039.593 y la concesión nueva de patente US n. Re 27.145.

Los copolímeros de bloque para las mezclas de la presente invención pueden ser un copolímero de bloque lineal, acoplado lineal o radial que presente una mezcla de 2 a 6 "ramas". Se pueden realizar los copolímeros de bloque polimerizando estireno para formar un primer bloque S, añadiendo butadieno para formar un bloque E y a continuación añadiendo estireno adicional para formar un segundo bloque S. Se realiza un copolímero de bloque acoplado lineal formando un primer bloque S y un bloque E y a continuación poniendo en contacto el dibloque con un agente de acoplamiento difuncional. Se prepara un copolímero de bloque radial utilizando un agente de acoplamiento que es por lo menos trifuncional.

Los agentes de acoplamiento difuncionales útiles para preparar copolímeros de bloque lineales comprenden, por ejemplo, benzoato de metilo tal como se da a conocer en la patente US n. 3.766.301. Otros agentes de acoplamiento que presentan dos, tres o cuatro grupos funcionales útiles para la formación de copolímeros de bloque radiales comprenden, por ejemplo, tetracloruro de silicio y alcoxisilanos tal como se da a conocer en las patentes US n. 3.244.664, 3.692.874, 4.076.915, 5.075.377, 5.272.214 y 5.681.895; poliepóxidos, poliisocianatos, poliiminas, polialdehídos, policetonas, polianhídridos, poliésteres, polihaluros tal como se describen en la patente US n. 3.281.383; diésteres tal como se describe en la patente US n. 3.594.452; metoxisilanos tal como se describe en la patente US n. 3.880.954; divinilbenceno tal como se describe en la patente US n. 3.985.830; tricloruro de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico tal como se describe en la patente US n. 4.104.332; glicidoxitrimetoxisilanos tal como se describe en la patente US n. 4.185.042; y oxidipropilbis (trimetoxisilano) tal como se describe en la patente US n. 4.379.891. En una forma de realización de la presente invención, el agente de acoplamiento utilizado es un alcoxisilano de fórmula general $R_x-Si-(OR')_y$, en la que x es 0 o 1, $x + y = 3$ o 4, R y R' son iguales o distintos, R se selecciona de entre radicales hidrocarbúricos arilo, alquilo lineal y alquilo ramificado, y R' se selecciona de entre radicales hidrocarbúricos alquilo lineales y ramificados. Los radicales arilo presentan preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 12. Los radicales alquilo presentan preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 12, más preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4. En condiciones de fusión, dichos agentes de acoplamiento de alcoxisilano pueden continuar acoplándose para proporcionar grupos funcionales superiores a 4. Los tetraalcoxisilanos preferidos son tetrametoxisilano ("TMSi"), tetraetoxisilano ("TESi"), tetrabutoxisilano ("TBSi"), y tetrakis(2-etilhexiloxi)silano ("TEHSi"). Los trialkoxisilanos preferidos son metiltrimetoxisilano ("MTMS"), metiltriethoxisilano ("MTES"), isobutiltrimetoxisilano ("IBTMO") y feniltrimetoxisilano ("PhTMO"). De entre ellos, los más preferidos son el tetraetoxisilano y el metiltrimetoxisilano.

Un aspecto importante de la presente invención es la microestructura del polímero. La microestructura relacionada con la presente invención comprende una cantidad elevada de vinilo en los bloques E y/o E_1 . Se puede obtener dicha configuración utilizando un agente de control durante la polimerización del dieno. Un agente característico es el éter dietílico. Véase la patente US n. Re 27.145 la patente US n. 5.777.031, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Cualquier agente de control de la microestructura conocido para los expertos ordinarios en la técnica de la preparación de copolímeros de bloque útiles se puede utilizar para preparar los copolímeros de bloque de la presente invención.

Al aplicar la presente invención, se preparan los copolímeros de bloque de tal modo que presenten entre un 60 y un 85 por ciento en moles de vinilo en los bloques E y/o E_1 antes de la hidrogenación. En una forma de realización adicional, se preparan los copolímeros de bloque de tal modo que presenten entre un 65 y un 85 por ciento en moles de vinilo. En otra forma de realización adicional, se preparan los copolímeros de bloque de tal modo que presenten entre un 70 y un 85 por ciento en moles de vinilo. Una forma de realización adicional de la presente invención comprende la preparación de los copolímeros de bloque de tal modo que presenten entre un 73 y un 83 por ciento en moles de vinilo en los bloques E y/o E_1 .

Los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención se hidrogenan selectivamente utilizando cualquiera de los diversos procedimientos de hidrogenación conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede realizar la hidrogenación utilizando métodos tales como los descritos, por ejemplo, en las patentes US n. 3.494.942; 3.634.594; 3.670.054; 3.700.633; y Re. 27.145. Cualquier procedimiento de hidrogenación que sea selectivo con respecto a los dobles enlaces de los bloques de polidieno conjugado, que dejen sustancialmente intacta la insaturación aromática de los bloques de poliestireno, se puede utilizar para preparar los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención.

