

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 952**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2016 PCT/EP2016/067409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17016975**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2016 E 16742278 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3325519**

54 Título: **Caucho hidrogenado con un mejor comportamiento en composiciones TPE**

30 Prioridad:

24.07.2015 EP 15382385

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

20.12.2019

73 Titular/es:

**DYNASOL ELASTÓMEROS S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**CRUZ TEJEDOR, MARÍA ÁNGELA;
FRAGA TRILLO, LUISA MARÍA y
ALONSO ZAPIRAIN, INÉS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 735 952 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Caucho hidrogenado con un mejor comportamiento en composiciones TPE

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos polímeros estirénicos en bloque hidrogenados, en particular a copolímeros de estireno-etileno/butileno-estireno (copolímeros SEBS), con un mejor comportamiento en composiciones termoplásticas elastoméricas (composiciones TPE), en concreto en términos de procesabilidad, resellado, permeabilidad, dureza, resistencia química, resistencia a la esterilización, migración de aceite y resistencia a la fractura después de la punción, a un proceso para la preparación de dichos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados, a composiciones TPE-S reprocesables preparadas a partir de los mismos, a un método para la producción de un artículo a partir de dichas composiciones TPE-S reprocesables y a artículos fabricados de dichas composiciones TPE-S reprocesables, en particular adecuados para aplicaciones médicas.

Antecedentes

Desde su aparición hace unos 40 años, los TPE se han convertido en una familia de polímeros elásticos y flexibles muy conocida que presenta propiedades físicas similares a los elastómeros, pero que son reciclables y más fáciles de procesar.

Los TPE son más fáciles de procesar que los elastómeros debido a que están reticulados mediante enlaces no covalentes (interacciones secundarias). A temperatura ambiente, los TPE se comportan como elastómeros reticulados. No obstante, a temperaturas elevadas, se comportan como polímeros termoplásticos. Así, los TPE, a diferencia de los elastómeros, tienen propiedades reversibles. La reticulación reversible permite que los artículos formados a partir de composiciones TPE se puedan fundir y reprocesar.

Las composiciones TPE normalmente están compuestas de un copolímero en bloque, una resina termoplástica y un agente plastificante. En el caso de los copolímeros en bloque, con frecuencia se usa estireno como monómero vítreo/cristalino que proporciona reticulación física. Los copolímeros en bloque que contienen estireno se conocen como copolímeros estirénicos en bloque, o SBC. Ejemplos de SBC incluyen los copolímeros en bloque de SBS (estireno-butadieno-estireno), copolímeros en bloque de SIS (estireno-isopreno-estireno), y copolímeros en bloque de SI/BS (estireno-isopreno/butadieno-estireno). Los copolímeros en bloque de SBS, SIS, y SI/BS se pueden hidrogenar para dar los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados (HSBC), tales como SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno), SEPS (estireno-etileno/propileno-estireno) y SEEPS (estireno-etileno-etileno/propileno-estireno).

Debido a una demanda comercial cada vez más exigente (reducción de costes, mejora de la calidad, requisitos de seguridad y medioambientales), los TPE se han usado ampliamente en aplicaciones que tradicionalmente han empleado cauchos vulcanizados o caucho a base de silicona, que son no reprocesables, no reciclables o demasiado caros.

En particular, en la industria médica y sanitaria, los artículos fabricados a partir de composiciones TPE, tales como sellos farmacéuticos y tapones médicos o tabiques penetrables, presentan ventajas importantes sobre los fabricados de composiciones que usan materiales "tradicionales", tales como caucho natural, caucho de butilo o de halobutilo o caucho a base de silicona.

Requisitos importantes que deben cumplir los TPE cuando están destinados a aplicaciones médicas son: reprocesabilidad, reducción de la duración del ciclo de producción en comparación con materiales vulcanizados, comportamiento elastomérico, que se traduce en una mayor resistencia a la fractura y al resellado, ausencia de disolventes tóxicos que se producen en los procesos de vulcanización tradicionales y no alérgenos en comparación con el caucho natural.

