

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 078**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/02** (2006.01)

**C09J 153/02** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2004 PCT/US2004/041708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2005 WO05066270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2004 E 04813955 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 1699869**

54 Título: **Formulaciones adhesivas de los polímeros (S-I/B)X radiales**

30 Prioridad:

**22.12.2003 US 532017 P**

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

**21.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DUBOIS, DONN, A.**

74 Agente/Representante:

**MANRESA VAL, Manuel**

ES 2 643 078 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

Formulaciones adhesivas de los polímeros (S-I/B)X radiales.

5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de copolímero en bloque que contiene una mezcla de polímeros desacoplados y polímeros acoplados radiales, en la que el bloque central de goma es un bloque de isopreno/butadieno. La presente invención se refiere asimismo a unas composiciones adhesivas que contienen la composición de polímero particular.

10 **2. Antecedentes de la técnica**

Las composiciones adhesivas basadas en copolímeros en bloque estirénicos como componentes elastoméricos termoplásticos son conocidas en la técnica. Dichas composiciones se utilizan, por ejemplo, como PSA (adhesivos sensibles a la presión) para cintas industriales, cintas de empaquetado y etiquetas, y en composiciones de adhesivo termofusible para múltiples usos que pueden utilizarse para unir o construir artículos en la fabricación de productos blandos desechables, tales como pañales, artículos de higiene femeninos, paños quirúrgicos y similares.

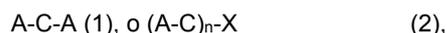
Los copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno (S-I-S) y los copolímeros en bloque de estireno-butadienestireno (S-B-S) se utilizan ampliamente en dichas composiciones adhesivas. Ambas clases de copolímeros en bloque les confieren a las composiciones adhesivas unas propiedades específicas relativas a las características inherentes respectivas de dichos copolímeros en bloque. Por ejemplo, la blandura del S-I-S hace de dicho polímero el material de elección para aplicaciones sensibles a la presión en cintas y etiquetas. Alternativamente, la cohesión elevada del S-B-S hace que este material sea atractivo para la construcción de adhesivos para productos blandos desechables.

Cuando se componen en adhesivos termofusibles, los polímeros S-I-S se degradan por un mecanismo de escisión en cadena; el peso molecular se reduce y la fuerza de cohesión del adhesivo disminuye. Por otra parte, los polímeros S-B-S tienden a degradarse por la ulterior reticulación química incrementando la fuerza cohesiva del adhesivo, aunque incrementando asimismo el módulo elástico, formando un adhesivo demasiado duro y no adherente. La descomposición térmica de los adhesivos basados tanto en el S-I-S como en el S-B-S pueden arruinar la utilidad del producto adhesivo. Sería una ventaja si se desarrollasen polímeros con menos tendencia a desintegrarse (escisión) o a reticularse.

La patente europea EP 0745635 da a conocer un proceso para la preparación de una composición de polímero asimétrico radial en la que se encuentra predominantemente un copolímero en bloque radial asimétrico de cuatro brazos. Dos de dichos brazos están constituidos por unos copolímeros de un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo y dos brazos están constituidos por un copolímero u homopolímero de dieno conjugado.

La patente europea EP 0669350 describe una composición de copolímero en bloque que contiene por lo menos de un 20 a un 90% en peso de un copolímero en bloque seleccionado de (S-B-I)<sub>n</sub>X y (S-I-B)<sub>n</sub>X y del 80 al 10% en peso por lo menos de un copolímero en bloque seleccionado de S-B-I y S-I-B, en la que S representa un bloque de polímero de un compuesto de vinilo aromático, I es un bloque de polímero de isopreno y B es un bloque de polímero de butadieno. La composición puede utilizarse como adhesivo.

En el documento WO 02/057386 A2 se describe una composición de adhesivo que comprende (i) uno o más copolímeros en bloque estirénicos, (ii) una resina adherente, y (iii) uno o más plastificantes, en la que los copolímeros en bloque estirénicos son de la estructura general



en la que cada A independientemente es un bloque de polímero de un compuesto de vinilo aromático, y C es un bloque de polímero mixto (B/I) de butadieno (B) e isopreno (I) en una relación de peso B:I en el rango de 30:70 a 70:30, y dicho bloque de polímero C presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) como máximo de -50 °C (determinada según ASTM E-1356-98), n es un número entero igual o superior a 2, y X es el residuo de una agente de acoplamiento, y en la que la resina adherente es una resina de hidrocarburo aromático.