Los procedimientos conocidos en la técnica anterior y útiles para preparar los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención comprenden la utilización de un catalizador apto, en particular un catalizador o precursor de catalizador que comprenda un átomo metálico del grupo del hierro, particularmente níquel o cobalto, y un reductor apto tal como un alquilo de aluminio. Resultan asimismo útiles los sistemas de catalizadores basados en el titanio. En general, se puede obtener la hidrogenación en un disolvente apto a una temperatura comprendida entre 20 °C y 100 °C, y a una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 100 psig (689 kPa) y 5.000 psig (34.473 kPa). Se utilizan generalmente concentraciones de catalizador comprendidas entre 10 ppm y 500 ppm en peso de metal del grupo del hierro basándose en la disolución total y se ponen en contacto en condiciones de hidrogenación que se continúan generalmente durante un período de tiempo comprendido entre 60 y 240 minutos. Una vez se ha finalizado la hidrogenación, generalmente se separarán el catalizador de la hidrogenación y el residuo del catalizador del polímero.

Al aplicar la presente invención, los copolímeros de bloque hidrogenados presentan un grado de hidrogenación superior al 80 por ciento. Ello significa que más del 80 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugados en el bloque E o E₁ se han hidrogenado de un alqueno a un alcano. En una forma de realización, el bloque E o E₁ presenta un grado de hidrogenación superior al 90 por ciento. En una forma de realización adicional, el bloque E o E₁ presenta un grado de hidrogenación superior al 95 por ciento.

Al aplicar la presente invención, el contenido en estireno del copolímero de bloque se encuentra comprendido entre el 13 por ciento y el 25 por ciento. En una forma de realización, el contenido en estireno del copolímero de bloque se encuentra comprendido entre el 15 por ciento y el 24 por ciento. En la presente invención se puede utilizar cualquier contenido en estireno comprendido en dichos intervalos. Tras la hidrogenación, entre el 0 y el 10 por ciento de los dobles enlaces de estireno de los bloques S se han hidrogenado al aplicar la presente invención.

El peso molecular de cada uno de los bloques S de los copolímeros de bloque de la presente invención está comprendido entre 5.000 y 7.000 en los copolímeros de bloque de la presente invención. En una forma de realización, el peso molecular de cada uno de los bloques S está comprendido entre 5.800 y 6.600. Los bloques S de los copolímeros de bloque de la presente invención pueden ser un bloque de poliestireno que presente cualquier peso molecular dentro de dichos intervalos.

Al aplicar la presente invención, los bloques E son un bloque de polidieno simple. Dichos bloques de polidieno pueden presentar unos pesos moleculares que se encuentran comprendidos entre 40.000 y 70.000. El bloque E₁ es un bloque de polidieno que presenta un peso molecular comprendido entre 20.000 y 35.000. En una forma de realización, el intervalo del peso molecular del bloque E se encuentra comprendido entre 45.000 y 60.000, y el intervalo del peso molecular para cada bloque E₁ de un copolímero de bloque acoplado, antes de acoplarse, está comprendido entre 22.500 y 30.000.

Una ventaja de la presente invención con respecto a los copolímeros de bloque hidrogenados convencionales es que presentan unos índices de fusión que permiten moldearlos con facilidad o extrudir continuamente en formas o películas o hilar en fibras. Esta propiedad permite a los usuarios finales evitar o por lo menos limitar el uso de aditivos que perjudiquen a las propiedades, provoquen la contaminación de la zona, la formación de humos e incluso la acumulación de suciedad en moldes y matrices. Pero los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan asimismo muy pocos contaminantes que puedan provocar efectos inaceptables, tales como los dibloques procedentes de un acoplamiento ineficiente. Los copolímeros de bloque y los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan menos de un 15 por ciento en peso del contenido en dibloques, presentando dichos dibloques la fórmula general:



en la que S, E y E₁ son tal como se ha definido anteriormente. En una forma de realización, el nivel de dibloques es inferior a al 10 por ciento, en una forma de realización adicional es inferior al 8 por ciento. Por ejemplo, cuando la estructura del copolímero de bloque hidrogenado es (S-E₁)₂X, el copolímero de bloque comprende menos de un 10 % de la especie S-E₁. Todos los porcentajes se expresan en peso.

Una característica de los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención es que presentan una temperatura de orden-desorden baja. La temperatura de orden-desorden (ODT) de los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención es normalmente inferior a 250 °C. Por encima de los 250 °C el polímero

resulta más difícil de procesar aunque en ciertos casos y en algunas aplicaciones se puede utilizar una ODT superior a 250 °C. Uno de dichos casos se produce cuando se combina el copolímero de bloque con otros componentes para mejorar el procesamiento. Dichos otros componentes pueden ser polímeros termoplásticos, aceites, resinas y ceras. En una forma de realización, la ODT es inferior a 240 °C. Preferentemente, los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan una ODT comprendida entre 210 °C y 240 °C. Esta propiedad puede resultar importante en algunas aplicaciones puesto que cuando la ODT es inferior a 210 °C, el copolímero de bloque puede presentar una fluencia excesiva inaceptable o una baja resistencia. A efectos de la presente invención, la temperatura de orden-desorden se define como la temperatura por encima de la que se puede medir una viscosidad transversal cero mediante reología capilar o reología dinámica.

