

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 887**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/69 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015** **E 15382058 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 3056528**

54 Título: **Composición de copolímero segmentado con propiedades mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

DYNASOL ELASTÓMEROS S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, nº 44, Edf. Azul, planta baja
28045 Madrid, ES

72 Inventor/es:

SERRANO AVILÉS, LUIS;
MARTÍNEZ WICHTTEL, DIANA y
FRAGA TRILLO, LUISA MARÍA

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 645 887 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

Composición de copolímero segmentado con propiedades mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a una composición de copolímero de bloque segmentado basada en copolímeros dibloque y tribloque de monómero aromático de vinilo y bloques de butadieno hidrogenado y bloques de poliuretano termoplásticos que están unidos linealmente por átomos de N u O, y su procedimiento de obtención basado en la extrusión reactiva. Además, la presente invención se refiere a una composición termoplástica, una estructura laminada y una espuma de poliuretano, con propiedades mejoradas, que comprenden la composición de copolímero de bloque segmentado.

TÉCNICA ANTERIOR

- 15 El poliuretano termoplástico (TPU) es un elastómero versátil que muestra unas buenas prestaciones en términos de resistencia a los aceites y las grasas, resistencia al desgarro y a la abrasión, flexibilidad a baja temperatura, capacidad de recuperación y resistencia a la tensión, pero este material también se caracteriza por tener una resistencia a la hidrólisis «entre mala y aceptable» y un coste relativamente alto. El TPU es un copolímero de bloque que debe sus propiedades elásticas a la separación de fases de los llamados «bloques duros» y «bloques blandos». Los bloques duros son estructuras rígidas físicamente reticuladas que imparten al polímero su firmeza; los bloques blandos son cadenas extensibles que imparten al polímero su elasticidad. Vale la pena señalar que la presencia de microdominios polares y no polares contrapesados en la estructura del TPU es la causa de su buena resistencia química, en particular de la resistencia a los aceites y las grasas.

- 25 El TPU se usa habitualmente en productos de calzado, de electrónica y de automoción. Además, el TPU es un componente de mangueras, correas, tubos, productos de maquinaria industrial y similares, pero tiene los inconvenientes de una mala resistencia a la hidrólisis y a la intemperie y, por lo tanto, sus usos son limitados.

- 30 El TPU es el producto de reacción de un diisocianato, un extendedor de cadena (un diol de cadena corta) y un polioliol, en donde se forman grupos uretano a lo largo de la cadena polimérica. El TPU se puede producir de varias maneras, pero el procedimiento más común es una extrusión reactiva, en la que un polioliol que contiene compuestos polihidroxilo, extendedores de cadena, aditivos y compuestos de isocianato se introducen en una extrusora en una proporción precisa con el objetivo de alcanzar las propiedades necesarias para la aplicación final. Sin embargo, el procedimiento de extrusión reactiva no es lo suficientemente flexible como para obtener todas las propiedades deseables.

- 35 Por otro lado, los copolímeros de bloque de estireno (SBC) se utilizan ampliamente como elastómeros en la industria debido a sus excelentes propiedades mecánicas, elasticidad y resistencia hidrolítica. Además, los SBC presentan una excelente resistencia a la intemperie cuando están hidrogenados. Los SBC son también copolímeros de bloque que deben sus propiedades elásticas a la separación de fases entre «bloques duros» y «bloques blandos», que aportan al polímero su firmeza y su elasticidad, respectivamente. Sin embargo, los usos de los SBC son limitados debido a su mala resistencia a los aceites y a la abrasión, entre otros inconvenientes.

- 45 Las resinas polares como los poliuretanos son incompatibles y, por consiguiente, apenas se mezclan o se combinan con las poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno o con los elastómeros basados en dieno tales como SBC («Polymer Blends» del Dr. Paul y S. Newman, Volumen 1, 2, Academic Press, Inc., 1978 // Thermoplastic Elastomers. RP Quirk). A pesar de esto, se ha tratado de realizar el procesamiento conjunto de TPU y SBC por medio de mezcla mecánica o mediante composición con una extrusora (coextrusión) con el fin de lograr una mezcla más estrecha.

- 50 La incompatibilidad de los dos polímeros da lugar a mezclas no homogéneas que tienden a la deslaminación, y que a menudo presentan malas propiedades mecánicas. Otra desventaja radica en que el procedimiento de composición, dado que se realiza a temperaturas relativamente altas, tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas del TPU modificado producido de esa manera, ya que los polímeros sufrirán una degradación térmica durante el procesamiento. Una desventaja adicional es que la producción es larga y costosa.

- 55 Con el objetivo de evitar la separación de los SBC del TPU y la obtención de una mezcla homogénea con propiedades que combinen las de los SBC y las del TPU, se han utilizado agentes compatibilizantes.

Por ejemplo, el documento WO99/29777 describe el uso de un copolímero obtenido como producto de reacción de

un polipropileno injertado con anhídrido maleico y una poliamida. Este agente compatibilizante se utiliza en mezclas de EPDM no polar y poliuretano termoplástico o fluoruro de polivinilideno. En el documento WO 2011/077234, se utilizan estireno y etileno/butileno injertado con anhídrido maleico en el bloque central del caucho para mejorar la compatibilidad de estos polímeros con el TPU. En ambos casos, la presencia de grupos maleicos a lo largo de la

5 cadena de polímero conduce a reacciones de reticulación que son difíciles de controlar, obteniéndose mezclas de polímeros de alta viscosidad y baja capacidad de procesamiento.

Los documentos US5925724 y EP0994919B1 explican el uso de dioles de polibutadieno opcionalmente hidrogenados que se añaden a una formulación de TPU, y que por lo tanto reaccionan con los grupos isocianato y

10 forman un polímero híbrido de TPU/polibutadieno. En el documento US5925724, la composición de TPU se prepara mediante un procedimiento de prepolímero. En el documento EP0994919B1, el polímero resultante presenta una compatibilidad mejorada con los compuestos poliolefinicos. Con el fin de garantizar una buena mezcla con los componentes de poliuretano, se requieren dioles de polibutadieno de cadena corta. Esta característica disminuye las propiedades mecánicas, y conduce a una mala separación de fases del producto final, con lo que las propiedades de

15 compatibilización son limitadas.

Algunos otros productos incluyen copolímeros de bloque basados en estireno. Por ejemplo, los documentos EP0611806 y US7138175 usan SBC funcionalizados con grupos OH y hechos reaccionar con TPU. En el primer documento, SBC que contienen isopreno y grupos OH se mezclan con TPU a 200 °C. Con el fin de controlar la

20 velocidad de reacción, se requiere un desactivador de catalizador como fosfato de diestearilo. Esta sustancia se utiliza como antiespumante o para prevenir la aparición importante de intercambio de ésteres durante la mezcla. El procedimiento resultante es costoso y no resuelve los problemas de degradación del polímero durante la mezcla. En el documento US7138175, SBC que contienen grupos OH se hacen reaccionar con el poliol y los compuestos de isocianato en la zona de alimentación de una extrusora, y se añade un copolímero de estireno funcionalizado en la

25 zona de compresión de dicha extrusora. De acuerdo con este documento, se requieren grupos funcionales hidroxilo en el SBC con el fin de reaccionar con el producto de poliuretano y mejorar la compatibilización del TPU y los copolímeros de bloque. La principal desventaja de estos procedimientos es la limitada reactividad de los grupos funcionales hidroxilo con los grupos isocianato, como se menciona en el documento Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 2310-2328 (2002)), lo que conduce a una baja eficacia de la reacción. Otra

30 desventaja radica en que el procedimiento de composición, dado que se realiza a temperaturas relativamente altas, tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de los copolímeros de bloque a base de estireno, ya que los polímeros sufrirán una degradación térmica. Una desventaja adicional es que la eliminación de los productos de reacción no deseados es larga y costosa.

35 Para solucionar los diversos inconvenientes existentes en los procedimientos descritos anteriormente, existe la necesidad de desarrollar agentes compatibilizantes de TPU y SBC elastómeros, con el objetivo de lograr mejores propiedades en la mezcla de producto final.

Las composiciones de polímero de cloruro de vinilo descritas en EP1411083A1 y JP2004059636 usan agentes

40 compatibilizantes basados en poliisopreno hidrogenado o copolímeros de poli (isopreno / butadieno). Las composiciones se describen como con falta de pegajosidad y con excelentes propiedades de manejo, excelente flexibilidad y rendimiento mecánico y buena fusión capacidad enlazante a otros materiales. Sin embargo, sería deseable mejorar las propiedades físicas tales como la resistencia a la tracción, resistencia a la rotura, resistencia a la abrasión, propiedades de adherencia y falta de pegajosidad de las mezclas de productos finales desarrollando

45 agentes compatibilizantes de TPU y SBC elastómeros.

Otro tipo de productos que se pueden mejorar con la compatibilización entre los poliuretanos termoplásticos y los copolímeros de bloque de estireno son las espumas de poliuretano (PU). Estos materiales se utilizan ampliamente en productos de tapicería, ropa de cama, amortiguación, paneles de aislamiento, calzado y muchas otras

50 aplicaciones. La química básica de las espumas de poliuretano y los poliuretanos termoplásticos es similar, y consiste en la formación de enlaces de uretano a partir de la reacción entre polioles e isocianatos. Es de esperar que la introducción de SBC a la estructura de espuma PU confiera mejores propiedades, especialmente mecánica, al material resultante.