Mientras que las composiciones adhesivas de la aplicación de patente publicada '386 constituyen una mejora en comparación con las composiciones anteriores, aún existe una necesidad de un copolímero de bloque central mixto que presente una estructura radial presentando aún una viscosidad de fusión baja y unas buenas propiedades de resistencia al cizallamiento. Los presentes inventores han descubierto que puede realizarse un equilibrio inesperadamente bueno de viscosidad y cizallamiento en composiciones radiales que contengan cantidades altas de dibloque.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención abarca ampliamente un copolímero en bloque predominantemente radial que presenta un bloque central de isopreno/butadieno y una cantidad específica de componente dibloque. En particular, la presente invención comprende una composición de copolímero en bloque que comprende:

a. un copolímero en bloque tetraramificado (IV) representado por la fórmula general  $(A-B)_4X$ ;

b. un copolímero en bloque triramificado (III) representado por la fórmula general  $(A-B)_3X$ ;

c. un copolímero en bloque biramificado (II) representado por la fórmula general  $(A-B)_2X$ ; y

d. un copolímero dibloque lineal (I) representado por la fórmula general A-B;

en la que A representa un bloque de polímero de un mono alquencil areno; B representa un bloque de polímero de una mezcla de isopreno y 1,3-butadieno en una relación de peso de isopreno a butadieno de aproximadamente 70:30 y 40:60, y es un bloque de copolímero de isopreno/1,3-butadieno aleatorio; X representa el residuo de un agente de acoplamiento multifuncional; el porcentaje en peso de los bloques A se encuentra entre aproximadamente el 14% y aproximadamente el 22%; las cantidades relativas de copolímeros IV, III, II y I son del 0 al 20 por ciento en peso IV, del 50 a 80 por ciento en peso III, del 0 al 20 por ciento en peso II y del 20 al 50 por ciento en peso I, en la que el total de I, II, III y IV es igual al 100 por ciento en peso; y el índice de fluidez en caliente de la composición del polímero es por lo menos de 2,0 g/10 minutos a 200 °C/5 kg midiendo según ASTM D-1238 (condición D), preferentemente superior a o igual a 5,0 g/10 minutos.

Una ventaja de los polímeros de la presente invención es que combinan la resistencia de los polímeros mono dieno tradicionales con la estabilidad de fusión de los polímeros de dienos mixtos. Sin embargo, lo que resulta más importante, los polímeros según la presente invención permiten la síntesis de los polímeros de bloque central I/B mixtos radiales con unas características fundamentalmente superiores en comparación con los polímeros de bloque central I/B mixtos lineales.

Asimismo, se reivindican las composiciones adhesivas que contienen la composición del polímero, una resina adherente particular, y unos plastificantes opcionales. Dichas composiciones proporcionan una viscosidad más baja y unas características de adhesión mejoradas (particularmente la resistencia al cizallamiento) en comparación con las formulaciones de la técnica anterior.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS**

En una forma de realización, la presente invención es un proceso que comprende una etapa de reaccionar un polímero con terminación de litio vivo que presenta la fórmula P-Li, en la que P es una cadena de polímero que contiene un bloque de un copolímero de isopreno/1,3-butadieno aleatorio y un bloque de un mono alquencil areno que tiene de 8 a 18 átomos de carbono con el agente de acoplamiento multifuncional. Según se utiliza en las reivindicaciones y en la especificación, el término "butadieno" se refiere a 1,3-butadieno.

Unos mono alquencil arenos aptos que son útiles con el proceso de la presente invención comprenden, aunque no se limitan a, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-tert-butilestireno, 2,4-dimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno, viniltolueno, vinilxileno, 1,1-difeniletileno, y mezclas de los mismos. Se prefieren el estireno, el alfa-metilestireno y el para-metilestireno, siendo el estireno el más preferido. Para los objetivos de la presente invención, un copolímero en bloque estirénico es un polímero de copolímero en bloque preparado con un compuesto apto aromático de vinilo.

Las cadenas de polímeros P son unos copolímeros en bloque de monómeros de butadieno/isopreno y monómeros mono alquencil aromáticos. Los monómeros preferidos son isopreno, 1,3-butadieno y estireno. Las cadenas de polímero P preferidos actualmente son aquellas en las que los dienos conjugados están presentes en una mayor cantidad y los arenos sustituidos por mono vinilos están presentes en una menor cantidad. Se prefiere que el contenido de mono alquencil areno sea de aproximadamente el 14 a aproximadamente el 22 por ciento en peso del copolímero en bloque total, más preferentemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 21 por ciento en peso del copolímero en bloque total.

En aquellos polímeros en los que la cadena de polímero P presenta una estructura A-B-, B se encuentra unido al agente de acoplamiento, y A representa un bloque de mono alquencil arenos, preferentemente un bloque de poliestireno, y B representa un bloque que confiere propiedades gomosas a la cadena de polímero, tal como un bloque de dieno policongugado - es decir, un bloque de isopreno y butadieno. Un polímero de dichas características presenta las propiedades tanto de un elastómero como de un polímero termoplástico. Por consiguiente, dichos

polímeros pueden conformarse en artículos, mediante procedimientos estándar conocidos para producir dichos artículos a partir de polímeros termoplásticos mientras que el artículo acabado exhibe unas propiedades elastoméricas.

5 Además, unos polímeros específicos que constituyen unas formas de realización preferidas de la presente invención son los que se obtienen mediante reacciones y procedimientos divulgados en detalle en la siguiente descripción del proceso para realizar dichos polímeros.

10 Según otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para realizar los polímeros definidos en el presente documento cuyo proceso comprende una reacción de acoplamiento entre un polímero vivo que presenta la fórmula P-Li y un agente de acoplamiento multifuncional, en la que Li es litio y P es según se ha descrito anteriormente.