A efectos de la presente invención, el término "índice de fusión" es una medida del flujo de fusión del polímero según ASTM D1238 a 230 °C y 2,16 kg de peso. Se expresa en unidades de gramos de polímero que pasan a través de un orificio de un reómetro de fusión en 10 minutos. Los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan un índice de fusión elevado conveniente que permite un procesamiento más sencillo que en el caso de copolímeros de bloque hidrogenados similares que presentan unos índices de fusión superiores. En una forma de realización, los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan un índice de fusión superior o igual a 12. En una forma de realización adicional, los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan un índice de fusión superior o igual a 20. En otra forma de realización adicional, los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan un índice de fusión superior o igual a 40. Una forma de realización adicional de la presente invención comprende copolímeros de bloque hidrogenados que presentan un índice de fusión comprendido entre 20 y 100. Otra forma de realización adicional de la presente invención comprende copolímeros de bloque hidrogenados que presentan un índice de fusión comprendido entre 50 y 85.

Los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención resultan especialmente adecuados para utilizar en la preparación de productos que requieran un procesamiento basado en la fusión. Por ejemplo, los copolímeros de bloque hidrogenado de la presente invención se pueden utilizar en un procedimiento seleccionado de entre el grupo que comprende el moldeo por inyección, el sobremoldeo, el moldeo por inserción, la inmersión, la extrusión, el moldeo por centrifugación, el moldeo en hueco, la hilatura de fibras, la realización de películas y la formación de espuma. Los productos realizados utilizando dichos procedimientos comprenden: películas, láminas, revestimientos, bandas, tiras, perfiles, tubos, piezas moldeadas, espuma, cintas, tela, hilo, filamentos, cintas, fibras, una pluralidad de fibras, un velo de fibras y materiales laminares que contienen una pluralidad de películas y/o de capas de fibras.

Aunque los copolímeros hidrogenados de la presente invención presenten temperaturas de orden-desorden tan bajas y unos índices de fusión tan elevados, que se puedan utilizar para preparar productos sin coadyuvantes de elaboración, a veces resulta conveniente utilizar dichos adyuvantes y otros aditivos. Los ejemplos de dichos aditivos son elementos seleccionados de entre el grupo que comprende otros copolímeros de bloque, polímeros de olefina, polímeros de estireno, resinas adherentes, resinas de bloques terminales, aceites de extensión de polímeros, ceras, sustancias de relleno, refuerzos, lubricantes, estabilizantes, resinas termoplásticas técnicas y mezclas de los mismos.

Cuando el aditivo es un polímero de olefina, los ejemplos de polímeros comprenden, por ejemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y α -olefina, homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y α -olefina, polipropileno antichoque, homopolímeros de butileno, copolímeros de butileno y α -olefina, y otros copolímeros o interpolímeros de α -olefina. Las poliolefinas representativas comprenden, por ejemplo, polímeros de etileno sustancialmente lineales, polímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente, polímeros de etileno lineales ramificados heterogéneamente, entre ellos el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de ultra o muy baja densidad (ULDPE o VLDPE), el polietileno de densidad media (MDPE) el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno de baja densidad a alta presión (LDPE). Otros polímeros comprendidos en la presente memoria son copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA), ionómeros de etileno y ácido metacrílico (EMAA), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), copolímeros de etileno y olefina cíclica, homopolímeros y copolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno y estireno, copolímeros de etileno y propileno, polibutileno, interpolímeros de etileno y monóxido de carbono (por ejemplo, copolímero de etileno y monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno, ácido acrílico y monóxido de carbono). Se prefieren los polímeros de olefina blandos y de alta claridad tales como copolímeros, plastómeros, elastómeros e interpolímeros de polietileno y polipropileno. Los ejemplos comprenden los polímeros *Affinity*, *Engage* and *Versify* de Dow Chemical y los polímeros *Exact* y *Vistamaxx* de Exxon Mobil. Otros polímeros adicionales comprendidos en la presente memoria son el cloruro de polivinilo (PVC) y mezclas de PVC con otros materiales.

Los copolímeros hidrogenados de la presente invención se pueden mezclar asimismo con polímeros de estireno. Los polímeros de estireno comprenden, por ejemplo, poliestireno cristalino, poliestireno antichoque, poliestireno de medio impacto, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, polímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS), poliestireno sindiotáctico y copolímeros de estireno y olefina. Los copolímeros representativos de estireno y olefina son copolímeros de etileno y estireno o de propileno y estireno sustancialmente aleatorios, que contienen preferentemente por lo menos un 20 por ciento en peso de monómero de estireno copolimerizado. Se encuentran asimismo comprendidos los polímeros de polipropileno injertados con estireno, tales como los que se suministran

con la denominación comercial de Interloy[®], desarrollado originalmente por Himont, Inc. (actualmente Basell). Los copolímeros hidrogenados de la presente invención se pueden mezclar asimismo con otros copolímeros de bloque tales como el tribloque estireno-dieno-estireno, polímeros de bloque radiales o en estrella, polímeros dibloque de estireno-dieno, y versiones hidrogenadas de dichos polímeros. Los ejemplos de macropolímeros de vinilo que se pueden utilizar comprenden Hybrar[®] de Kurraray y Dynaron de JSR.