55 En este sentido, el documento US2013/0316164 describe una espuma de PU preparada mediante la introducción de un gel de copolímero tribloque plastificado en una mezcla de componentes de formación de espuma de poliuretano, entre los que se incluyen un poliol y un isocianato. El gel de copolímero tribloque plastificado se prepara previamente mezclando un copolímero tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) con aceite. La espuma de poliuretano obtenida tiene una conductividad térmica mejorada, una mayor capacidad de calor y factores de soporte

superiores. Sin embargo, no se produce la síntesis de la espuma debido a la mala compatibilidad entre el elastómero y los componentes de formación de espuma de poliuretano; por lo tanto, se observa a menudo el aplastamiento de la espuma o las mezclas no homogéneas con propiedades no homogéneas.

- 5 En consecuencia, es deseable la adición a la espuma de PU de un agente compatibilizante adecuado entre los SBC y los poliuretanos con el fin de obtener materiales de altas prestaciones.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

- 10 La presente invención se refiere a una composición de copolímero de bloque segmentado basada en copolímeros dibloque y/o tribloque de monómero aromático de vinilo y bloques de butadieno hidrogenado y bloques de TPU que están unidos linealmente por átomos de N u O. Esta composición de copolímero de bloque segmentado se obtiene a través de la modificación de la síntesis de TPU mediante extrusión reactiva, y en ausencia de purificación adicional.

- 15 Además, la presente invención se refiere a una composición termoplástica que comprende la composición de copolímero de bloque segmentado. La composición termoplástica tiene excelentes propiedades mecánicas debido a una mejor compatibilidad adquirida gracias a la presencia de la composición de copolímero de bloque segmentado. De hecho, la composición de polímero termoplástico presenta mejor resistencia a la tensión, mejor resistencia al desgarro y una mejor resistencia a la abrasión. Además, la composición de polímero termoplástico de la presente invención presenta mejores propiedades de adhesión y falta de pegajosidad.

- La presente invención se refiere además a una estructura laminada que comprende la composición de polímero termoplástico descrita anteriormente. La composición de polímero termoplástico presenta mejores propiedades de adherencia a sustratos polares, lo que conduce a mejores propiedades mecánicas y adhesivas. Por lo tanto, es posible preparar una estructura laminada de un sustrato polar y la composición de polímero termoplástico, evitando el uso de una capa adhesiva adicional.

- Una espuma de poliuretano (PU) que comprende partículas de la composición de copolímero de bloque segmentado de la invención. La espuma de PU presenta propiedades mecánicas mejoradas debido a la presencia de los segmentos de copolímero de SBC de la composición de copolímero de bloque segmentado, los cuales imparten mejores propiedades a la tensión. La composición de copolímero de bloque segmentado se puede incorporar a la espuma de PU sin que se produzca el aplastamiento de la misma. Esto se atribuye al alto nivel de dispersión de la composición de copolímero de bloque segmentado en los componentes de polioli de la formulación de espuma de poliuretano, permitiendo así la incorporación de los copolímeros de bloque en la estructura de la espuma de poliuretano.

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de copolímero de bloque segmentado (en lo sucesivo «composición de la invención») que comprende:

- 40 • un copolímero dibloque que comprende un copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y un bloque de poliuretano termoplástico,

• y/o un copolímero tribloque que comprende bloques terminales de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y un bloque central de poliuretano termoplástico,

- 45 en la que

• los bloques de copolímero de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y los bloques de poliuretano termoplástico están unidos linealmente por átomos de O o N,

- 50 preferentemente, el copolímero dibloque está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 10 % y el 50 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado, más preferentemente entre el 20 % y el 40 %; y/o el copolímero tribloque está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 10 % y el 50 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado, más preferentemente entre el 55 10 % y el 40 %.

En una realización preferente, la composición de la invención comprende:

- un copolímero dibloque que comprende un copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno

hidrogenado y un bloque de poliuretano termoplástico,

- y un copolímero tribloque que comprende bloques terminales de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y un bloque central de poliuretano termoplástico,

5

en la que los bloques de copolímero de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y los bloques de poliuretano termoplástico están unidos linealmente por átomos de O o N.

En una forma de realización preferente de la composición de la invención, la relación en peso entre los copolímeros dibloque y tribloque varía entre 3:1 y 1:1; más preferentemente entre 2:1 y 1:1; más preferentemente entre 1,5:1 y 1:1.

En una forma de realización preferente de la composición de la invención, el peso molecular del pico Mp medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los copolímeros dibloque se encuentra comprendido en el intervalo de entre 60.000 g/mol⁻¹ y 125.000 g/mol⁻¹; preferentemente entre 70.000 g/mol⁻¹ y 110.000 g/mol⁻¹; y más preferentemente entre 80.000 g/mol⁻¹ y 105.000 g/mol⁻¹ y el peso molecular del pico Mp medido por GPC de los copolímeros tribloque está en el intervalo comprendido entre 110.000 g/mol⁻¹ y 320.000 g/mol⁻¹; preferentemente entre 120.000 g/mol⁻¹ y 300.000 g/mol⁻¹; y más preferentemente entre 130.000 g/mol⁻¹ y 285.000 g/mol⁻¹.

20 En la presente invención el «peso molecular del pico Mp» se obtiene por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando la curva de calibración de poliestireno patrón con las constantes de Mark-Houwink $k = 0,0003253$ y $\alpha = 0,693$, y se refiere al valor de la masa molar medida en el máximo del pico del cromatograma.

Una forma de realización preferente de la invención se refiere a la composición que comprende, además, copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y/o copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y/o poliuretano termoplástico.

Esta forma de realización se refiere a copolímeros de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado funcionalizados o no funcionalizados sin reaccionar que puedan formar parte de la composición de la invención.

El término «copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado» se refiere a un copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado descrito en la presente invención que comprende un grupo funcional terminal seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo amino secundario.

Preferentemente, el porcentaje en peso del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y del copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado varía entre el 0,1 y el 40 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado; preferentemente entre el 10 y el 35 %.

La composición de la invención que comprende además poliuretano termoplástico se refiere a poliuretano termoplástico no reaccionado que puede formar parte de la composición de la invención. Preferentemente, el porcentaje en peso del poliuretano termoplástico varía entre el 0,1 y el 40 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado; preferentemente entre el 10 y el 35 %.

En una forma de realización preferente de la invención, el peso molecular del pico Mp del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención se encuentra comprendido en el intervalo de entre 40.000 g/mol⁻¹ y 200.000 g/mol⁻¹; preferentemente entre 40.000 g/mol⁻¹ y 100.000 g/mol⁻¹.

En otra realización preferente, el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención puede ser lineal, radial o parcialmente radial. Preferentemente, el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención es lineal.

55

El término «lineal» en la presente invención se refiere a estructuras poliméricas lineales que se obtienen por polimerización secuencial de monómeros aromáticos de vinilo y dienos conjugados.

El término «radial» se refiere en este documento a polímeros radiales que se pueden obtener mediante el

acoplamiento de un polímero lineal con agentes de acoplamiento, usando procedimientos bien conocidos en el estado de la técnica. Estos procedimientos de acoplamiento se llevan a cabo después de la polimerización de las cadenas lineales; por lo tanto, el acoplamiento de varias cadenas lineales lleva a una nueva molécula de polímero con una arquitectura radial.

5

El término «parcialmente radial» se refiere aquí a una mezcla de polímeros radiales y lineales que se obtiene tras la reacción de acoplamiento como consecuencia de un rendimiento inferior al 100 % de la reacción de acoplamiento, o cuando se añade el agente de acoplamiento en defecto con respecto a las cadenas poliméricas reactivas.

- 10 El compuesto de vinilo aromático que constituye el monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado puede incluir, por ejemplo, estireno, [alfa]-metilestireno, [beta]-metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-propilestireno, t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, acetonaftileno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno y metoxiestireno. El bloque de polímero de compuesto de
- 15 vinilo aromático puede tener una unidad estructural que comprende solo un compuesto de vinilo aromático, o puede tener una unidad estructural que comprenda dos o más de los compuestos de vinilo aromático. Entre ellos, se prefiere que el bloque de polímero de compuesto de vinilo aromático comprenda principalmente unidades estructurales derivadas de estireno.

- 20 También se prefiere que el contenido de estireno en el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención sea de un porcentaje en peso de entre el 25 % y el 50 % basado en el peso total del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado; preferentemente en el porcentaje en peso de entre el 25 % y el 40 %.

- 25 En la presente invención, «el contenido de estireno» del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado se refiere a las unidades estructurales de estireno del compuesto de vinilo aromático que constituyen el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado.

- Las unidades de estireno que constituyen un copolímero de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado
- 30 se pueden distribuir en bloques o al azar. En la presente invención, las unidades de estireno están distribuidas en bloques en el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado. El «contenido de bloque de estireno» se refiere al porcentaje en peso de unidades estructurales de estireno que se hacen reaccionar con otras unidades de estireno, con respecto al contenido total de estireno del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado. El contenido de bloques de estireno del copolímero de monómero
- 35 aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención es mayor que el 70 %, preferentemente mayor que el 85 %, más preferentemente entre el 85 % y aproximadamente el 100 %.

El contenido de estireno y el contenido de bloques de estireno se miden utilizando técnicas de RMN de protón.

- 40 En otra realización preferente, el grado de hidrogenación del copolímero de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado de la composición de la invención es mayor que el 70 %, preferentemente mayor que el 85 %, más preferentemente entre el 85 % y aproximadamente el 100 %.