15 La cantidad de agente de acoplamiento empleada con respecto a la cantidad presente de polímeros vivos P-Li depende en gran medida del grado de acoplamiento y de las propiedades pretendidas de los polímeros acoplados. Preferentemente, el agente de acoplamiento definido anteriormente se empleará en un rango desde aproximadamente 1/2 a aproximadamente 1/5 equivalentes de agente de acoplamiento por mol de metal de litio, más preferentemente de aproximadamente 1/3 a aproximadamente 1/4 equivalentes de agente de acoplamiento basado en las moles de metal de litio presentes en el polímero.

20 Tal como se ha expuesto anteriormente, el agente de acoplamiento utilizado en la presente invención es un agente de acoplamiento multifuncional, lo que significa un agente de acoplamiento que puede preparar un polímero con tres o más brazos radiando desde el residuo de agente de acoplamiento. Dichos agentes de acoplamiento comprenden por ejemplo haluros de silicio, siloxanos, alcoxisilanos, alcoxisilanos de epoxi, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos, aceites epoxidizados tales como el aceite de haba de soja epoxidizado, epóxidos y divinilaromáticos. Son agentes de acoplamiento preferidos el glicidoxo propil trimetoxo silano (GPTS) y el tetrametoxosilano. Los polímeros en forma de estrella se preparan con agentes de acoplamiento de polialqueniil según se da a conocer en, por ejemplo, la patente n. U.S. 3,985,830; patente U.S. n. 4,391.949; y patente U.S. n. 4,444,953; y la patente canadiense n. 716,645. Un agente de acoplamiento de polialqueniil apto comprende el divinilbenceno, preferentemente el m-divinilbenceno.

25 La temperatura a la que se realiza la reacción de acoplamiento puede variar a lo largo de un rango amplio y, por conveniencia, frecuentemente es la misma que la temperatura de polimerización. Si bien la temperatura puede variar ampliamente de 0 a 150 °C, preferentemente será de 30 a 100 °C, y más preferentemente de 55 a 80 °C.

30 La reacción de acoplamiento se realiza normalmente simplemente mezclando el agente de acoplamiento, puro o en solución, con la solución de polímero vivo. Normalmente, el periodo de reacción es muy corto, y puede verse afectado por el ritmo de mezclado en el reactor. La duración normal de la reacción de acoplamiento estará en el rango de 1 minuto a 1 hora. A temperaturas más bajas pueden requerirse unos periodos de acoplamiento más largos.

35 Después de la reacción de acoplamiento, los polímeros reticulados pueden recubrirse o, si se desea, pueden someterse a una hidrogenación selectiva de las porciones de dieno del polímero. La hidrogenación mejora generalmente la estabilidad térmica, la estabilidad a la luz ultravioleta, la estabilidad oxidativa, y el comportamiento ante los agentes atmosféricos del polímero final. Es importante que los agentes de acoplamiento no interfieran o de lo contrario "envenenan" el catalizador de hidrogenación.

40 La hidrogenación puede realizarse a través de cualquiera de los varios procesos de hidrogenación o de hidrogenación selectiva conocidos en la técnica. Por ejemplo, dicha hidrogenación se ha llevado a cabo utilizando unos procedimientos tales como los que se enseñan en, por ejemplo, la patente U.S. n. 3,494,942; la patente U.S. n. 3,634,594; la patente U.S. n. 3,670,054; la patente U.S. n. 3,700,633, y la patente U.S. Re. 27,145. Dichos procedimientos operan para hidrogenar unos polímeros que contienen insaturación aromática o etilénica, y se basan en la operación de un catalizador adecuado. Dicho catalizador, o catalizador precursor, comprende preferentemente un metal del grupo VIII tal como el níquel o el cobalto que se combina con un agente reductor adecuado tal como un alquil de aluminio o hidruro 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. Esta preparación puede llevarse a cabo en un diluyente o disolvente adecuado a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 60 °C. Otros catalizadores que resultan útiles comprenden unos sistemas catalizadores basados en titanio y diversos catalizadores heterogéneos.

45 La hidrogenación puede llevarse a cabo bajo dichas condiciones de modo que por lo menos aproximadamente el 90 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado se haya reducido y entre cero y 10 por ciento de los dobles enlaces de areno se haya reducido. Los rangos preferidos son que por lo menos el 95 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado se hayan reducido, y más preferentemente, que el 98 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado se hayan reducido. Alternativamente, es posible hidrogenar el polímero de

tal modo que la insaturación aromática se haya reducido más allá del nivel del 10 por ciento mencionado anteriormente. En este caso, los dobles enlaces de ambos los dienos y los arenos conjugados pueden reducirse en un 90 por ciento o más.

5 Tras la hidrogenación, los polímeros hidrogenados pueden limpiarse mediante técnicas estándar, tales como la adición de soluciones ácidas acuosas para retirar los residuos del iniciador de la polimerización y el catalizador de hidrogenación. Normalmente se prefiere añadir un antioxidante a la mezcla de reacción antes del aislamiento del polímero.

10 El polímero se separa de la mezcla de reacción mediante técnicas estándar, tales como la extracción por vapor o la coagulación con un producto no disolvente adecuado tal como un alcohol o agua. EL polímero separado o coagulado se retira a continuación del medio resultante mediante, p. ej. flujo a contracorriente mediante un ciclón, centrifugación o extrusión. EL disolvente residual y otros compuestos volátiles pueden retirarse del polímero aislado mediante calentamiento, opcionalmente bajo presión reducida o en un flujo de aire forzado.