A efectos de la memoria descriptiva y las reivindicaciones de la presente invención, el término "resina termoplástica técnica" comprende los diversos polímeros que se encuentran en las clases indicadas en la siguiente Tabla A y que se definen con más detalle en la patente US n. 4.107.131.

Tabla A

Poliéster termoplástico
Poliuretano termoplástico
Poli(ariléter) y poli(arilsulfona)
Policarbonato
Resina acetálica
Poliamida
Termoplástico halogenado
Resina nitrílica de barrera
Poli(metacrilato de metilo)
Copolímeros de olefina cíclica

Cuando los aditivos que se utilizan con los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención son resinas adherentes, los ejemplos de resinas comprenden resinas compatibles con bloques de poliestireno y resinas compatibles con bloques medios. Se puede seleccionar la resina compatible con el bloque de poliestireno de entre el grupo de la resina de cumarona e indeno, la resina de poliindeno, la resina de poli(metilindeno), la resina de poliestireno, la resina de viniltolueno y α -metilestireno, la resina de α -metilestireno y éter de polifenileno, en particular poli(éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno). Dichas resinas se comercializan, por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales de "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" y "PICCOTEX". Las resinas compatibles con el (medio) bloque hidrogenado se puede seleccionar de entre el grupo que comprende resinas hidrocarbúricas C5 compatibles, resinas hidrocarbúricas C5 hidrogenadas, resina C5 estirenadas, resinas C5/C9, resinas de terpeno estirenado, resinas hidrocarbúricas C9 totalmente hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas, ésteres de colofonias, derivados de colofonias y mezclas de los mismos. Dichas resinas se comercializan, por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales de "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" y "ARKON". Asimismo, se puede utilizar tanto una resina compatible con un bloque de poliestireno como una resina compatible con un medio bloque.

Cuando los aditivos son copolímeros de polietileno o polipropileno elastoméricos, los ejemplos comprenden los polímeros Affinity, Engage and Versify de Dow Chemical y los polímeros Exact y Vistamaxx de Exxon Mobil.

Cuando se pueden utilizar los aditivos mencionados anteriormente, resulta a menudo conveniente limitar su utilización para evitar problemas propios de los mismos, entre ellos la formación de humos, la acumulación de suciedad en la matriz, la acumulación de suciedad en el molde y la contaminación de la zona. En una forma de realización, la concentración total de aditivos presentes en un producto preparado con un copolímero de bloque hidrogenado de la presente invención está comprendida entre el 0,001 por ciento y el 25 por ciento en peso. En una forma de realización adicional, la concentración total de aditivos presentes en un producto preparado con un copolímero de bloque hidrogenado de la presente invención está comprendida entre el 0,001 por ciento y el 10 por ciento en peso. En otra forma de realización adicional, la concentración total de aditivos presentes en un producto preparado con un copolímero de bloque hidrogenado de la presente invención está comprendida entre el 0,001 por ciento y el 5 por ciento en peso. Una forma de realización adicional de la presente invención comprende una concentración total de aditivos presentes en un producto preparado con un copolímero de bloque hidrogenado de la presente invención que está comprendida entre el 0,001 por ciento y el 1 por ciento en peso.

El polímero de la presente invención se puede utilizar en un gran número de aplicaciones, tanto como polímero puro como formando parte de un compuesto. Los siguientes diversos usos finales y/o procedimientos pretenden ser ilustrativos:

- Aplicaciones de modificación de polímeros
- Moldeo por inyección de juguetes, productos sanitarios
- Extrusión de películas, tuberías, perfiles

- Aplicaciones de sobremoldeo para cuidados personales, empuñaduras, aplicaciones suaves al tacto, para piezas de automóviles tales como airbags, volantes
- Productos para sumergir, tales como guantes
- Aplicaciones de termoendurecimiento, tales como fieltros de resina o polvos de moldeo por prensado fibroso preparado para bandejas
- Moldeo por centrifugación para juguetes y otros productos
- Moldeo en hueco de forros para automóviles
- Pulverización térmica para revestimientos
- Láminas sopladas para productos sanitarios
- Adhesivos de termoimpregnación
- Moldeo por soplado para piezas de automóviles/industriales
- Películas y fibras para aplicaciones de higiene personal
- Adhesivos de coextrusión para polímeros funcionalizados
- Chapas de cobertura
- Aplicaciones de geomembrana

Los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan unas propiedades muy elásticas y asimismo unos índices de fusión muy elevados. En una forma de realización, los copolímeros de bloque hidrogenados de la presente invención presentan una recuperación por histéresis superior al 50 por ciento y una deformación remanente permanente inferior al 20 por ciento del primer ciclo de retracción tras el alargamiento hasta el 300 por ciento. Por ejemplo, una forma de realización preferida de la presente invención es un copolímero de bloque hidrogenado que presenta un índice de fusión superior a 50 y una recuperación por histéresis superior al 60 por ciento. Esta forma de realización resulta particularmente útil en la preparación de un producto seleccionado de entre el grupo que comprende películas, cintas, tubos, tiras, fibras, filamentos o realizada por extrusión directa que se pueda utilizar solo o en una estructura laminada con una pluralidad de otras capas; o una parte transparente y flexible preparada mediante un procedimiento seleccionado de entre el grupo que comprende moldeo por inyección, moldeo en hueco, moldeo por rotación, moldeo por compresión e inmersión.