Propiedades críticas adicionales que se deben tener en cuenta cuando se considera el uso de TPE en aplicaciones médicas son una baja dureza, resistencia a la compresión, resistencia química, permeabilidad reducida al oxígeno, resistencia a la esterilización, alto índice de fluidez, resellado, menor migración de aceite y resistencia a la fractura después de punción.

Se ha comprobado que los copolímeros estirénicos en bloque de la técnica anterior no pueden proporcionar a las composiciones TPE el equilibrio de propiedades deseado, es decir, procesabilidad, resellado, permeabilidad, dureza, resistencia química, resistencia a la esterilización, migración de aceite y resistencia a la fractura después de la punción. Así, sería deseable poder proporcionar copolímeros estirénicos en bloque que superasen dichas limitaciones.

La patente de Estados Unidos 4.664.275 (Terumo Corp.) desvela un tapón para el cierre hermético de una apertura de un contenedor médico. Para conferir una buena fluencia la composición contiene una resina termoplástica. La

composición comprende: del 30 al 80 % en peso de un caucho de butilo parcialmente reticulado; del 10 al 40 % en peso de una resina termoplástica; y del 5 al 50 % en peso de un polvo inorgánico, que reduce la permeabilidad al oxígeno, pero como consecuencia no deseable incrementa su dureza. El material del tapón desvelado está parcialmente vulcanizado y, por tanto, se puede recuperar y reutilizar nuevamente por moldeo por inyección sin incineración, produciendo no obstante unos valores de deformación de compresión superiores a los esperados.

La patente GB 2.445.483 (Bespak PLC) desvela una aleación termoplástica para un sello para una válvula para su uso en un dispositivo dispensador farmacéutico, que comprende: (a) un componente elastomérico; (b) un componente termoplástico; y (c) un sensibilizador. Los beneficios de usar materiales mezclados en aleación incluyen la elasticidad y la baja dureza. La aleación termoplástica desvelada está vulcanizada y por tanto no es reprocesable.

La patente de Estados Unidos 8.877.855 (West Pharma) desvela una composición TPE con al menos un agente de relleno que se puede aplicar en la producción de artículos tales como tabiques y tapas penetrables para botellas médicas. En particular, en el Ejemplo 2, desvela composiciones TPE (E sin agente de relleno y F con agente de relleno) que comprenden copolímeros en bloque de SEBS lineal de alto peso molecular, *Kraton® G1633*, con un peso promedio en número de al menos 200.000 Daltons y que está disponible en el mercado. La alta viscosidad del SEBS lineal utilizado requiere altas relaciones de aceite para proporcionar un TPE procesable y reducir su dureza. No obstante, la muestra sin agente de relleno no cumple las propiedades de resellado que se presentan en la Tabla 3 de ese documento.

El documento WO 2011/040586 (Kuraray Co., Ltd) desvela una composición de un elastómero termoplástico que comprende: 100 partes en peso de (a) un copolímero en bloque hidrogenado que es un producto hidrogenado de un copolímero en bloque que contiene (A) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural derivada de un compuesto vinil aromático y (b) un bloque polimérico que contiene una unidad estructural derivada de isopreno o una mezcla de isopreno y butadieno, que tiene un contenido total de unidades de enlaces 3,4 y enlaces 1,2 el 45 % o superior, tiene un peso molecular máximo superior (Mp) obtenido mediante cromatografía de exclusión molecular en términos de patrón de poliestireno de entre 250.000 y 500.000; entre 10 y 300 partes en peso de (b) un agente de ablandamiento; y entre 5 y 200 partes en peso de (c) de una resina de poliolefina. Esta composición presenta una viscosidad muy elevada, y así requiere relaciones altas de aceite (agente de ablandamiento) para proporcionar una composición TPE procesable, una relación de 1,5 a 1,6 aproximadamente [aceite/SBC].