15 Según otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para producir los polímeros según se han definido anteriormente. Dicho proceso comprende básicamente tres pasos. El primer paso es el paso en el que se produce un polímero vivo que presenta la fórmula P-Li. El segundo paso es el paso en el que dicho polímero vivo se acopla con el agente de acoplamiento de la presente invención según se ha definido anteriormente. El tercer paso, que es opcional, es un paso de hidrogenación.

20 El primer paso de dicho proceso se ejecuta reaccionando un sistema iniciador de litio monofuncional con el respectivo monómero o monómeros para formar la cadena de polímero vivo P-Li. Dicho paso de polimerización se ejecuta típicamente en una secuencia de pasos. En este caso, el mono alqueniil areno (p. ej. estireno) se polimeriza primero, seguido de una mezcla de isopreno y butadieno.

25 Los sistemas iniciadores a base de litio utilizados en el primer paso del proceso para hacer los polímeros acoplados de la presente invención se basan en litio que presenta la fórmula general R'Li en la que R' es un radical hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dichos iniciadores de litio son metillitio, isopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-octillitio, n-dodecillitio, n-eicosillitio, fenillitio, naftillitio, p-tolillitio, 4-fenilbutillitio, ciclohexillitio y 4-ciclohexillitio. La cantidad de iniciador de metal de litio empleada depende de las características pretendidas del polímero, en particular el peso molecular pretendido. Normalmente, el iniciador de organomonolitio se emplea en el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 gramos milimoles por cada 100 gramos de monómeros totales.

30 La reacción de polimerización se ejecuta en la presencia de un diluyente hidrocarburo. Preferentemente, el diluyente hidrocarburo es un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático que presenta de 4 a 10 átomos de carbono o una mezcla de dichos diluyentes. Ejemplos de diluyentes son n-hexano, n-heptano, 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano, ciclopentano, isopentano, benceno y tolueno. La reacción se ejecuta generalmente con una relación de peso de diluyente a monómeros superior a 1. Preferentemente, el diluyente se emplea en una cantidad de 400 a 1500 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros totales.

35 Asimismo, es importante controlar el peso molecular de los diversos bloques. En lo que respecta a la composición del copolímero en bloque AB, cada bloque A presenta un peso molecular medio en peso de 5000 a 17000, preferentemente de 7000 a 14000, y aún más preferentemente de 9000 a 13000. Cada bloque B no acoplado presenta un peso molecular medio en peso de 50000 a 100000, preferentemente de 60000 a 90000, y aún más preferentemente de 65000 a 85000. Dichos pesos moleculares se determinan con la máxima precisión mediante mediciones de dispersión de la luz, y se expresan como pesos moleculares de promedio en número.

40 Asimismo, es importante controlar la microestructura o contenido de vinilo del dieno conjugado en los bloques B. El término "vinilo" se ha utilizado para describir el producto de polímero que se realiza cuando 1,3-butadieno se polimeriza mediante un mecanismo de adición 1,2. El resultado es un grupo olefina monosustituido colgando de la columna vertebral del polímero, un grupo vinilo. En el caso de polimerización aniónica de isopreno, la inserción del isopreno mediante un mecanismo de adición 3,4 permite una mitad de dialquil geminal C=C colgando de la columna vertebral del polímero. Los efectos de la polimerización por adición 3,4 de isopreno sobre las propiedades finales del copolímero en bloque serán similares a los de la adición 1,2 del butadieno. Al hacer referencia al uso del butadieno como el dieno conjugado, se prefiere que 1 a 80 moles por ciento de las unidades de butadieno condensado en el bloque presenten configuración de 1,2-vinilo. Preferentemente, de 4 a 60 moles por ciento de las unidades de butadieno condensado deben presentar una configuración 1,2. Al hacer referencia al uso de isopreno como el dieno conjugado, se prefiere que 4 a 60 moles por ciento de las unidades de isopreno condensado en el bloque presenten la configuración 3,4-vinilo. Esto se controla eficazmente añadiendo un éter, tal como el dietil éter, o un diéter, tal como el 1,2-dietoxipropano, o una amina como un modificador de microestructura al diluyente. Unas relaciones aptas de modificador de microestructura respecto a litio se dan a conocer y se enseñan en la patente U.S. Re. 27,145. Los polímeros de la presente invención pueden realizarse

sin ningún modificador de microestructura, por lo tanto, el contenido de vinilo se encontrará en el extremo inferior del rango mencionado anteriormente.

5 Es importante controlar la relación entre el isopreno y el butadieno para mitigar la reticulación térmica y controlar los costes de las materias primas. Además, demasiado butadieno puede disminuir las propiedades adhesivas. La relación en peso entre isopreno y butadieno es de 70:30 a 40:60, preferentemente de 60:40 a 50:50.

10 La reacción de polimerización en el paso 1 se produce normalmente dentro de un periodo de tiempo que va desde unos pocos minutos hasta 6 horas. Preferentemente, la reacción se produce dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos a 2 horas. La temperatura de polimerización no es crítica y generalmente se encontrará en el rango de 30 a 100 °C, preferentemente en el rango de 55 a 75 °C.