- En la presente invención, el término «grado de hidrogenación» se define como el porcentaje de butadieno
- 45 hidrogenado con respecto a la fracción total de butadieno en el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado, y se mide mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de protón (^1H - NMR).

- En otra realización preferente, el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado
- 50 de la composición de la invención es el poli(estireno-etileno/butileno-estireno) (SEBS).

El segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la composición de copolímero de bloque segmentado de la invención («procedimiento de la invención» en este documento). Es una modificación de la síntesis de TPU basada en la extrusión reactiva de los ingredientes siguientes:

55

- un copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado que comprende un grupo funcional terminal seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo amino secundario,

- un poliol seleccionado entre un poliol poliéter o un poliol poliéster, preferentemente un poliésterdiol,
 - un extendedor de cadena seleccionado entre etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, preferentemente 1,4-butanodiol,
 - diisocianato orgánico seleccionado entre diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de xilileno y diisocianato de naftaleno,
 - un catalizador de formación de uretano seleccionado entre un compuesto de estaño orgánico o un compuesto de amina, preferentemente dibutildiacetil estaño
 - y antioxidantes seleccionados entre estabilizante fenólico, estabilizante de fosfito o una combinación de los mismos.
- 15 en donde la relación molar entre los grupos NCO del diisocianato orgánico y los grupos funcionales de la combinación del poliol, el extendedor de cadena y el copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado se encuentra entre 0,8:1,2 y 1,2:0,8, preferentemente 1:1.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) precalentamiento del poliol, el extendedor de cadena y el catalizador de formación de uretano,
 - b) precalentamiento del ingrediente de diisocianato orgánico,
 - c) adición de los ingredientes precalentados de la etapa (a) y (b) a una extrusora al mismo tiempo, preferentemente a una extrusora de doble husillo, y
 - d) adición del copolímero de bloque funcionalizado y del antioxidante a la extrusora.
- El procedimiento para obtener la composición de copolímero de bloque segmentado de la invención comprende una etapa de precalentamiento de las materias primas; un precalentamiento del poliol y del extendedor de cadena junto con el catalizador de formación de uretano. En un recipiente separado, se precalienta el diisocianato orgánico. Ambas corrientes reactivas se añaden a una extrusora, al mismo tiempo, preferentemente a una extrusora de doble husillo, y el copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y el antioxidante se añaden durante el procedimiento de extrusión.

El copolímero de bloque funcionalizado se puede obtener por procedimientos conocidos para los expertos en la materia. Puesto que el rendimiento de la reacción de funcionalización del copolímero de bloque puede ser menor que el 100 %, otro ingrediente en el procedimiento de la presente invención pueden ser copolímeros de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado no funcionalizados, junto con el copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado. Estos copolímeros de bloque no funcionalizado son no reactivos y pueden formar parte de la composición de la invención.

En una realización preferente, el copolímero de bloque funcionalizado utilizado como ingrediente en el procedimiento de la invención tiene un peso molecular promedio M_p comprendido entre 40.000 y 200.000. Más preferentemente, entre 40.000 y 100.000.

Una realización adicional de la presente invención se refiere al número de cadenas que comprenden grupos funcionales en el copolímero de bloque lineal funcionalizado utilizado como ingrediente en el procedimiento de la invención, que es mayor que el 50 % con respecto al número total de cadenas, preferentemente mayor que el 70 %, más preferentemente entre el 70 % y aproximadamente el 100 %.

El término «aproximadamente el 100 %» se refiere a un valor más cercano al 100 % teniendo en cuenta la tecnología actual y el conocimiento de un experto en la materia, por ejemplo, entre el 99,5 y el 99,9 %.

Otra realización preferente se refiere al poliol utilizado como ingrediente en el procedimiento de la invención que es un poliésterdiol con un peso molecular promedio comprendido entre 1.000 y 6.000, más preferentemente entre 1.000 y 3.000.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención se realiza siguiendo un perfil de temperatura creciente a temperaturas comprendidas entre 220 °C y 260 °C en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble husillo.

- 5 Preferentemente, el copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado utilizado como ingrediente del procedimiento de la invención es un copolímero de bloque lineal funcionalizado de poli(estireno-etileno/butileno-estireno) (SEBS).

Un tercer aspecto de la presente invención da a conocer una composición de polímero termoplástico (en este documento, la composición termoplástica de la invención) que comprende

- una composición de copolímero de bloque segmentado de acuerdo con la composición de la invención anteriormente mencionada,

- 15 • un copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado,

- un polímero polar seleccionado entre poliuretano termoplástico (TPU), policarbonato, poliéter, poliéster, poliamida, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), polioximetileno (POM) y una mezcla de los mismos,

- 20 • y aceite parafínico.

En una realización preferente, el polímero polar de la composición de polímero termoplástico de la invención es poliuretano termoplástico (TPU).

25 En una realización preferente, la composición de polímero termoplástico mencionado anteriormente está caracterizada porque

- 30 • la composición de copolímero de bloque segmentado oscila en un porcentaje de entre el 5 % y el 20 % en peso; preferentemente de entre el 5 % y el 15 %;

- el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado oscila en un porcentaje de entre el 15 % y el 30 % en peso; preferentemente de entre el 15 % y el 25 %;

- 35 • el polímero polar es poliuretano termoplástico que oscila en un porcentaje de entre el 30 % y el 60 % en peso; preferentemente de entre el 40 % y el 50 %;

- y el aceite parafínico oscila en un porcentaje de entre el 10 % y 30 % en peso; preferentemente entre 15 % y 25 %.

- 40 Preferentemente, el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado en la composición termoplástica de la invención es un copolímero de bloque de poli(estireno-etileno/butileno-estireno) (SEBS).

Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de la composición de polímero termoplástico que se realiza por extrusión. Se refiere a un procedimiento de obtención de la composición de polímero termoplástico de la invención que comprende las siguientes etapas:

a) secado del polímero polar; preferentemente, el polímero polar es poliuretano termoplástico,

- 50 b) mezcla del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y dieno hidrogenado, preferentemente butadieno, y el aceite parafínico,

c) precalentamiento del polímero polar obtenido en la etapa (a), la mezcla obtenida en la etapa (b) y la composición de copolímero de bloque segmentado

- 55 d) adición de la mezcla precalentada obtenida en la etapa (c) a una extrusora, preferentemente a una extrusora de doble husillo.

Otro aspecto de la presente invención da a conocer una estructura laminada (en este documento, la estructura

laminada de la invención) que comprende al menos las dos capas siguientes:

a) un sustrato de un material polar seleccionado entre un polímero polar, un vidrio o un metal, y

5 b) una capa de la composición termoplástica de la invención.

Preferentemente, el material polar de la capa a) de la estructura laminada de la invención es un polímero polar seleccionado entre poliuretano termoplástico, policarbonato, poliéter, poliéster, poliamida, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), polioximetileno (POM) y una mezcla de los mismos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de la estructura laminada de la invención, que se lleva a cabo preferentemente mediante técnicas de sobremoldeo. Este procedimiento es bien conocido por los expertos en la materia, y se describe como un tipo de procedimiento de moldeo por inyección en el que se permite que se forme una nueva capa de polímero mediante moldeo por inyección sobre o alrededor de una pieza previamente moldeada.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una espuma de poliuretano que comprende la composición de la invención.

La composición de copolímero de bloque segmentado de la invención aporta resistencia química y física a la espuma resultante, mientras que el bloque de poliuretano termoplástico mejora la compatibilidad entre la espuma de poliuretano y el copolímero de bloque. El procedimiento de fabricación preferente de esta composición de espuma de poliuretano consiste en la dispersión de la composición de copolímero de bloque segmentado en el poliol de cadena larga líquido utilizado convencionalmente en la formulación de espuma, y llevar a cabo el procedimiento de formación de espuma. En algunos casos, la formación de espuma se lleva a cabo en presencia de un agente dispersante en la mezcla del poliol y la composición de copolímero segmentado de la invención.

Cualquiera de las composiciones descritas anteriormente que contienen el copolímero de bloque segmentado puede contener opcionalmente otros polímeros, y/u otros componentes adicionales tales como cargas inorgánicas, pigmentos, estabilizantes ópticos, retardadores de ignición, antioxidantes, aceites, absorbentes de UV, etcétera.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la materia a la que pertenece esta invención. En la puesta en práctica de la presente invención se pueden usar procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento. En toda la descripción y las reivindicaciones la palabra «comprende» y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Otros objetos, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse mediante la puesta en práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos tienen fines ilustrativos y no pretenden limitar la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Fig. 1. El análisis GPC de la composición de copolímero de bloque segmentado SEBS-N-TPU obtenido en el ejemplo 3, tras un procedimiento de síntesis de TPU.

Fig. 2. El análisis GPC de la composición de copolímero de bloque segmentado SEBS-O-TPU obtenido en el ejemplo 4, tras un procedimiento de síntesis de TPU.

50 Fig. 3. El análisis GPC del producto obtenido en el ejemplo 5, siguiendo un procedimiento de mezcla.

Fig. 4. Altura de la interfase de composiciones de copolímero de bloque segmentado de la invención, y materiales de SEBS funcionalizados dispersados en poliol ALCUPOL F-2831.

55 Fig. 5. Altura de la interfase de composiciones de copolímero de bloque segmentado de la invención, y materiales de SEBS funcionalizados dispersados en poliol ALCUPOL F-5511.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis de SEBS funcionalizado con amino

Los polímeros que se desea hidrogenar y funcionalizar se prepararon por polimerización aniónica en ciclohexano, usando n-butil-litio como iniciador y tetrahidrofurano o dietoxipropano como modificadores polares. Los monómeros
5 utilizados fueron estireno y 1,3-butadieno. Se aisló de la solución una muestra del polímero obtenido y se analizó: la microestructura se determinó por ¹H-NMR, y el peso molecular y el índice de polidispersidad se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC).