La patente EP 2.489.688 B1 (Dynasol) desvela copolímeros en bloque de estireno-butadieno hidrogenado de alto peso molecular de estructura lineal o radial que se pueden obtener mediante polimerización aniónica de un copolímero en bloque que comprende al menos dos bloques monoméricos de vinilo aromático y un bloque monomérico de dieno conjugado, y su posterior hidrogenación; se caracteriza por que tiene un contenido de vinilo inferior al 60 %, un peso molecular de entre 200.000 y 600.000, y una viscosidad inferior a 300 mPa·s. Específicamente, desvela SEBS-1, un copolímero radial en bloque de estireno-butadieno hidrogenado de alto peso molecular que tiene un peso molecular (Mpeak SEBS) entre 420.000 y 575.000, acoplado con tetracloruro de silicio, SiCl₄, y un contenido de vinilo inferior al 45 %. Los polímeros se mezclan en composiciones que a continuación se vulcanizan para mejorar la resistencia a la compresión a mayores temperaturas. Aunque proporciona productos aceptables, aún existe la necesidad de mejores polímeros que puedan proporcionar TPE no vulcanizados con un mejor equilibrio de propiedades tales como una menor viscosidad para composiciones TPE con un menor contenido de aceite y una menor permeabilidad al oxígeno.

Por tanto, existe la necesidad de mejores polímeros que puedan proporcionar mejores propiedades o procedimientos de fabricación más sencillos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona nuevos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados con un mejor comportamiento en composiciones TPE.

En particular, el objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados, para composiciones TPE vulcanizadas o no vulcanizadas con una mejor procesabilidad, resellado, baja permeabilidad al oxígeno, menor migración de aceite, al tiempo que mantienen una dureza, una estabilidad dimensional, una resistencia química y una resistencia a la esterilización adecuadas. Los copolímeros de la invención dotan a los TPE de un buen equilibrio de propiedades clave, por ejemplo, índice de fluidez y permeabilidad al oxígeno.

La solución proporcionada se basa en que los presentes inventores han identificado que un copolímero estirénico en bloque hidrogenado, con estructura radial, un contenido de vinilo de al menos el 60 %, y un peso molecular, expresado como Mpeak, entre 300.000 y 600.000 g/mol sorprendentemente tiene una baja viscosidad cuando se compara con los de la técnica anterior, y en consecuencia un mejor comportamiento en composiciones TPE en términos de procesabilidad.

Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un copolímero estirénico en bloque

hidrogenado (copolímero estirénico en bloque hidrogenado de la invención) caracterizado por que es radial, tiene un peso molecular, expresado como M_{peak} , entre 300.000 y 600.000 g/mol, un contenido de vinilo de al menos el 60 %, es decir, igual o superior al 60 % y una viscosidad, expresada como viscosidad Brookfield al 5 % en peso en tolueno, inferior a 100 mPa s.

5 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de acuerdo con la invención, caracterizado por que comprende las etapas de:

- 10 a) polimerización aniónica de un copolímero en bloque que comprende un bloque monomérico de vinilo aromático y un bloque monomérico de dieno conjugado en presencia de un modificador polar en cantidad suficiente para alcanzar el contenido de vinilo requerido;
- b) acoplamiento del copolímero en bloque polimerizado anterior con un agente de acoplamiento; y
- c) hidrogenación del producto obtenido en la etapa b).

15 Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados obtenibles mediante el proceso anterior tienen propiedades mejoradas distintas con respecto a la técnica anterior (por ejemplo, la patente EP 2.489.688 B1) y también son parte de la presente invención.

20 Un tercer aspecto de la invención se refiere a una composición de elastómero termoplástico (TPE-S) (composición de elastómero termoplástico de la invención) caracterizada por que comprende:

- a) al menos un copolímero estirénico en bloque hidrogenado de la invención;
- b) al menos una resina termoplástica; y
- 25 c) al menos un agente plastificante.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un método para la producción de un artículo caracterizado por que comprende el moldeo por inyección o el moldeo por extrusión o el moldeo por prensado de la composición de elastómero termoplástico de la invención.