Se pueden preparar dichos productos, opcionalmente comprendiendo entre el 0,001 por ciento y el 10 por ciento en peso de aditivos para mejorar el flujo, rigidez o elasticidad seleccionados de entre el grupo que comprende estabilizantes, aceites de extensión, ceras, resinas adherentes, resinas de bloque terminal, modificadores de la superficie y poliolefinas. Cuando se encuentran presentes, el aditivo o aditivos pueden comprender un homopolímero o copolímero de polietileno o polipropileno. En una forma de realización, el homopolímero o copolímero de polietileno o polipropileno es un copolímero de polipropileno de alta claridad que puede ser un plastómero, elastómero o interpolímero de polietileno o polipropileno.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Las cantidades se presentan en partes en peso o porcentajes en peso excepto cuando se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se preparó un copolímero de bloque hidrogenado mediante polimerización aniónica de estireno y a continuación butadieno en presencia de un agente de control de la microestructura seguido por el acoplamiento y tras ello la hidrogenación: se preparó un polímero dibloqueaniónico, S-B-Li cargando 361 kg de ciclohexano y 16,7 kg de estireno en un reactor. Se aumentó la temperatura del reactor hasta aproximadamente 40 °C. Se eliminaron las impurezas añadiendo pequeñas cantidades iguales de s-butil-litio hasta que aparecieron los primeros indicios de color. Se añadieron 1.900 mililitros de una disolución de una solución de s-butil-litio en ciclohexano al 12 % en peso y se dejó que el estireno completase la polimerización a 60 °C. Se determinó que el peso molecular del poliestireno producido en esta reacción era de 6.400 mediante GPC. Se añadieron 320 g de 1,2-dietoxipropano y a continuación se añadieron 72,6 kg de butadieno con un ritmo que permitiese que la temperatura permaneciera a 60 °C. Una muestra recogida al final de la polimerización del butadieno presentó un contenido en estireno del 21,3 % en peso y un contenido en vinilo del 69 % basándose en una ¹H NMR y un peso molecular global de 35.000 determinado por GPC. Tras la polimerización de la mayor parte del butadieno, se añadieron 623 g de isopreno. Se dejó polimerizar el isopreno y a continuación se añadieron 257 g de TESI, y se dejó que la reacción de acoplamiento procediera durante 60 minutos a 60 °C. Se añadió metanol (8,5 g, 0,1 moles por mol de Li) para finalizar la reacción. El producto final presentó una eficiencia de acoplamiento del 91 % y el 72 % de las especies acopladas eran lineales y el 28 por ciento restante era radial con 3 ramas.

Se hidrogenó una muestra del polímero hasta una concentración de olefina residual de 0,09 meq/g en presencia de 20 ppm como [Co] de una disolución de catalizador de neodecanoato de cobalto - trietilo de aluminio (Al/Co = 1,7 mol/mol). Tras la hidrogenación en dichas condiciones, un 91 % del polímero permaneció acoplado. Se eliminó el catalizador lavando con ácido fosfórico acuoso y se recuperó el polímero mediante destilación por arrastre de vapor, en unas condiciones típicas para los polímeros hidrogenados.

Se tomaron muestras de tal modo que se pudiese determinar el peso molecular del bloque de estireno y los bloques de butadieno e isopreno. Se determinó asimismo la cantidad de butadieno con la configuración 1,2 antes de la hidrogenación y la eficiencia del acoplamiento. Se analizó el copolímero de bloque hidrogenado con respecto al flujo de fusión y la ODT. Los resultados del análisis se presentan a continuación en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se preparó un copolímero de bloque hidrogenado mediante polimerización aniónica de estireno y a continuación butadieno en presencia de un agente de control de la microestructura seguido por el acoplamiento y tras ello la hidrogenación: se preparó un polímero dibloqueaniónico, S-B-Li cargando 348 kg de ciclohexano y 26 kg de estireno en un reactor. Se aumentó la temperatura del reactor hasta 40 °C. Se eliminaron las impurezas añadiendo pequeñas cantidades iguales de s-butil-litio hasta que aparecieron los primeros indicios de color. Se añadieron 3.160 mililitros de una disolución de una solución de s-butil-litio en ciclohexano al 12 % en peso y se dejó que el estireno completase la polimerización a 60 °C. Se determinó que el peso molecular del poliestireno producido en esta reacción era de 6.200 mediante GPC. La temperatura se mantuvo a 60 °C, se añadieron 450 g de 1,2-dietoxipropano y a continuación se añadieron 90 kg de butadieno con un ritmo que permitiese que la temperatura permaneciera a 60 °C. Una muestra recogida al final de la polimerización del butadieno presentó un contenido en estireno del 22 % en peso y un contenido en vinilo del 81 % basándose en una ¹H NMR y un peso molecular global de 30.200 determinado por GPC. Se dejó polimerizar el butadieno y a continuación se añadieron 363 g de TESi, y se dejó que la reacción de acoplamiento procediera durante 60 minutos a 60 °C. Se añadió metanol (15 g, 0,1 moles por mol de Li) para finalizar la reacción. El producto final presentó una eficiencia de acoplamiento del 89 % y el 65 % de las especies acopladas eran lineales y el 35 % restante era radial con 3 ramas.