La hidrogenación de los polímeros se realizó en un reactor autoclave con una capacidad interna de 2 litros, con un
10 sistema de control de la temperatura, agitación y caudalímetro de hidrógeno, así como entradas de nitrógeno y de hidrógeno, ventilación y de salida de solución de polímero. El porcentaje de hidrogenación del polímero se analizó por ¹H-NMR.

El estireno-butadieno-estireno hidrogenado funcionalizado con amino (SEBS-NH) se preparó por polimerización
15 aniónica en solución de ciclohexano, usando una concentración de monómero del 10 % de peso en un reactor de 2 l de capacidad. El procedimiento implicó la adición secuencial de los monómeros, utilizando tetrahidrofurano (THF) como modificador polar, la adición de 2,71 mmol de N-butilidenobencilamina como agente de funcionalización con amino, y la terminación del polímero vivo con 2,71 mmol de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT).

20 La composición y el peso molecular del polímero fueron los siguientes: estireno (30 % en peso) y butadieno (70 % en peso) (contenido de vinilo en polibutadieno: 35 % en peso), con $P_m = 50.000$ g/mol e índice de polidispersidad = 1,1.

La solución de polímero se calentó posteriormente a 90 °C y se añadieron 0,5 mmol del catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil) titanio por 100 g de polímero.
25

La autoclave se presurizó con hidrógeno a 10 bar, y se observó un consumo significativo del mismo, mientras que la temperatura de la solución se elevó hasta 125 °C. Transcurridos 50 minutos, el medio de reacción dejó de consumir hidrógeno y la reacción de hidrogenación se dio por finalizada. El reactor se enfrió y se despresurizó, y el polímero
30 resultante se separó del disolvente por precipitación en una mezcla de agua-vapor, y se secó en un horno. La microestructura del polímero indicó que se hidrogenaron el 99,7 % de las insaturaciones del butadieno original, mientras que las insaturaciones del estireno permanecieron intactas. Asimismo, se determinó el peso molecular, y este indicó que no se había producido degradación o reticulación del polímero.

35 Ejemplo 2. Síntesis de SEBS funcionalizado con hidroxilo

El estireno-butadieno-estireno hidrogenado funcionalizado con hidroxilo (SEBS-OH) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 3,80 mol de óxido de propileno como agente de
40 funcionalización con hidroxilo, y terminando el polímero vivo con 0,54 mmol de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT).

Ejemplo 3. Síntesis de una composición de copolímero de bloque segmentado a partir de un SEBS (TPU-N-SEBS) funcionalizado con amino mediante un procedimiento de síntesis de TPU

Se produjo un copolímero de bloque segmentado (TPU-N-SEBS) usando un SEBS funcionalizado con amino y
45 siguiendo el procedimiento:

se calentaron 1009 gramos de un polioli poliéster de 3-metil-1,5-pentanodiol y ácido adípico con un peso molecular de 2000 y 157,7 gramos de 1,4-butanodiol a 80 °C para reducir la viscosidad del polioli y para fundir el extensor de cadena. Entonces, con el fin de evitar la degradación del SEBS funcionalizado con amino durante la polimerización
50 de TPU, se dispersaron los antioxidantes Irganox 1330 e Irgafos 168 en la mezcla en una cantidad lo suficientemente baja como para no afectar al procedimiento de síntesis. Después de eso, la mezcla se secó al vacío. Finalmente, se añadió 1 ppm de diacetato de dibutilestano. Al mismo tiempo, se precalentaron 563,1 gramos de 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) (MDI) a 65 °C hasta la fusión, y también se secó al vacío.

55 Todos los monómeros se introdujeron en la zona de alimentación de una extrusora de engranaje de doble husillo co-giratorio (L/D = 44) con velocidades de adición de 2,78 kg/h para el polioli/mezcla de butanodiol y de 1,35 kg/h para el MDI. El perfil de ajuste de la temperatura se incrementó de 220 °C a 260 °C con el fin de favorecer una reacción de polimerización lenta de TPU, de manera que el copolímero resultante no contenga segmentos de polímero de TPU largos.

El SEBS funcionalizado con amino preparado previamente en el ejemplo 1 se alimentó continuamente a la extrusora de doble husillo antes de la zona de compresión, con una velocidad de alimentación de 5 kg/h para efectuar la reacción con el producto resultante de la formación de TPU descrita anteriormente. El producto de reacción se cortó en gránulos de forma continua bajo agua con una máquina de granulación. Los gránulos de copolímero resultantes se secaron y se analizaron.

La microestructura del copolímero se determinó por RMN de protón y RMN de carbono, y el índice de polidispersidad se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El cromatograma de GPC del copolímero de bloque segmentado obtenido TPU-N-SEBS se muestra en la figura 1. El contenido en peso de copolímeros dibloque y tribloque obtenidos fue del 70 %, con una proporción de dibloque/tribloque de 1.

Ejemplo 4. Síntesis de una composición de copolímero de bloque segmentado a partir de un SEBS funcionalizado con hidroxilo mediante un procedimiento de síntesis de TPU

Se produjo un copolímero de bloque segmentado (TPU-O-SEBS) siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3. En este caso, el SEBS funcionalizado con hidroxilo previamente preparado en el ejemplo 2 se alimentó continuamente antes de la zona de compresión a la extrusora de doble husillo a una velocidad de alimentación de 5 kg/h. El producto de reacción se cortó en gránulos de forma continua bajo agua con una máquina de granulación. Los gránulos de copolímero resultantes se secaron y se analizaron.

La microestructura del copolímero se determinó por RMN de protón y RMN de carbono, y el índice de polidispersidad se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El cromatograma de GPC del copolímero de bloque segmentado TPU-O-SEBS obtenido se muestra en la figura 2. El rendimiento del procedimiento de síntesis fue del 43 %, con una proporción de copolímero dibloque/tribloque de 1,3.

Ejemplo 5. Síntesis de composición de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS mediante mezcla de TPU y SEBS-f (siendo X = N u O)

Los productos reivindicados en esta invención no se pueden obtener fácilmente por otros procedimientos diferentes de los procedimientos de síntesis descritos en los ejemplos anteriores 3 y 4.

Se intentó llevar a cabo la síntesis de un copolímero de bloque segmentado TPU-O-SEBS por mezcla en estado fundido de los componentes en un mezclador interno Haake a 230 °C durante 15 minutos. Las materias primas consistieron en un TPU comercial de tipo poliéster (AVALON® 85 AB de Huntsman) y un estireno-butadieno-estireno hidrogenado funcionalizado con hidroxilo (SEBS-OH) con un peso molecular de 50.000. Los componentes se mezclaron en una relación en peso 60:40, con 0,25 ml del catalizador de transesterificación dilaurato de dioctilestaño (TIB-KAT®-216 de TIB Chemicals).

La microestructura del copolímero se determinó por RMN de protón y RMN de carbono, y el índice de polidispersidad se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El rendimiento del procedimiento de síntesis de la mezcla de copolímero de bloque segmentado TPU-O-SEBS obtenido en el ejemplo 5 fue menor del 30 %. La GPC representada en la figura 3 muestra la baja cantidad de copolímero de alto peso molecular obtenido, en comparación con la GPC de las muestras obtenidas con el procedimiento de síntesis de TPU de los ejemplos 3 y 4, y que se muestran en las figuras 1 y 2, respectivamente.

El procedimiento de mezcla no fue reproducible, dando muestras no homogéneas con áreas degradadas: algunas partes de la misma muestra estaban espumadas, algunas fundidas y algunas quemadas).

Ejemplo 6. Comparación entre las propiedades mecánicas de los copolímeros de bloque segmentado TPU-X-SEBS (siendo X = N o O), mezcla TPU/SEBS y TPU puro.

Los productos obtenidos anteriormente en los ejemplos 3 (composición de copolímero de bloque segmentado TPU-N-SEBS) y 4 (composición de copolímero de bloque segmentado TPU-O-SEBS) se sometieron a moldeo por inyección en muestras de ensayo utilizando una máquina de moldeo por inyección SANDRETTO Nove 430 HP 100, a una presión de 45 bar y una temperatura de 190 - 220 °C.

Por otra parte, se obtuvo una mezcla de TPU/SEBS con la misma relación en peso de SEBS y TPU que las composiciones de copolímero de bloque segmentado utilizando un mezclador interno Haake a 200 °C durante 10

minutos.

Por último, se utilizó una muestra de TPU comercial (Avalon 85AB de Huntsman) como muestra comparativa.

5 Estos materiales se analizaron siguiendo los procedimientos descritos a continuación;

- Dureza Shore A (ASTM D2240). Este procedimiento de ensayo permite realizar mediciones de dureza basadas en muescas en el material en condiciones especificadas, utilizando un dispositivo de medición llamado durómetro.

10 - Deformación permanente por compresión (ASTM D395B). Esta prueba tiene por objeto medir la capacidad de los compuestos de caucho para retener propiedades elásticas después de la acción prolongada de tensiones de compresión. Una muestra de ensayo se comprime hasta un nivel de deformación y se mantiene en esta condición durante un tiempo determinado y a una temperatura especificada. La deformación residual se mide 30 minutos después de la retirada de un dispositivo de compresión adecuado.