30 Un quinto aspecto de la invención se refiere a un artículo caracterizado por que comprende una composición de elastómero termoplástico de la invención.

El copolímero de la invención es capaz de formar composiciones TPE con mejores propiedades, tales como mejor barrera al oxígeno y menor toxicidad, al tiempo que no requiere vulcanización, aunque puede estar vulcanizada en forma de TPS-VD reprocesables vulcanizados dinámicamente, si es necesario con agentes de reticulación o co-agentes.

40 Las ventajas de los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de la presente invención se deben esencialmente a su viscosidad, que es significativamente inferior que la de polímeros conocidos en la técnica. Esta baja viscosidad de los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de acuerdo con la invención proporciona composiciones TPE-S reprocesables con mejores propiedades, tales como una mejor procesabilidad, buen resellado, baja permeabilidad al oxígeno, migración de aceite mínima, al tiempo que mantiene una dureza, una estabilidad dimensional, una resistencia química y una resistencia a la esterilización adecuadas, y una toxicidad reducida.

45 Debido a que los elastómeros termoplásticos no emplean ningún agente de curado tal como azufre o zinc, no quedan restos reactivos después de su fabricación, de manera que las partes acabadas no requieren lavado antes de su uso.

50 **DEFINICIONES**

Antes de explicar las realizaciones detalladas de la invención se proporciona una definición de términos específicos relacionados con los aspectos principales de la invención.

55 En la presente invención el peso molecular (M_{peak}) se expresa como peso molecular del máximo del copolímero radial en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno, como se determina mediante GPC (cromatografía de exclusión molecular), usando las constantes internas del copolímero radial en bloque de estireno-butadieno-estireno (Mark-Houwink $k = 0,00257$ y $\alpha = 0,717$) y calibrado con patrones de poliestireno. 15 mg de muestra se disuelven en 10 ml de THF como disolvente, y se inyecta a 1 ml/min a 30-35 °C usando columnas de GPC PL-Gel Mixed-C PL1110-6500. Detectores: IR modelo 2414 y UV/Visible modelo 2489. El número de brazos se presenta como $n = (M_{peak}/M_{brazo})$ y la eficacia de acoplamiento como la relación (área $M_{peaks}/brazo$ no acoplado).

65 Se entiende que termoplástico significa un polímero que es plástico o deformable, se funde cuando se calienta y se endurece en estado vítreo cuando se enfría suficientemente. La mayoría de termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, cuyas cadenas están conectadas por medio de fuerzas de Van der Waals débiles, interacciones dipolo-dipolo fuertes y puentes de hidrógeno, o incluso anillos aromáticos apilados.

Por elastómero se entiende un polímero que se puede estirar a temperatura ambiente al menos el doble de solicitud original y, cuando la fuerza de estiramiento cesa, dicho material es capaz de volver aproximadamente a su longitud original en un corto periodo de tiempo.

5 La viscosidad Brookfield es la viscosidad aparente en centipoises (mPa·s), determinada mediante un viscosímetro Brookfield a temperatura ambiente, que mide el par necesario para girar un husillo a velocidad constante en una solución polimérica en tolueno. El método usado en la presente invención se basa en el método de la American Society for Testing and Materials ASTM 2196; usado para medir las viscosidades en aceite a bajas temperaturas. Los valores presentados de VB%, VB5 % y VB10 %, se refieren a soluciones poliméricas al 5 % en p/p y el 10 % en p/p.
10

El método seleccionado para determinar la capacidad de recuperación del material es el método de deformación de compresión de acuerdo con la norma ASTM D 395 (método B: deformación de compresión bajo deflexión constante). Las deformaciones de compresión están destinadas a medir la capacidad de los compuestos de cauchos para mantener las propiedades elásticas después de la acción prolongada de una tensión de compresión. Los ensayos de compresión actuales incluyen el mantenimiento de una desviación definida, la aplicación constante de una fuerza conocida o deflexiones rápidas y repetidas, y la recuperación resultante de fuerzas de compresión intermitentes.
15

20 A continuación, se describen realizaciones de la presente invención, solo a modo de ejemplo.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados con un mejor comportamiento en composiciones TPE en términos de procesabilidad, resellado, baja permeabilidad al oxígeno, menor migración de aceite, al tiempo que mantienen una dureza, una estabilidad dimensional, una resistencia química y una resistencia a la esterilización bajas.