Se hidrogenó una muestra del polímero hasta una concentración de olefina residual de 0,17 meq/g en presencia de 20 ppm de un catalizador de Ni/disolución de un octanoato de níquel - trietilo de aluminio (Al/Ni = 2,1 mol/mol). Tras la hidrogenación en dichas condiciones, un 89 % del polímero permaneció acoplado. Se eliminó el catalizador lavando con ácido fosfórico acuoso y se recuperó el polímero mediante destilación por arrastre de vapor, en unas condiciones típicas para los polímeros hidrogenados. Se tomaron muestras de tal modo que se pudiese determinar el peso molecular del bloque de estireno y de los bloques de butadieno. Se determinó asimismo la cantidad de butadieno con la configuración 1,2 antes de la hidrogenación y la eficiencia del acoplamiento. Se analizó el copolímero de bloque hidrogenado con respecto al flujo de fusión y la ODT. Los resultados del análisis se presentan a continuación en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se preparó un copolímero de bloque hidrogenado mediante polimerización aniónica de estireno y a continuación butadieno en presencia de un agente de control de la microestructura seguido por el acoplamiento y tras ello la hidrogenación: se preparó un polímero dibloqueaniónico, S-B-Li cargando 243 kg de ciclohexano y 20 kg de estireno en un reactor. Se aumentó la temperatura del reactor hasta 40 °C. Se eliminaron las impurezas añadiendo pequeñas cantidades iguales de s-butil-litio hasta que aparecieron los primeros indicios de color. Se añadieron 2.500 mililitros de una disolución de una solución de s-butil-litio en ciclohexano al 12 % en peso y se dejó que el estireno completase la polimerización a 60 °C. Se determinó que el peso molecular del poliestireno producido en esta reacción era de 6.100 mediante GPC. La temperatura se mantuvo a 60 °C, se añadieron 210 g de 1,2-dietoxipropano y a continuación se añadieron 60 kg de butadieno con un ritmo que permitiese que la temperatura permaneciera a 60 °C. Una muestra recogida al final de la polimerización del butadieno presentó un contenido en estireno del 22 % en peso y un contenido en vinilo del 76 % basándose en una ¹H NMR y un peso molecular global de 27.700 determinado por GPC. Se dejó polimerizar el butadieno y a continuación se añadieron 243 g de TESi, y se dejó que la reacción de acoplamiento procediera durante 60 minutos a 60 °C. El producto final presentó una eficiencia de acoplamiento del 94 % y el 62 % de las especies acopladas eran lineales y el 38 % restante era radial con 3 ramas.

Se hidrogenó una muestra del polímero hasta una concentración de olefina residual de 0,17 meq/g en presencia de 10 ppm de un catalizador de Ni/disolución de un octanoato de níquel - trietilo de aluminio (Al/Ni = 2,1 mol/mol). Tras la hidrogenación en dichas condiciones, un 89 % del polímero permaneció acoplado. Se eliminó el catalizador lavando con ácido fosfórico acuoso y se recuperó el polímero mediante destilación por arrastre de vapor, en unas condiciones típicas para los polímeros hidrogenados.

Se tomaron muestras de tal modo que se pudiese determinar el peso molecular del bloque de estireno y los bloques de butadieno. Se determinó asimismo la cantidad de butadieno con la configuración 1,2 antes de la hidrogenación y la eficiencia del acoplamiento. Se analizó el copolímero de bloque hidrogenado con respecto al flujo de fusión y la ODT. Los resultados del análisis se presentan a continuación en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se preparó un polímero mediante el procedimiento de los ejemplos 2 y 3 en los que se cambiaron las cargas de estireno y butadieno de tal modo que el bloque de estireno presentó un peso molecular de 6.200, el peso molecular global antes del acoplamiento fue de 33.200, el contenido en vinilo fue del 78 % y el grado de acoplamiento fue del 97 %. Tras la hidrogenación la eficiencia de acoplamiento fue del 96 % y la insaturación residual fue de 0,1 meq/g.

Ejemplo 5

Se preparó un polímero según el procedimiento de los ejemplos 2 y 3 con la excepción de que se utilizó metiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento. Se cambiaron las cargas de estireno y butadieno de tal modo que el bloque de estireno presentó un peso molecular de 6.200, el peso molecular global antes del acoplamiento fue de 32.800, el contenido en vinilo fue de 76 y el grado de acoplamiento fue de 94.