15

- Resistencia a la abrasión (ASTM D5963). Esta propiedad se mide moviendo una pieza de ensayo a través de la superficie de una lámina abrasiva montada en un tambor giratorio, y se expresa como la pérdida de volumen en milímetros cúbicos, o el índice de resistencia a la abrasión en porcentaje. En términos de pérdida de volumen, un número más pequeño indica una mejor resistencia a la abrasión.

20

- Resistencia al desgarro (ASTM D624). Se aplica una tensión (y estrés) de desgarro a una muestra de ensayo por medio de una máquina de ensayo de tensión que funciona sin interrupción a una velocidad constante de desplazamiento del cabezal hasta que la muestra se desgarra por completo. Este procedimiento mide la fuerza por unidad de grosor requerida para romper, iniciar o propagar un desgarro a través de una lámina de caucho de una geometría específica.

25

- Resistencia a la tensión y alargamiento a la rotura (ISO 527). La prueba consiste en tomar una pequeña muestra en un área de sección transversal fija y tirar de ella con un tensiómetro, aumentando gradualmente la fuerza hasta que la muestra se rompa. La resistencia a la tensión es la tensión máxima que puede soportar el material en estas condiciones antes de fallar o romperse. El alargamiento a la rotura es el cambio en la longitud de la muestra de ensayo con respecto a su longitud inicial, justo antes de la ruptura. Expresa la capacidad de un material para resistir los cambios de forma sin la formación de grietas.

30

- Índice de fluidez (ASTM D1238). Este procedimiento de ensayo determina de la velocidad de extrusión de resinas termoplásticas fundidas usando un plastómetro de extrusión: después de un tiempo de precalentamiento especificado, la resina se extruye a través de una boquilla con dimensiones especificadas y en condiciones específicas. En el caso de los materiales termoplásticos, las unidades del índice de fluidez (MFR) son gramos de material por cada 10 minutos de extrusión (g/10 min).

35

40 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS (columna 2 X = O y columna 3 X = N), TPU puro (columna 4) y mezcla de TPU/SEBS (columna 1).

	(1) Mezcla SEBS/TPU	(2) SEBS-O-TPU	(3) SEBS-N-TPU	(4) TPU comercial Avalon 85AB
Dureza (3s), Shore A	65	77	73	83
Deformación permanente por compresión (24 h, 40 °C), %	70	79	67	43
Alargamiento a la rotura, %	448	558	548	640
Resistencia a la tensión a la rotura, MPa	12	31	41	40
Módulo 100 %, MPa	5	5	4	6

Módulo 300 %, MPa	9	9	9	10
Módulo 500 %, MPa	15	20	29	-
Pérdida por abrasión, mm ³	667	566	256	122
Resistencia al desgarro, KN/cm	65	66	81	110

Los valores del TPU puro mostrados en la columna (4) indican que este material ofrece una buena resistencia mecánica (altos valores de dureza, resistencia a la tensión, resistencia al desgarro y baja pérdida por abrasión).

- 5 El objetivo de la mezcla de TPU duro con elastómero SEBS blando es reducir el valor de dureza. En la columna (1) se muestran estos resultados, pero la reducción de la dureza viene acompañada de un gran aumento en la pérdida por abrasión, y por un notable hundimiento de los valores de la resistencia a la tensión y de resistencia al desgarro. Ambos eventos son indeseables para aplicaciones que requieran altas propiedades mecánicas.
- 10 Estos inconvenientes no se observan en las composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS (X = O o N, columnas 2 y 3 respectivamente). Ambas muestran la disminución prevista de la dureza, pero en ambas muestras la resistencia a la tensión se asemeja más a la del TPU puro, lo que es indicativo de unas excelentes propiedades a la tensión.
- 15 Por otra parte, el bajo valor de pérdida por abrasión y la alta resistencia al desgarro obtenidos para la muestra de TPU-N-SEBS (columna 3) indican un material que es más blando que el TPU pero que mantiene sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, la composición de copolímero de bloque segmentado SEBS-N-TPU será la mejor opción en aplicaciones que requieran resistencia mecánica.
- 20 **Ejemplo 7. Preparación de composiciones de polímero termoplástico TPU/SEBS que comprenden las composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS de la invención (X = O, N), y medición de las propiedades mecánicas.**

- Se prepararon composiciones termoplásticas TPU-SEBS utilizando muestras comerciales de poliuretano termoplástico (TPU) de tipo poliéster (AVALON® 85 AB de Huntsman), muestras comerciales de copolímero de bloque de estireno/etileno butileno/estireno hidrogenado (SEBS) (Calprene H 6170 de Dynasol) y composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS obtenidas en los ejemplos 3 y 4, respectivamente, y se utilizaron como agentes compatibilizantes en este ejemplo. Los resultados se compararon con la misma composición, preparada usando una muestra de referencia de un polímero que es un producto de reacción de poliuretano y polímero de estireno-dieno hidrogenado que forma principalmente dibloques.

- Las composiciones termoplásticas se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento: durante 1 hora, el TPU se secó previamente a 100 °C en un horno, y al mismo tiempo se premezcló SEBS con aceite parafrínico KRISTOL M70. A continuación, la mezcla de TPU, SEBS y copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS o muestra de referencia se calentó a una temperatura suficiente para fundir o ablandar el ingrediente de la composición termoplástica que tiene el punto de ablandamiento más alto. Después, se alimentaron todos los ingredientes a una extrusora de doble husillo BAKER PERKINS APV MP-2030 que trabaja a 40 - 45 bar con una configuración de perfil de temperatura creciente de 150 °C a 220 °C.

- 40 La tabla 2 representa las cuatro composiciones poliméricas termoplásticas diferentes preparadas de esta manera.

Tabla 2. Composiciones poliméricas termoplásticas de TPU/SEBS

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
SEBS, Calprene H-6170	100	100	100	100
TPU-O-SEBS	0	50	0	0
TPU-N-SEBS	0	0	50	0
Muestra de referencia	0	0	0	50

TPU, AVALON® 85 AB	200	200	200	200
Aceite parafínico, KRISTOL M70	100	100	100	100
Antioxidante, IRGANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1

Las composiciones poliméricas termoplásticas preparadas se moldearon por inyección siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6 para evaluar sus propiedades. Se utilizaron los mismos procedimientos de medición que en el ejemplo 6, y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3:

- 5
- Dureza Shore A (ASTM D2240)
 - Deformación permanente por compresión (ASTM D395B)
- 10
- Resistencia a la abrasión (ASTM D5963)
 - Resistencia al desgarro (ASTM D624)
 - Resistencia a la tensión y alargamiento a la rotura (ISO 527)
- 15
- Índice de fluidez (ASTM D1238)

Tabla 3. Propiedades mecánicas de las composiciones de polímero termoplástico TPU/SEBS preparadas.

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
Dureza, Shore A	58	55	62	60
Deformación permanente por compresión (24 h, 70 °C), %	67	70	68	75
Alargamiento a la rotura, %	479	535	550	471
Resistencia a la tensión, MPa	3,3	4,8	6,9	3,9
Pérdida por abrasión, mm ³	564	239	421	208
Resistencia al desgarro (KN/cm)	29	34	37	38

- 20
- Los resultados obtenidos muestran que la composición COMP1, que no tiene ningún agente compatibilizante, presenta las peores propiedades mecánicas.

- 25
- Las tres composiciones que contienen agentes compatibilizantes presentan valores similares de dureza, deformación permanente por compresión y resistencia al desgarro. Pero sorprendentemente, las composiciones poliméricas que contienen las composiciones de copolímero de bloque TPU-X-SEBS de la invención (COMP2 y COMP3) presentan valores más altos de resistencia a la tensión y alargamiento a la rotura que COMP1 y COMP4. Por lo tanto, la adición de los copolímeros de bloque segmentado de la invención a composiciones poliméricas TPU/SEBS conduce a mejores propiedades a la tensión.

- 30
- El uso de una muestra comercial de agente compatibilizante en la composición COMP4 no mejora las propiedades mecánicas. El mejor valor observado de la resistencia a la abrasión con respecto a la composición sin agente compatibilizante COMP1 es coherente con la composición COMP2 que contiene la composición de copolímero de bloque TPU-O-SEBS de la invención.

- 35
- Ejemplo 8. Medición de las propiedades adhesivas de las composiciones de polímero termoplástico TPU/SEBS que comprenden las composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS de la invención (X = O, N) en una estructura laminada.**

Las composiciones poliméricas TPU/SEBS descritas en el ejemplo 7 y detalladas en la tabla 2, se sobremoldearon en una hoja de TPU puro para formar una estructura laminada de la invención. El sobremoldeo se realizó usando el procedimiento de inyección descrito en el ejemplo 6, y la adherencia al pelado se midió siguiendo el procedimiento de ensayo ASTM D903. Este procedimiento de ensayo determina las características comparativas de pelado o desprendimiento de las uniones adhesivas en muestras de tamaño estándar y en condiciones definidas. La fuerza de pelado o desprendimiento es la carga media por unidad de línea de unión (kg/mm) necesaria para separar progresivamente un elemento de otro. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

10 Tabla 4. Propiedades adhesivas a una probeta de TPU de composiciones de polímero termoplástico TPU/SEBS preparadas en el ejemplo 7.

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
Fuerza de pelado, kgf	4,6	-	13,4	5,0
Resistencia al pelado, kg/cm	1,9	-	5,4	2,0
Tipo de fallo	Adhesivo	Sustrato	Cohesivo	Cohesivo

Los resultados de la tabla 4 muestran un rendimiento adhesivo mucho mejor de las muestras formadas con COMP2 y COMP3 en una probeta de TPU. Esto queda demostrado por los valores más altos de fuerza de pelado y resistencia al pelado obtenidos en la muestra de COMP3.