30 Las ventajas de los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de la presente invención se deben principalmente a su estructura radial combinada con el alto contenido de vinilo. Estas dos características dan lugar a una viscosidad que es significativamente inferior que la de los polímeros conocidos en la técnica. Esta sorprendente viscosidad significativamente inferior da lugar a una mejor procesabilidad de las composiciones TPE y de los productos producidos con ellas.

35 Además, las composiciones de TPE-S reprocesables de acuerdo con la presente invención tienen la ventaja de presentar una baja dureza y un alto índice de fluidez, con una menor relación de plastificante/copolímero estirénico en bloque hidrogenado. Esto permite que el contenido de aceite en la composición se reduzca, si se desea, eliminando así el riesgo de migración de aceite, al tiempo que se mantiene una dureza aceptable y se mejora la resistencia a la compresión a temperatura ambiente. Además, se reduce la permeabilidad al oxígeno de los TPE resultantes.
40

Las composiciones TPE-S reprocesables de la presente invención son especialmente aplicables de acuerdo con una realización de la invención a la producción de artículos médicos, tales como tapones médicos y sellos farmacéuticos, tales como sellos para viales, tabiques penetrables, tapas de botellas y tapones. Los artículos producidos a partir de dichas composiciones presentan buenas propiedades de resellado, resistencia química y a la esterilización (en autoclave y por radiación) y permeabilidad reducida al oxígeno.
45

Copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados

50 Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de acuerdo con la presente invención tienen un grado de hidrogenación preferentemente igual o superior al 97 %.

Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de la presente invención comprenden más de dos brazos, cada uno que comprende al menos un bloque A, principalmente a base de monómeros de vinilo aromático, tal como estireno, p-metilestireno o terc-butil-estireno, preferentemente estireno, y al menos un bloque B, principalmente a base de un dieno conjugado, preferentemente butadieno. Ejemplos de estos copolímeros en bloque hidrogenados son copolímeros de fórmula general $[A-B]_nX$, en la que $n > 2$ y X es el resto del agente de acoplamiento, y A es el componente estirénico y B es el componente dieno.
55

60 Los monómeros de vinilo aromáticos útiles para la presente invención preferentemente incluyen un derivado de estireno que tiene de 8 a 20, preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que incluye un esqueleto de estireno ($H_2C=C(H)-Ph$). Ejemplos no limitantes son estireno, p-metilestireno y p-terc-butil-estireno, con el estireno que es el más preferido. Se pueden usar solos o en combinación.

65 El monómero de dieno conjugado útil para la presente invención preferentemente es un dieno que tiene de 4 a 10 átomos de carbono constituido por átomos de carbono e hidrógeno. Ejemplos no limitantes son 1,3-butadieno,

isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno, con el 1,3-butadieno que es el más preferido. Se pueden usar solos o en combinación.

5 En una realización preferida de la presente invención, el copolímero estirénico en bloque hidrogenado es un copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno (copolímero SEBS).

Peso molecular (Mpeak):

10 En una realización preferida de la presente invención, los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados tienen un peso molecular, expresado como Mpeak, en el intervalo de 350.000 a 600.000 g/mol.

15 En otra realización preferida de la presente invención, los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados tienen un peso molecular, expresado como Mpeak, en el intervalo de 350.000 a 475.000, preferentemente en el intervalo de 400.000 a 475.000, más preferentemente en el intervalo de 400.000 a 450.000, en especial en el intervalo de 400.000 a 425.000.