Ejemplo 6

Se preparó un polímero según el procedimiento de los ejemplos 2 y 3 con la excepción de que se utilizó tetrametoxisilano como agente de acoplamiento. Se cambiaron las cargas de estireno y butadieno de tal modo que el bloque de estireno presentó un peso molecular de 6.100, el peso molecular global antes del acoplamiento fue de 34.500, el contenido en vinilo fue de 76 y el grado de acoplamiento fue de 95.

Ejemplos comparativos I, II y III

Se prepararon los copolímeros de bloque hidrogenados comparativos I y II y se analizaron de un modo sustancialmente idéntico al ejemplo 2 con la excepción de que el peso molecular del bloque de estireno era superior a al peso molecular máximo de la presente invención. Se preparó el ejemplo comparativo III mediante la polimerización secuencial del estireno, a continuación butadieno, después estireno seguido por la hidrogenación. Los resultados del análisis se presentan a continuación en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo #	Bloque S peso mol. (k)	Bloque E ₁ peso mol. (k)	Bloque E peso mol. (k)	Eficiencia de acoplamiento	1,2-butadieno en el bloque E %	ODT °C	Índice de fusión
1	6,4	27,7		91	68	250	18
2	6,2	24,0		89	81	230	81
3	6,1	21,6		94	76	230	72
4	6,2	27,0		97	78	240	17
5	6,2	26,6		94	76	<250	31
6	6,1	28,5		95	76	<250	20
I	7,5	30,8		84	67	260	10
II	7,9	26,8		92	69	300+	6
III	7,2		55,8	8,5*	68	300+	7
Los valores del peso molecular indicados son pesos moleculares reales determinados utilizando cromatografía de exclusión por tamaños y estándares de poliestireno. Se determinaron las ODT utilizando un reómetro BohlinVOR. Método de prueba del índice de fusión [230 °C, 2,16 kg, ASTM D-1238]							

Los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos I a III demostraron que el peso molecular del bloque S puede tener un efecto significativo en el índice de fusión y/o la ODT.

Ejemplos 5 - 7

Se prepararon películas a partir de algunos de los polímeros de la tabla 1 añadiendo antiadherente al 0,15 % y el estabilizante Ethanox 330 al 0,02 % seguido por la extrusión en una línea de película colada Davis Standard a 230 °C. Los polímeros 2 y 3 proporcionaron unas presiones de extrusión bajas y formaron películas lisas y transparentes gracias a su fluencia elevada. En el ejemplo III se obtuvieron unas películas más rugosas con una contrapresión de extrusión elevada. Las propiedades relacionadas con la tracción y la histéresis de dichas películas determinadas en la dirección de extrusión según ASTM D412 se representan en la tabla 2. Todas presentaron una resistencia y una elasticidad excelentes, tal como se demuestra mediante la elevada recuperación del primer ciclo y una baja deformación remanente permanente tras la elongación hasta un 300 %.

Tabla 2

EJEMPLO No.	5	6	7
POLÍMERO	2	3	III
PROPIEDADES	MD	MD	MD
Tensión-deformación a 2 pulgadas/min			
Máx. Tensión de rotura (psi)	1887	1584	2044
Deformación en la rotura (%)	970	938	922
Tensión al 100 %, psi	206	177	205
Tensión al 300 %, psi	440	382	429
Histéresis al 300 %, 3 ciclos			
Recuperación ciclo 1	74	75	81
Deformación remanente permanente (%)	9	8	10
Tensión máx. (psi)	404	358	346

5

Ejemplos 8 - 16

Se preparó el polímero del ejemplo 3 con un copolímero de polipropileno con un flujo de fusión de 30, Dow Chemical 6D43, un homopolímero de polipropileno de bajo peso molecular, Estaflex P1010 de Eastman Chemical, una resina hidrocarbúrica hidrogenada disponible comercialmente en Eastman Chemical como REGALREZ 1126 y un poliestireno disponible comercialmente en Nova Chemical como NOVA 555 en las proporciones mostradas en la tabla 3 utilizando un mezclador Brabender a 220 °C, funcionando el mezclador aproximadamente a 65 rpm. Se analizaron los copolímeros hidrogenados preparados tal como se ha descrito anteriormente y los resultados del análisis se presentan a continuación en la tabla 3.

15

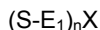
Tabla 3

Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción	Fracción
Polymero 3	1	0.95	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
Dow 6D43 PP		0.05	0.1	0.2					0.07
Regalrez 1126						0.1	0.1	0.13	0.13
Eastoflex P1010					0.1			0.07	
Nova 555 PS							0.1		
Ethanox 330	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Total (g)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	42.43	42.43	43.2	43.2
PROPIEDADES									
Transparencia	Transparente	Transparente	Transparente	Borroso	Transparente	Transparente	Borroso	Transparente	Transparente
Tensión-deformación a 2 pulgadas/min									
Máx. Tensión de rotura, psi	1678	1406	1401	1239	1152	1350	1304	1266	1336
Deformación en la rotura, %	936	915	932	747	951	1028	832	1082	1032
Tensión al 100%, psi	224	233	244	321	180	178	132	130	175
Tensión al 300%, psi	450	451	465	666	359	348	327	272	356
Histéresis para el ciclo. 300 %, 3									
Recuperación ciclo 1	73	65	60	52	68	70	84	75	65
Deformación remanente permanente %	16	20	21	26	20	20	20	18	22
Tensión máx. (psi)	338	348	329	497	302	281	220	212	289