En particular, la muestra formada con COMP2, que contiene la composición de copolímero de bloque TPU-O-SEBS, presenta un fallo de sustrato: esto significa que la fuerza adhesiva entre las fases es tan fuerte que la probeta se rompe durante la prueba, y las fases no se separan. Por lo tanto, no sería posible medir valores de fuerza de pelado y resistencia al pelado para esta muestra.

Los valores de fuerza de pelado y resistencia al pelado de la composición polimérica que contiene el agente compatibilizante de referencia (muestra obtenida de COMP4) son los mismos que la muestra obtenida con la composición COMP1 sin agente compatibilizante; así pues, la muestra de referencia no presenta ninguna ventaja con respecto a estas propiedades.

Ejemplo 9. Dispersión de composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS en componentes de polioli para la preparación de espuma de PU.

Los copolímeros de bloque segmentado obtenidos en los ejemplos 3 (TPU-N-SEBS) y 4 (TPU-O-SEBS) se molieron hasta un tamaño de partícula de 0,75 mm, y se dispersaron de forma independiente en dos polioles comerciales. Los polioles usados fueron ALCUPOL F-2831 (viscosidad a 25 °C 1100 cP, índice de hidroxilo 28) y ALCUPOL F-5511 (viscosidad a 25 °C 490 cP, índice de hidroxilo 55) de Repsol Química. La concentración de copolímero de bloque segmentado en cada uno de los polioles comerciales fue del 10 % p/p.

Para la dispersión de los copolímeros de bloque segmentado en los polioles, se usó un mezclador estático Silverson L4R a 2500 - 3500 rpm durante 1 minuto. Después de esta etapa, se observó la estabilidad de la dispersión durante los siguientes 12 días, midiendo la separación de fases entre el copolímero de bloque segmentado y el polioli (figuras 4 y 5).

Los resultados indican que las dispersiones de TPU-N-SEBS y TPU-O-SEBS en ALCUPOL F-2831 son estables durante al menos 100 horas (figura 4). Por el contrario, las dispersiones del SEBS funcionalizado obtenidas en los ejemplos 1 y 2 son inestables, y las dos muestras de SEBS funcionalizado precipitan inmediatamente. Lo mismo ocurre al dispersar el SEBS comercial Calprene H 6110 (de Dynasol): la dispersión obtenida es inestable, y el SEBS precipita inmediatamente.

La dispersión del copolímero de bloque segmentado TPU-O-SEBS en ALCUPOL F-5511 es estable durante al menos 100 horas (figura 5). La dispersión del copolímero de bloque segmentado TPU-N-SEBS no es tan estable, y los copolímeros de bloque segmentado precipitan antes de 70 horas. Finalmente, las dispersiones del SEBS funcionalizado obtenido en los ejemplos 1 y 2 en ALCUPOL F-5511 son inestables, y el SEBS funcionalizado precipita inmediatamente. Lo mismo ocurre al dispersar el SEBS comercial Calprene H 6110: la dispersión obtenida es inestable, y el SEBS precipita inmediatamente.

Ejemplo 10. Síntesis de espuma de poliuretano utilizando composiciones de copolímero de bloque segmentado TPU-X-SEBS.

- 5 Se dispersaron diferentes cantidades de SEBS comercial Calprene H6110 (de Repsol) y copolímero de bloque segmentado obtenidos en el ejemplo 3 (TPU-N-SEBS) en una mezcla de polioles mediante agitación de las muestras a 2000 rpm a temperatura ambiente. La mezcla de polioles estaba compuesta por las calidades ALCUPOL F2831 (índice de hidroxilo 28) y ALCUPOL F3231 (índice de hidroxilo 28) de Repsol Química.
- 10 Estas composiciones se utilizan en un procedimiento convencional de formulación de espuma de alta capacidad de recuperación. Además de los polioles y sólidos descritos anteriormente, se usaron los siguientes componentes: diisocianato de tolueno T80 de BASF (mezcla de isómeros), catalizadores de amina de Evonik (trietilendiamina TEGOAMIN_33 y bis(2-dimetilaminoetil)éter TEGOAMIN-BDE), tensioactivo de silicona (L_595 de Momentive) y agua. Las formulaciones de espuma preparadas se detallan en la tabla 5.

15

Tabla 5: Componentes utilizados en las formulaciones de espuma de alta capacidad de recuperación

Componente (g)	FORM 1	FORM 2	FORM 3
F2831	25	25	25
F3231	75	75	75
Agua	1,6	1,0	1,0
CH6110	0	5	0
SEGM-NH	0	0	5
TDI (T80)	17,2	17,2	17,2
TEGOAMIN_33	0,42	0,42	0,42
TEGOAMIN-BDE	0,1	0,1	0,1
L_595	1	1	1

- El procedimiento de formación de espuma comenzó con la preparación de dos fases separadas: Por un lado, la mezcla de polioles (que contiene opcionalmente los polímeros sólidos), catalizadores y agentes tensioactivos, se atemperó a 20 °C siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 8. Por otro lado, el isocianato también se mantuvo a 20 °C. Ambas fases se añadieron al mismo tiempo a un recipiente de plástico en el que se mezclaron a 4000 - 5000 rpm con un agitador Heidolph. Inmediatamente después, la mezcla de reacción se transfirió a un molde, donde se dejó que la espuma subiese. Una vez que se formó la espuma, se introdujo en un horno a 100 °C durante 5 minutos para eliminar los volátiles.

25

Se midieron las siguientes propiedades de las diferentes muestras de espuma, de acuerdo con los procedimientos indicados entre paréntesis:

- 30 - Densidad (UNE EN ISO 845). El procedimiento utilizado determina la densidad aparente y la densidad aparente del núcleo de plásticos y cauchos celulares. Consiste en medir el volumen y el peso exactos de una muestra de material celular en una atmósfera controlada.

- 35 - Características de fuerza-deformación en compresión (UNE EN ISO 3386/1): es una medida de la firmeza de la espuma, y su valor se expresa en libras por pulgada cuadrada (psi) a un porcentaje de deformación determinado. Para obtener el valor, se fabrica una placa de muestra y se comprime en una platina de penetración.

- 40 - Resistencia a la tensión y alargamiento (UNE EN ISO 1798). La definición de estas propiedades ya se ha dado en el ejemplo 6. En este caso, el procedimiento usado se aplica a materiales celulares flexibles.

40

Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Propiedades mecánicas de las espumas de alta capacidad de recuperación

	FORM 1	FORM 2	FORM 3
Densidad (g/m3)	60,5	61,9	60,8
CLD al 25 % (kPa)	2,8	2,54	2,4
CLD al 40 % (kPa)	3,35	3,06	2,92

CLD al 60 % (kPa)	6,67	6,27	6,04
Resistencia a la tensión (kPa)	53,1	49,6	56,8
Alargamiento (%)	203	207	234

Los resultados muestran que todas las muestras presentan valores de densidad y CLD similares. La muestra obtenida de FORM1 en ausencia de partículas cargadas presenta valores comparativos de las propiedades de tensión (resistencia y elongación a la tensión). La muestra de FORM2 que contiene el 5 % de un caucho SEBS convencional presenta una disminución de la resistencia a la tensión, y un valor de elongación similar a la FORM1 comparativa. Se observa el mejor rendimiento a la tensión en el caso de la muestra FORM3, que contiene la composición de copolímero de bloque de TPU-N-SEBS de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de bloque segmentado que comprende
 - 5 • un copolímero dibloque que comprende un copolímero de bloque que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y un bloque de poliuretano termoplástico,
 - y/o un copolímero tribloque que comprende dos bloques terminales que consisten en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y un bloque central de poliuretano termoplástico,
 - 10 en la que
 - los bloques de copolímero y poliuretano termoplástico están unidos linealmente por átomos de O o N,
 - 15 preferentemente, el copolímero dibloque está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 10 % y el 50 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado; y/o el copolímero tribloque está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 10 % y el 50 % basado en el peso total de la composición de copolímero de bloque segmentado.
 - 20 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:
 - el peso molecular del pico Mp de los copolímeros dibloque se encuentra comprendido en el intervalo de entre 60.000 g/mol⁻¹ y 125.000 g/mol⁻¹; preferentemente entre 70.000 g/mol⁻¹ y 110.000 g/mol⁻¹; y más preferentemente entre 80.000 g/mol⁻¹ y 105.000 g/mol⁻¹ y
 - 25 • el peso molecular del pico Mp de los copolímeros tribloque se encuentra comprendido en el intervalo de entre 110.000 g/mol⁻¹ y 320.000 g/mol⁻¹; preferentemente entre 120.000 g/mol⁻¹ y 300.000 g/mol⁻¹; y más preferentemente entre 130.000 g/mol⁻¹ y 285.000 g/mol⁻¹.
 - 30 3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende además:
 - copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado y/o copolímero de bloque funcionalizado de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado
 - 35 • y/o poliuretano termoplástico.
 4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que
 - el bloque de polímero de compuesto de vinilo aromático comprende unidades estructurales derivadas de estireno y
 - 40 • el contenido de estireno en el copolímero de bloque que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado es en un porcentaje en peso de entre el 25 % y el 50 % basado en el peso total del copolímero de bloque que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado; preferentemente en el porcentaje en peso de entre el 25 % y el 40 %.
 - 45 5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el grado de hidrogenación en el copolímero de bloque que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado es superior al 70 %, preferentemente entre el 85 % y aproximadamente el 100 %.
 - 50 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero de bloque que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado es poli(estireno-etileno/butileno-estireno).
 - 7. Un procedimiento de obtención de la composición de copolímero de bloque segmentado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se basa en la extrusión reactiva de los ingredientes siguientes:
 - un copolímero de bloque funcionalizado que consiste en monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado que comprende un grupo funcional terminal seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo amino secundario,