15 A la conclusión de la polimerización, para llevar a cabo el paso segundo o de acoplamiento, la mezcla de polimerización se mezcla con el agente de acoplamiento. Esto se hace antes de que cualquier material que terminase la reacción de polimerización y que retirase el átomo de metal de litio de la cadena de polímero se añada a la mezcla de la reacción. Por lo tanto, la mezcla de la mezcla de polimerización y el agente de acoplamiento se lleva a cabo antes de que cualquier material tal como agua, ácido, o alcohol se añada para inactivar el polímero vivo. El segundo paso de acoplamiento del polímero vivo se lleva a cabo, por lo tanto, tal como se ha descrito en detalle anteriormente. El tercer paso es la hidrogenación, que asimismo se ha descrito en  
20 detalle anteriormente.

25 Las cantidades relativas de las especies tetraramificadas (IV), triramificadas (III), biramificadas (II) y dibloque lineal (I) son: 0 a 20 por ciento en peso de tetraramificada IV, 50 a 80 por ciento en peso de triramificada III, 0 a 20 por ciento en peso de diramificada II y 20 a 50 por ciento en peso de dibloque lineal I. Las cantidades preferidas son: 1 a 15 por ciento en peso IV, 50 a 70 por ciento en peso III, 1 a 10 por ciento en peso II y 30 a 50 por ciento en peso I.

30 La composición del copolímero en bloque presenta una Eficiencia de Acoplamiento ("CE") de 40 a 80 por ciento en peso, preferentemente 55 a 75 por ciento en peso. La Eficiencia de Acoplamiento se define como la proporción de extremos de cadena de polímero que, en el momento en el que el agente de acoplamiento se añadió, estaban vivos, P-Li, enlazados a través del residuo del agente de acoplamiento al completarse la reacción de acoplamiento. En la práctica, el dato de la cromatografía por permeación de gel (GPC) se utiliza para calcular la eficiencia de acoplamiento para un producto de polímero. La suma de las áreas bajo la curva GPC para todas las especies acopladas (II+III+IV) se divide por la suma de las áreas bajo la curva GPC para todas las  
35 mitades acopladas más el área bajo la curva para las especies de polímero desacopladas de inicio (I+II+III+IV). Esta relación se multiplica por 100 para convertir la eficiencia de acoplamiento en un valor de porcentaje.

40 El porcentaje de bloques de mono alquencil (es decir, bloques A en el copolímero AB) en la composición del copolímero en bloque se pretende que sea del 14 al 22 por ciento en peso, preferentemente del 15 al 21 por ciento en peso.

45 Se conocen varios materiales que actúan en detrimento de la polimerización iniciada de litio. Particularmente, la presencia de dióxido de carbono, oxígeno, agua y alcoholes debería evitarse durante una reacción de polimerización iniciada de organomonolitio del paso 1 de dicho proceso combinado para realizar los polímeros acoplados. Por consiguiente, generalmente se prefiere que los reactivos, iniciadores, y el equipo estén exentos de dichos materiales y que la reacción se lleve a cabo en presencia de un gas inerte tal como el nitrógeno.

50 La presente invención comprende asimismo unas composiciones adhesivas que comprenden la composición de polímero radial, un agente de adherencia, y un plastificante opcional. Unas resinas de hidrocarburo aptas utilizadas como agentes de adherencia son las que presentan un porcentaje relativo de aromaticidad (basada en los protones aromáticos en relación con el número total de protones en la molécula según viene determinado por H-NMR) en el rango del 3 al 18%, preferentemente en el rango del 4 al 14%.

55 Las resinas adherentes aptas pueden seleccionarse del tipo que generalmente se refieren como resinas alifáticas/aromáticas mixtas o las denominadas resinas de hidrocarburo reactivas al calor. Dichas resinas de hidrocarburo presentan una composición aromática y alifática mixta. Las corrientes empleadas para producir dichas resinas contienen componentes C-9 (indeno y estireno) y otros varios monómeros C-5 o dimeros C-5.

60 Ejemplos de resinas alifáticas/aromáticas mixtas aptas y de hidrocarburos reactivos al calor comprenden, ESCOREZ® 2101 y ESCOREZ® ECR-373 (Exxon Chemicals); WINGTACK® ET y WINGTACK® 86 (Goodyear Chemicals); PICCOTAC® 8095, y HERCOTAC® 205 (Eastman); y QUINTONE® S-100 (Zeon). La resina adherente preferida es WINGTACK® ET, en particular porque su color es pálido muy claro.

La composición según la presente invención comprende preferentemente de 50 a 400 partes en peso, más preferentemente de 100 a 300 partes en peso de un agente de adherencia, por cien partes en peso de goma (phr).

5 Los plastificantes aptos comprenden unos aceites plastificantes tales como aceites de hidrocarburo de bajo contenido aromático que son de carácter parafínico o nafténico (distribución aromática de carbono  $\leq$  5%, preferentemente  $\leq$  2%, más preferentemente 0% determinado según DIN 51378). Dichos productos se encuentran disponibles comercialmente de las empresas del Grupo Shell/Royal Dutch, tales como los aceites SHELLFLEX®, CATENEX® y ONDINA ®. Otros aceites comprenden el aceite KAYDOL® de Witco, o aceites TUFFLO® de Arco. Otros plastificantes comprenden resinas adherentes de líquido compatible tales como REGALREZ® R-1018.