20 Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados también pueden tener un peso molecular, expresado como Mpeak en el intervalo de 350.000 a 475.000, preferentemente en el intervalo de más de 400.000 a 475.000, más preferentemente en el intervalo de más de 400.000 a 450.000, especialmente en el intervalo de más de 400.000 a 425.000.

Contenido de vinilo:

25 De acuerdo con una realización adicional de la invención, el contenido de vinilo preferentemente se encuentra entre el 60 % y el 80 %, más preferentemente entre el 60 % y el 75 %, y más preferentemente entre el 60 % y el 68 %.

30 El contenido de vinilo se determina mediante análisis de RMN ¹H. Los experimentos se realizaron en un equipo Bruker AVIIIHD 500 en condiciones de medición internas. Copolímeros no hidrogenados se disolvieron en cloroformo deuterado, CDCl₃ (10 mg/0,5 ml) y el contenido de vinilo se presenta como porcentaje en peso de enlace 1,2 dividido por la fracción total de butadieno.

Otras características del copolímero de la invención

35 En otra realización preferida de la invención, los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados tienen un contenido de estireno del 25 al 40 %, preferentemente del 32 % aproximadamente.

40 En otra realización preferida más de la invención, los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados tienen una viscosidad inferior a 150 mPa·s, preferentemente inferior a 100 mPa·s, preferentemente inferior a 80 mPa·s, más preferentemente inferior a 50 mPa·s, expresada como viscosidad Brookfield (BV) al 5 % en peso en tolueno. Los copolímeros típicos de la invención tienen una viscosidad inferior a 40 mPa·s, expresada como viscosidad Brookfield al 5 % en peso en tolueno.

Preparación

45 Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de la invención se pueden preparar mediante métodos análogos a los desvelados previamente, por ejemplo, los que se describen en la patente EP 2.489.688 B1. Normalmente requiere preparar primero los bloques, introduciendo los monómeros (estirénicos o mezclas de monómeros estirénicos/dieno) en presencia de un iniciador capaz de formar los aniones (por ejemplo, n-butil-litio) y un modificador polar (por ejemplo, (DEP) 1,2-dietoxipropano o (DTHFP) ditetrahidrofuril propano a una
50 concentración entre 225 a 500 ppm, referida al volumen inicial de disolvente). Después de que se haya preparado el primer bloque, se añade el segundo monómero y se polimeriza de una forma similar para obtener el segundo bloque. Se pueden añadir secuencialmente más bloques repitiendo el proceso. A continuación, se introduce el agente de acoplamiento (por ejemplo, SiCl₄) para dar el copolímero radial. De acuerdo con una realización preferida, el agente de acoplamiento es SiCl₄. Cuando sea necesario, las cadenas vivas se pueden terminar incorporando una
55 sustancia donadora de protones (por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metil fenol – BHT). El proceso de hidrogenación se completa a presión de la forma conocida en la técnica, por ejemplo, usando un catalizador de metalloceno de titanio en tetrahidrofurano (por ejemplo, el que se desvela en la patente EP 2.489.688 B1) para obtener los copolímeros hidrogenados en bloque correspondientes.

60 **Composición termoplástica elastomérica (TPE)**

Al producir las composiciones TPE-S de la presente invención, los componentes para la composición TPE-S se pueden mezclar mediante cualquier método conocido. El copolímero estirénico en bloque hidrogenado se puede mezclar primero físicamente con un agente plastificante. Posteriormente, se puede añadir una resina termoplástica.
65 Opcionalmente, también se pueden añadir estabilizantes, agentes de relleno, colorantes, agentes de reticulación (si los hubiese) y otros aditivos adecuados.

Componente estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con la invención

5 En una realización preferida de la presente invención, la composición TPE-S comprende menos del 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición TPE-S, de al menos uno del componente estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con la invención. En otra realización preferida de la presente invención, el copolímero estirénico en bloque hidrogenado es un copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno (copolímero SEBS).

Resina termoplástica

10 Las resinas termoplásticas usadas en TPE-S mejoran el aspecto del producto final, al tiempo que también ajustan la dureza y la estabilidad dimensional.