- un poliol seleccionado entre un poliol poliéter o un poliol poliéster, preferentemente un poliésterdiol,
 - un extendedor de cadena seleccionado entre etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-5 propanodiol, 1,6-hexanodiol, preferentemente 1,4-butanodiol,
 - diisocianato orgánico seleccionado entre diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de xilileno y diisocianato de naftaleno,
- 10 • un catalizador de formación de uretano seleccionado entre un compuesto de estaño orgánico o un compuesto de amina, preferentemente dibutildiacetil estaño
- 15 • y un antioxidante seleccionado entre un estabilizante fenólico, un estabilizante de fosfito o una combinación de los mismos;
- 15 en donde la relación molar entre los grupos NCO del diisocianato orgánico y los grupos funcionales de la combinación del poliol, el extendedor de cadena y los copolímeros de bloque funcionalizados de monómero aromático que consiste en vinilo y butadieno hidrogenado se encuentra entre 0,8:1,2 y 1,2:0,8, preferentemente 1:1.
- 20 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende las siguientes etapas:
- a) precalentamiento del poliol, el extendedor de cadena y el catalizador de formación de uretano
- b) precalentamiento del ingrediente de diisocianato orgánico,
- 25 c) adición de los ingredientes precalentados de la etapa (a) y la etapa (b) a una extrusora al mismo tiempo, preferentemente a una extrusora de doble husillo, y
- d) adición del copolímero de bloque lineal funcionalizado y del antioxidante a la extrusora.
- 30 9. Una composición de polímero termoplástico que comprende
- una composición de copolímero de bloque segmentado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- 35 • un copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y dieno hidrogenado, preferentemente butadieno,
- un polímero polar seleccionado entre poliuretano termoplástico, policarbonato, poliéter, poliéster, poliamida, acrilonitrilo butadieno estireno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, polioximetileno y una mezcla de los mismos; preferentemente, el compuesto polar es poliuretano termoplástico,
- 40 • y aceite parafínico.
10. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 9, en la que
- 45 • la composición de copolímero de bloque segmentado oscila en un porcentaje de entre el 5 % y el 20 % en peso; preferentemente de entre el 5 % y el 15 %;
- el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y dieno hidrogenado oscila en un porcentaje de entre el 15 % y el 30 % en peso; preferentemente de entre el 15 % y el 25 %;
- 50 • el polímero polar es poliuretano termoplástico que oscila en un porcentaje de entre el 30 % y el 60 % en peso; preferentemente de entre el 40 % y el 50 %;
- y el aceite parafínico oscila en un porcentaje de entre el 10 % y 30 % en peso; preferentemente entre 15 % y 25 %.
- 55 11. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y butadieno hidrogenado es un copolímero de bloque de poli(estireno-etileno/butileno-estireno) hidrogenado.

12. Un procedimiento de obtención de la composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende las siguientes etapas:

a) secado del polímero polar; preferentemente, el polímero polar es poliuretano termoplástico,

b) mezcla del copolímero de bloque de monómero aromático de vinilo y dieno hidrogenado, preferentemente butadieno, y el aceite parafínico,

c) precalentamiento del polímero polar obtenido en la etapa (a), la mezcla obtenida en la etapa (b) y la composición de copolímero de bloque segmentado

d) adición de la mezcla precalentada obtenida en la etapa (c) a una extrusora, preferentemente a una extrusora de doble husillo.

13. Una estructura laminada que comprende al menos las dos capas siguientes:

a) un sustrato de un material polar seleccionado entre un polímero polar, un vidrio o un metal, y

b) una capa de la composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

14. La estructura laminada de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el material polar de la capa A) es un polímero polar seleccionado entre poliuretano termoplástico, policarbonato, poliéter, poliéster, poliamida, acrilonitrilo butadieno estireno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, polioximetileno y una mezcla de los mismos.

15. Una espuma de poliuretano que comprende la composición de copolímero de bloque segmentado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