15 Pueden añadirse asimismo otros plastificantes, tales como oligómeros de olefina; polímeros de bajo peso molecular ( $\leq$ 30000 g/mol) tales como el polibuteno líquido, los copolímeros de polisopropeno líquidos, los copolímeros de estireno/isopreno líquidos o los copolímeros de dieno conjugado/estireno hidrogenado líquidos; los aceites vegetales y sus derivados; o ceras microcristalinas y parafinas.

20 La composición según la presente invención puede, aunque no precisa, contener un plastificante. Si lo contiene, en este caso la composición comprende hasta 200 partes en peso, preferentemente de 5 a 150 partes en peso, más preferentemente de 10 a 130 partes en peso de un plastificante. En realidad, cada copolímero en bloque (I) puede ser mezclado previamente con una pequeña cantidad de plastificante por el fabricante de dicho copolímero.

25 Otros componentes de goma pueden incorporarse en las composiciones adhesivas según la presente invención. Es sabido asimismo en la técnica que otros varios componentes pueden añadirse para modificar la adherencia, el olor, el color de los adhesivos. Pueden añadirse asimismo antioxidantes y otros ingredientes estabilizantes para proteger el adhesivo contra la degradación inducida por el calor, la luz y procesado o durante el almacenamiento.

30 Pueden utilizarse varios tipos de antioxidantes, o bien antioxidantes primarios como los fenoles impedidos o bien antioxidantes secundarios como los derivados de fosfito o mezclas de los mismos. Ejemplos de antioxidantes disponibles comercialmente son IRGANOX® 565 de Ciba-Geigy (2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terciario-butilnilino)-1,3,5-triazina), IRGANOX® 1010 de Ciba-Geigy (tetraquis-etileno-(3,5-di-terciario-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)metano) y POLYGARD® HR de Uniroyal (tris-(2,4-di-terciario-butil-fenil)fosfito). Pueden utilizarse asimismo otros antioxidantes desarrollados para proteger la gelificación de los segmentos de polibutadieno, tales como el SUMILIZER® GS de Sumitomo (2[1-(2-hidroxi-3,5-di-ter-pentilfenil)etil]-4,6-di-tert-pentilfenilacrilato); SUMILIZER® T-PD de Sumitomo (pentaeritritiltetraquis(3-dodeciltiopropionato)); o mezclas de los mismos.

40 No se impone ninguna limitación particular sobre el proceso de preparación de la composición adhesiva. Por consiguiente, puede utilizarse cualquier proceso tal como un proceso de mezclado mecánicamente que hace uso de rodillos, un mezclador Bantury o una amasadora Dalton, un proceso de fusión en caliente caracterizado porque el calentamiento y el mezclado se realizan utilizando una fundidora equipada con un agitador, como una hoja Z de alto cizallamiento o un extrusor de tornillo simple o doble, o un proceso de disolvente en el que los componentes del compuesto se vierten en un disolvente adecuado y se agitan, obteniendo de este modo una solución íntima de la composición adhesiva sensible a la presión.

50 Las composiciones PSA según la presente invención pueden aplicarse sin utilizar ningún disolvente (p.ej. fusión en caliente) o en la forma de sus disoluciones a un material de base tal como un papel o una película de plástico mediante un recubridor adecuado, produciendo de este modo varios tipos de hojas o cintas adhesivas sensibles a la presión. Puede utilizarse asimismo como un adhesivo o un sellante sin aplicar a un material de base.

Realmente, los copolímeros en bloque según la presente invención son excelentes en cuanto a estabilidad al calor. Por consiguiente, las presentes composiciones de adhesión son particularmente útiles, con una buena fluidez a temperaturas elevadas, como una composición adhesiva sensible a la presión del tipo de fusión en caliente.

60 Durante la fabricación de etiquetas, un laminado de un frontal, capa adhesiva sensible a la presión y un protector antiadherente de liberación se pasan por un aparato que convierte el laminado en etiquetas utilizables comercialmente y material de etiquetas. El proceso implica, entre otros, el troquelado y el desmallado para dejar las etiquetas sobre un protector antiadherente de liberación. A partir de la patente U.S. n. 5,663,228 se conoce que una buena convertibilidad puede alcanzarse utilizando mezclas de copolímeros en bloque de S-I-S y S-B o S-B-S. La misma convertibilidad puede alcanzarse con los copolímeros en bloque de la presente invención.

Además, los copolímeros en bloque con bloque central mixto pueden encontrar usos adicionales. Por ejemplo, dichos copolímeros de bloque central de polidieno mixtos pueden utilizarse en formulaciones de Pintura de Marcado de Carreteras (RMP) aplicadas sobre carreteras como recubrimiento, bandas y signos de marcación para mejorar la seguridad del tráfico. Las RMP consisten habitualmente en un aglutinante (resinas de hidrocarburo, polímeros, plastificantes) y materiales de relleno (pigmentos, rellenos minerales y microesferas de vidrio reflejantes). El papel que juega el copolímero en bloque en el aglutinante es proporcionar resistencia mecánica, flexibilidad, resistencia al deslizamiento, aunque asimismo propiedades a baja temperatura. Los presentes copolímeros en bloque mejoran significativamente las propiedades a bajas temperaturas de dichas RMP.

## EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la presente invención. Las cantidades están indicadas en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa.

### Ejemplo 1

El trabajo anterior ha mostrado que existen cuatro parámetros moleculares críticos al diseñar polímeros de bloque central mixtos procesables. Estos son el peso molecular del bloque de estireno, el peso molecular total, la eficiencia de acoplamiento y la relación I/B.

En comparación con los copolímeros en bloque lineales, los análogos radiales presentan una mejor estabilidad al cizallamiento, un límite de elasticidad más alto y una resistencia a la tracción más alta. Los productores de cintas reivindicar que poseen asimismo la ventaja de la "resistencia a la fusión" mejorada y ello facilita el recubrimiento uniforme con pesos de recubrimiento muy bajos. Por otro lado, las moléculas ramificadas son propensas al entrecruzamiento.

Se preparó una serie de polímeros, que utilizan glicidoxy propil trimetoxi silano (GPTS) como agente de acoplamiento. El isopreno y 1,3-butadieno se cargaron conjuntamente sin aditivos para modificar la cinética o la microestructura. Los polímeros se neutralizaron mediante aspersion con CO<sub>2</sub> antes de la adición de 0,2% en peso de antioxidante IRGANOX® 565. La tabla 1 representa los diversos polímeros que se utilizaron en dicho primer ejemplo. Únicamente los polímeros #2 y #5 son según la presente invención.

Los datos de la tabla 1 sugieren que la eficiencia de acoplamiento y la relación I/B deben seleccionarse cuidadosamente para evitar una viscosidad excesiva. Dos polímeros candidatos, #1 y #4 reticulados en los tubos de flujo neto. Ambos dichos polímeros presentaban por lo menos 50% BD y superior que la eficiencia de acoplamiento pretendida (el objetivo era 70%).

**Tabla 1.** Parámetros moleculares de polímeros (SI)<sub>3</sub> acoplados con GPTS

Número de Polímero	#1	#2	#3	#4	#5
Contenido de poliestireno	18,13	19,2	18,81	18,54	15,50
Objetivo de mezcla de monómero I/B	50/50	70/30	70/30	30/70	60/40
Acoplamiento real %	75,8	63,2	74	74,9	71
Bloque PS Mn /g/mol)	10.350	11.370	11.430	11.350	8.145
Paso II Pk	90.780	95.990	99.010	107.400	60.660
Índice de fusión (200 °C/5 kg)	Reticulado	7	2	Reticulado	9,74
Visc. solución (cps)	1.890	1.100	1.500	5.490	1.580

Tras observar algunos problemas con la alta viscosidad y el reticulado, el polímero #5 se hizo con peso molecular global más bajo, así como ajustando la relación I/B a 60/40. El paso II Pk se refiere al peso molecular promedio en número del dibloque AB antes del acoplamiento. El polímero #5 presentaba el MFR más alto que está más en línea con polímeros radiales utilizados en líneas de cinta (HMPSA) adhesiva sensible a la presión de fusión en caliente de extrusor. El análisis GPC reveló lo siguiente acerca de cada uno de los polímeros #1-5:

Área de pico (%) del GPC	Polímero #1	Polímero #2	Polímero #3	Polímero #4	Polímero #5
IV	8	10	12	36	7
III	66	52	59	33	57
II	*3-5	*3-5	*3-5	*3-5	*3-5
I	24	35	24	24	27
*estimado debido al solape del pico en GPC entre el pico III y el pico II					

**Propiedades del adhesivo sensible a la presión**

5 Tal como se sugería en el trabajo anterior, dichos polímeros radiales presentaban una buena compatibilidad con el agente de adherencia Wingtack ET. Wingtack ET es una resina adherente sólida aproximadamente con un 15% de protones aromáticos y un T<sub>g</sub> de 44 °C.

10 En la tabla 2 se representa un resumen de las prestaciones del PSA. Los polímeros #2 y #5 se destacaron como los de mejores prestaciones globales. Sorprendió que el polímero #2 de bajo acoplamiento presentase la mejor prestación PSA, particularmente en el ensayo SAFT. En comparación con los polímeros radiales con únicamente isopreno en el bloque central, dichos polímeros presentaban unas mejores propiedades PSA. Es sabido en la técnica que el contenido de dibloque alto (superior al 20%) actúa erosionando las prestaciones de resistencia/cizalladura de las formulaciones adhesivas. Tal como se representa en los ejemplos, los polímeros #2 y #5 presentan el contenido de dibloque alto, temperaturas SAFT altas e índices de fluidez superiores a 7,0 g/10 min.

**Viscosidad-Envejecimiento de las formulaciones**

20 Las prestaciones viscosidad-envejecimiento para polímeros #2 y #5 se comportaron como los polímeros radiales SI salvo el índice de escisión de la cadena que fue inferior.