15 Preferentemente, la resina termoplástica es un homopolímero, un copolímero aleatorio, en bloque o heterofásico de polipropileno, más preferentemente un homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez superior a 1 g/10 min a 230 °C/2,16 kg, tal como ISPLEN PP-070 suministrado por Repsol y disponible en el mercado.

20 En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de resina termoplástica en la composición TPE-S es inferior al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición TPE-S. De acuerdo con una realización adicional, la cantidad de resina termoplástica se encuentra entre 10 y 100 phr, en la que "phr" significa "por 100 partes de caucho", el caucho que es el componente estirénico en bloque hidrogenado, por ejemplo, SEBS. En una realización adicional, la cantidad de resina termoplástica se encuentra entre 15 y 45 phr.

Agente plastificante

25 La composición TPE-S además comprende un agente plastificante como agente de ablandamiento. El agente plastificante facilita la procesabilidad, al tiempo que ajusta los parámetros de procesabilidad y dureza. Ayuda a proporcionar las propiedades de resellado deseadas. Existen muchos plastificantes disponibles para el experto en la materia, que puede seleccionar los compatibles en cada caso y, si es necesario, que sea aceptable para usos específicos, tales como usos farmacéuticos o cosméticos o aplicaciones para el contacto con alimentos.

30 Preferentemente, el agente plastificante es un aceite parafínico compatible con el bloque medio de SEBS, normalmente un aceite mineral blanco, tal como Kristol M70 o un aceite parafínico de alto peso molecular, con una viscosidad de 100 mPa·s a 40 °C, que tiene una viscosidad cinemática de entre 20-50.000 mm²/s a 40 °C; 5-1500 mm²/s a 100 °C (como se determina mediante la norma ASTM D 445), un punto de fluidez entre -20 °C y 15 °C como se determina mediante la norma ASTM D 97), y un punto de inflamabilidad entre 170 °C-300 °C (como se determina mediante la norma ASTM D 92). De acuerdo con una realización adicional, el aceite mineral blanco tiene una viscosidad cinemática entre 60 y 100 mm²/s a 40 °C (como se determina mediante la norma ASTM D 435) y un punto de inflamabilidad de 240-300 °C (como se determina mediante la norma ASTM D 92). De acuerdo con una

40 realización adicional, el aceite mineral blanco tiene una viscosidad cinemática entre 60 y 100 mm²/s a 40 °C (como se determina mediante la norma ASTM D 445), por ejemplo, un aceite mineral blanco disponible en el mercado tal como Primol 352, Pionier 2071 o RLESA M70.

45 La cantidad de agente plastificante en cada caso depende de las propiedades deseadas para la composición TPE-S. Aunque puede mejorar la procesabilidad, también puede ser perjudicial para otras propiedades. En otra realización preferida más de la invención, la relación de plastificante/copolímero estirénico en bloque hidrogenado en la composición TPE-S de acuerdo con la invención es inferior a 1,5, preferentemente inferior a 1,0, lo más preferentemente igual o inferior a 0,5.

Componentes adicionales

50 La composición TPE-S de la invención además puede comprender aditivos habituales para el experto en la materia, tales como estabilizantes térmicos, antioxidantes, agentes de relleno, agentes de reticulación y co-agentes para TPS-VD (composición estirénica termoplástica elastomérica vulcanizada dinámicamente), colorantes y otros aditivos en pequeñas cantidades, normalmente de hasta el 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición TPE-S.

60 Los antioxidantes usados normalmente son fenoles impedidos. Antioxidantes a modo de ejemplo incluyen los disponibles en el mercado conocidos como IRGANOX® 1010, IRGANOX® 1076, e IRGANOX® 1330 de Ciba Specialty Chemicals. Estos antioxidantes atrapan radicales libres formados tras el calentamiento en presencia de oxígeno e impiden la decoloración o cambios en las propiedades mecánicas de la composición TPE.