- 5 Los ejemplos 9, 10 y 11 mostraron como se puede añadir polipropileno para aumentar la rigidez, tal como se observa mediante el módulo a un 100 % y un 300 % de alargamiento, con el perjuicio de la recuperación por histéresis. El ejemplo 12 mostró como la adición de polipropileno P1010 menos cristalino disminuye el módulo del mismo modo que la adición de la resina adherente Regalrez 1126. Las combinaciones de resinas adherentes y PS o PP se pueden utilizar para aumentar la fluencia o la rigidez al mismo tiempo que se mantiene la transparencia, sin embargo, el polímero básico sin modificar retuvo un equilibrio superior de propiedades en comparación con la mayoría de los compuestos. Ello demuestra la importancia de realizar los productos siguiendo un procedimiento práctico que utilice el polímero puro con una cantidad mínima de aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de bloque hidrogenado selectivamente que presenta un bloque S y un bloque E₁ y que presenta la fórmula general:



o mezclas de los mismos con uno cualquiera de fórmula general: S-E-S o (S-E₁)_n o (S-E₁)_nS, en los que:

- (a) antes de la hidrogenación el bloque S es un bloque de poliestireno;
- (b) antes de la hidrogenación el bloque E es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 40.000 y 70.000;
- (c) antes de la hidrogenación el bloque E₁ es un bloque de polidieno, seleccionado de entre el grupo que comprende polibutadieno, poliisopreno y mezclas de los mismos, que presenta un peso molecular comprendido entre 20.000 y 35.000;
- (d) n es un número entero con un valor comprendido entre 2 y 6, y X es un residuo de agente de acoplamiento;
- (e) el contenido en estireno del copolímero de bloque se encuentra comprendido entre el 13 por ciento y el 25 por ciento.
- (f) el contenido de vinilo del bloque de polidieno antes de la hidrogenación está comprendido entre el 70 y el 85 por ciento en moles;
- (g) el copolímero de bloque comprende menos de un 15 por ciento en peso del contenido en unidades de bajo peso molecular que presentan la fórmula general:



- en la que S, E y E₁ son tal como se ha definido anteriormente;
- (h) tras la hidrogenación aproximadamente del 0 al 10% de los dobles enlaces de estireno se han hidrogenado y por lo menos el 90 % de los dobles enlaces de dieno conjugado se han hidrogenado;
- (i) el peso molecular de cada uno de los bloques S está comprendido entre 5.000 y 7.000.
- (j) el índice de fusión del copolímero de bloque es superior o igual a 12 gramos/10 minutos según ASTM D1238 a 230° C y 2,16 kg de peso; y
- (k) la temperatura de orden-desorden (ODT) del copolímero de bloque se define como la temperatura por encima de la que se puede medir una viscosidad transversal cero mediante reología capilar o reología dinámica utilizando un reómetro BohlinVOR y es inferior a 250 °C.

- 2. Copolímero de bloque según la reivindicación 1, en el que el contenido de estireno del copolímero de bloque está comprendido entre el 15 por ciento y el 24 por ciento en peso y el contenido en vinilo del bloque de polidieno está comprendido entre el 73 y el 83 por ciento en moles.
- 3. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el peso molecular de cada uno de los bloques S está comprendido entre 5.800 y 6.600.
- 4. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el bloque E o E₁ presenta un grado de hidrogenación superior al 90 %.
- 5. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de orden-desorden está comprendida entre 210 °C y 240 °C.
- 6. Copolímero de bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta una recuperación por histéresis superior al 50 % y una deformación remanente permanente inferior al 20 % del primer ciclo de retracción tras el alargamiento hasta el 300 % determinado en películas en la dirección de extrusión según ASTM D412.
- 7. Producto preparado utilizando el copolímero de bloque hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, seleccionado de entre: una película, una lámina, un revestimiento, una banda, una tira, un perfil, un tubo, una pieza moldeada, una espuma, una cinta, una tela, un hilo, un filamento, una cinta, una fibra, una pluralidad de fibras y un velo de fibras; en el que el producto se prepara mediante un procedimiento seleccionado de entre el moldeo por inyección, el moldeo por inserción, el sobremoldeo, la inmersión, la extrusión, el moldeo por centrifugación, el moldeo en hueco, la hilatura de fibras, la realización de películas y la formación de espuma.
- 8. Producto según la reivindicación 7, en el que el copolímero de bloque hidrogenado comprende además hasta un 25 por ciento en peso de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que comprende polímeros de

olefina, polímeros de estireno, resinas adherentes, aceites extensión de polímeros, sustancias de relleno, refuerzos, lubricantes, resinas termoplásticas técnicas y mezclas de los mismos.

- 5 9. Producto según la reivindicación 8, en el que el aditivo se selecciona de entre un homopolímero o copolímero de polietileno o polipropileno que es un plastómero, elastómero o interpolímero o un copolímero de polipropileno de alta claridad.