Fig. 1

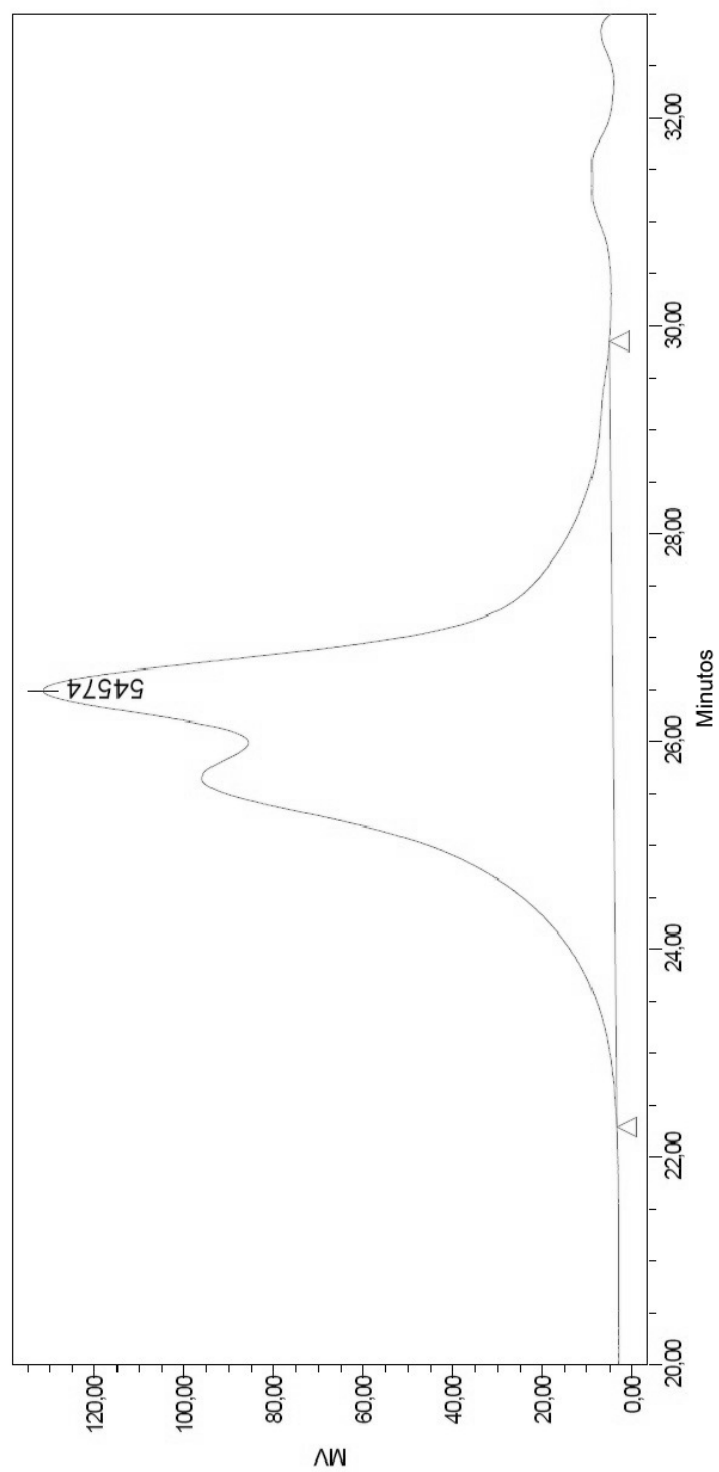


Fig. 2

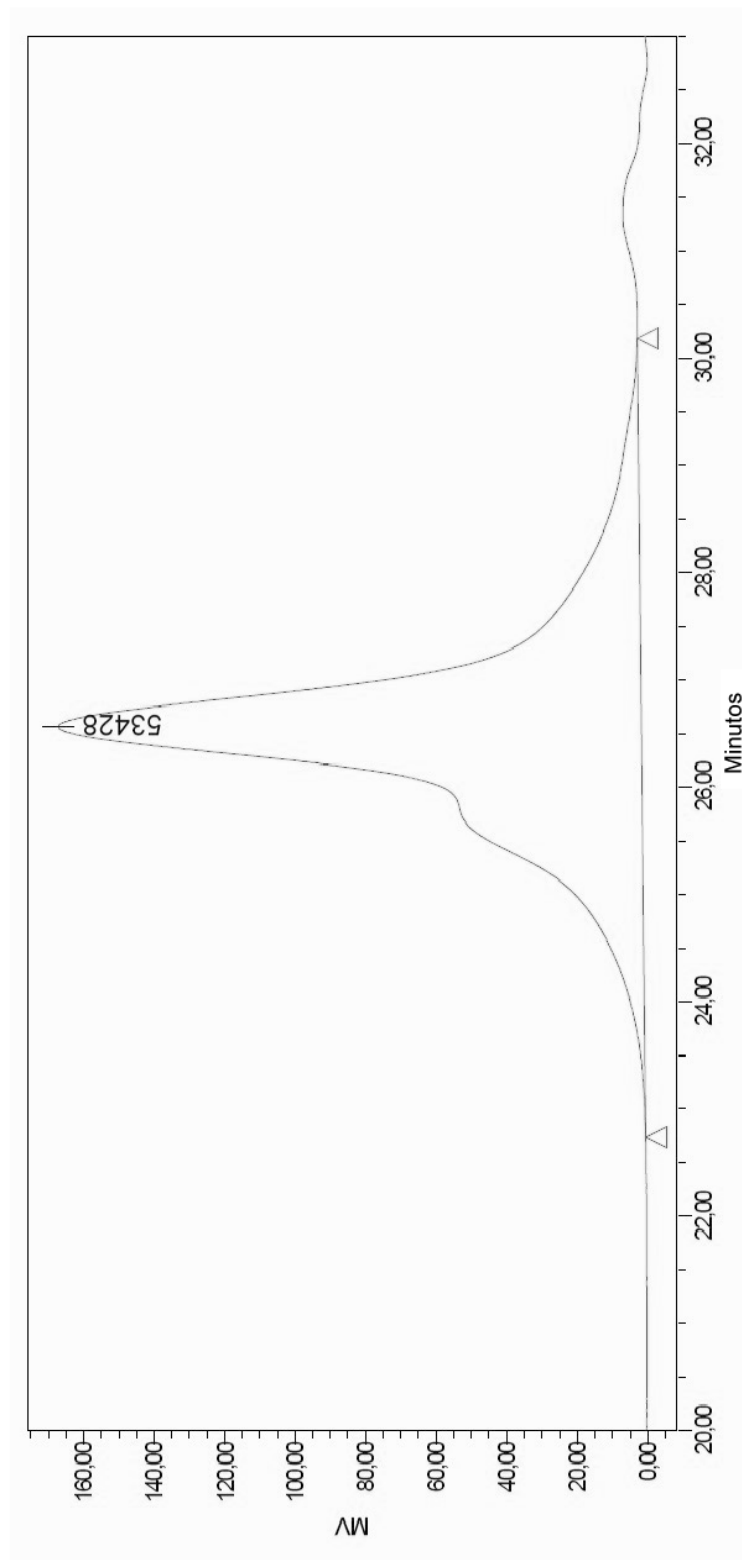


Fig. 3

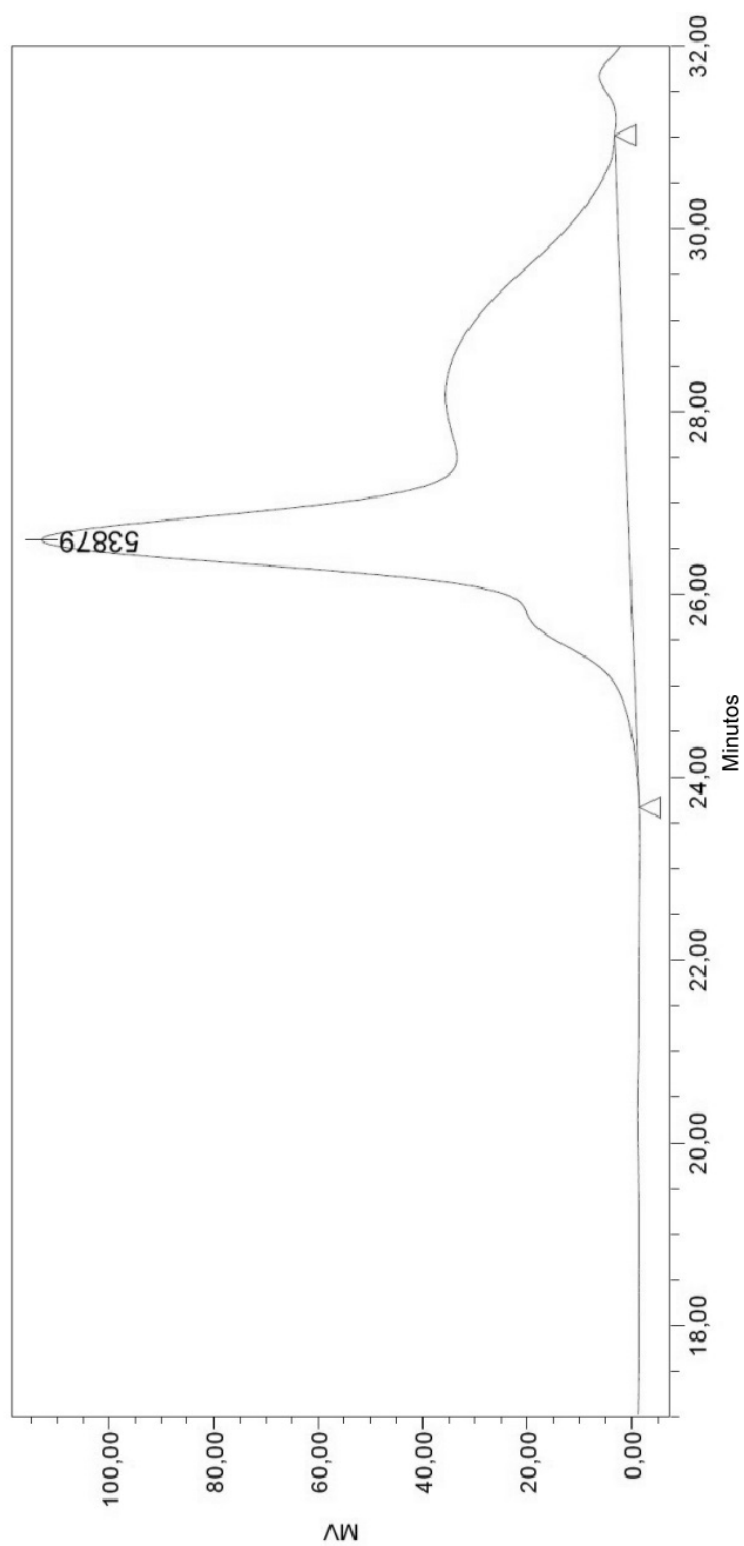


Fig. 4

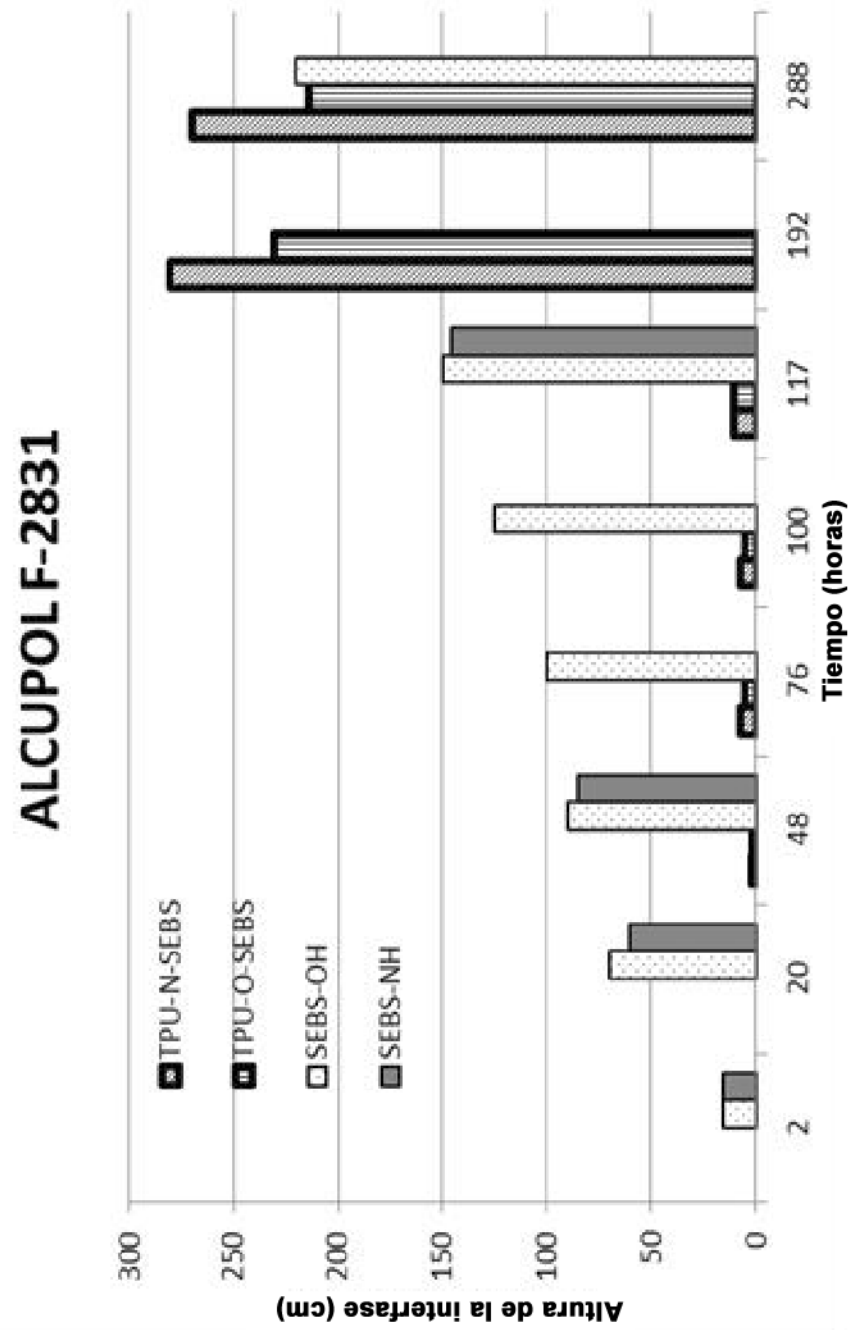


Fig 5.