**Tabla 2.** Propiedades PSA de polímeros (S-I/B) X radiales

Número del polímero	#1	#2	#3	#4	#5	#7
Mezcla de monómero I/B %	50/50	70/30	70/30	30/70	60/40	Isopreno únicamente
Acoplamiento real %	75,8	63,2	74	82,6	71	
Índice de fusión (200 °C/5 kg)	reticulado	7	2	reticulado	9,74	
Formulación N.	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
Composición, phr						
Polímero #1	100					
Polímero #2		100				
Polímero #3			100			
Polímero #4				100		
Polímero #5					100	
Polímero #7						100
WINGTACK ET	110	110	110	110	110	
Piccotac 95						120
SHELLFLEX 371	15	15	15	15	15	30
Irganox 1010	3	3	3	3	3	1
Distancia de rodadura de la bola de acero (cm)	4,4	2,6	3,3	15,1	5,8	4,8
Sensor Polyken (kg)	1,6	1,8	1,7	0,7	1,4	1,5
Medición de la adherencia sin presión adicional (oz/in)	105	120	110	41	120	101
180 Tejido pelable	4,4	4,6	4,6	4,6	2	6,1
180 Fallo de pelado	Adhesivo	Adhesivo	Adhesivo	Imagen fantasma	Adhesivo	Adhesivo
HP acero (min), 2 kg	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
HP Kraft (min), 2 kg	2800	>10000	2870	1495	5620	8683
SAFT Mylar (°C) 0,5 kg	88	97	93	102	85	90

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero en bloque que comprende:
- 5 a. un copolímero en bloque tetraramificado (IV) representado por la fórmula general  $(A-B)_4X$ ;  
 b. un copolímero en bloque triramificado (III) representado por la fórmula general  $(A-B)_3X$ ;  
 c. un copolímero en bloque biramificado (II) representado por la fórmula general  $(A-B)_2X$ ;  
 d. un copolímero dibloque lineal (I) representado por la fórmula general A-B, que contiene un bloque de un copolímero de isopreno/1,3-butadieno aleatorio y un bloque de polímero de mono alquencil areno;
- 10 donde:
- i. A representa un bloque de polímero de un mono alquencil areno que presenta de 8 a 18 átomos de carbono;
- 15 ii. B representa un bloque de polímero de una mezcla de isopreno y 1,3-butadieno que presenta una distribución aleatoria en una relación de peso entre isopreno y butadieno de 70:30 a 40:60;
- iii. X representa el residuo de un agente de acoplamiento multifuncional seleccionado entre haluros de silicio, siloxanos, alcoxisilanos, epoxi alcoxisilanos, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos, aceites epoxidizados, epóxidos y divinilaromáticos;
- 20 iv. el porcentaje en peso de bloques A es de 14% a 22%;
- v. las cantidades relativas de copolímeros IV, III, II, y I son de 0 a 20 por ciento en peso IV, de 50 a 80 por ciento en peso III, de 0 a 20 por ciento en peso III, de 0 a 20 por ciento en peso II y de 20 a 50 por ciento en peso I, siendo el total de I, II, III y IV igual al 100 por ciento en peso; y
- 25 vi. el índice de fluidez de la composición del polímero es por lo menos de 2,0 g/10 minutos a 200 °C/5 kg medido según ASTM D1238 (condición D).
2. Una composición de copolímero en bloque según la reivindicación 1, en la que dicho mono alquencil areno es estireno.
- 30 3. Una composición de copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que dicho bloque B presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) inferior a -50 °C determinado según ASTM E-1356-98.
- 35 4. Una composición de copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que cada bloque A presenta un peso molecular promedio en peso de 5000 a 17000 y cada bloque B presenta un peso molecular promedio en peso de 50000 a 100000.
5. La composición de copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que
- 40 a. las cantidades relativas de copolímeros IV, III, II y I son de 1 a 15 por ciento en peso IV, de 50 a 70 por ciento en peso III, de 1 a 10 por ciento en peso II y de 30 a 50 por ciento en peso I, siendo el total de I, II, III y IV igual al 100 por ciento en peso; y
- b. la relación de peso entre isopreno y butadieno en cada bloque B es de 60:40 a 50:50.
- 45 6. Una composición de copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el porcentaje en peso de estireno es de 15% a 21%, el índice de fluidez es igual o superior a 5,0 g/10 min medido según ASTM D1238 (condición D) y el residuo de agente de acoplamiento (X) se forma a partir de glicidoxi propil trimetoxi solano (GPTS), o tetrametoxisilano.
- 50 7. Una composición de adhesivo que comprende (i) uno o más copolímeros en bloque, (ii) una o más resinas adherentes, y (iii) opcionalmente, uno o más plastificantes, en la que por lo menos uno de los copolímeros en bloque es una composición de copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 55 8. Una composición de adhesivo según la reivindicación 7 en la que dicha resina adherente presenta una aromaticidad (en porcentaje relativo de protones aromáticos determinado según H-NMR) del 3 al 18%.
9. Una composición de adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8 en la que dicha composición de adhesivo comprende 100 partes en peso de dicha composición de copolímero en bloque y de 50 a 400 partes en peso de dicha resina adherente.
- 60 10. Una composición de adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en la que dicha composición contiene asimismo de 5 a 150 partes en peso de un plastificante.