65 Si es necesario, las composiciones TPE-S de acuerdo con la invención se pueden vulcanizar en forma de TPS-VD reprocesables vulcanizados dinámicamente usando agentes de reticulación o co-agentes. Los agentes de reticulación usados habitualmente son peróxidos reticulantes, tal como peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, o bismaleimidias. Los co-agentes usados normalmente son TAC (isocianurato de trialilo) o TAIC

(isocianurato de trialilo).

Dentro del alcance de la invención también está incluir colorantes compatibles con la composición TPE-S. El colorante se puede seleccionar basándose en el aspecto global deseado de la composición TPE-S o de los artículos fabricados a partir de ella. La cantidad de colorante incluido en la composición depende del concentrado de color y se puede determinar caso por caso.

De acuerdo con una realización de la invención, la composición TPE-S de la invención comprende 100 phr de componente estirénico en bloque hidrogenado, entre 10 y 100 phr de resina termoplástica, preferentemente entre 15 y 45 phr, entre 10 y 250 phr de plastificante, preferentemente entre 20 y 90 phr, entre 0 y 300 phr de agente de relleno y entre 0 y 25 phr de otros aditivos, en las que "phr" significa "por 100 partes de caucho", el caucho que es el componente estirénico en bloque hidrogenado, por ejemplo SEBS.

Preparación del TPE-S

Al producir las composiciones TPE-S de la presente invención, los componentes para la composición TPE-S se pueden mezclar mediante cualquier método conocido. Para obtener una composición TPE homogénea, los componentes anteriormente mencionados se pueden mezclar en seco, antes de amasar en estado fundido, usando una mezcladora, tal como una mezcladora Henschel, un vaso, una mezcladora de cinta, o similar, y a continuación el amasado en estado fundido usando una amasadora convencional, tal como un rodillo de mezcla, una amasadora, un mezclador Banbury, un extrusor, o similares.

Ejemplos de métodos de moldeo que se pueden usar para formar artículos a partir de la composición TPE-S de la presente invención incluyen moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, moldeo por soplado, moldeo rotacional, y similares. Dentro del alcance de la invención está producir un amplio espectro de artículos a partir de las composiciones TPE-S de la presente invención, incluyendo sin limitación, dispositivos médicos, tabiques, cierres, tapones, tapas para botellas, etc. No obstante, la composición TPE-S de acuerdo con la invención tiene aplicabilidad particular en la producción de artículos que se someterán tanto a autoclavado, como a esterilización por radiación ionizante como a punción, tales como tabiques penetrables y tapas para botellas médicas.

Ejemplos de métodos de moldeo que se pueden usar para producir artículos a partir de composiciones TPE de acuerdo con la presente invención incluyen moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por prensado, entre otros. Las composiciones TPE de la presente invención se extruyeron en una extrusora Eurolab L/D = 25, usando un perfil de temperaturas para las mezclas TPE de 165 °C a 190 °C, y unas revoluciones del tornillo entre 150-200 rpm.

La composición TPE-S de la invención tiene mejores propiedades como se describe con mayor detalle a continuación.

Propiedades

En una realización preferida de la presente invención la composición TPE-S reprocesable tiene una dureza entre 20 y 100°ShA, preferentemente entre 20 y 80°ShA, más preferentemente entre 20 y 60°ShA.

En otra realización preferida de la presente invención, la composición TPE-S reprocesable tiene una resistencia a la compresión (% de deformación de compresión) inferior al 20 %), más preferentemente inferior al 10 %, más preferentemente inferior al 5 % medida a temperatura ambiente después de 22 horas de compresión.

En otra realización preferida de la presente invención, la composición TPE-S reprocesable tiene un índice de fluidez entre 1 y 25, más preferentemente entre 3 y 20, lo más preferentemente entre 5 y 15 MFR (g/10 min) a 230 °C/5 kg.

Aunque muestra una buena resistencia a la exposición a químicos y a la esterilización así como un alto resellado y una baja migración de aceite, las composiciones TPE-S de la invención aún presentan una alta impermeabilidad al oxígeno y una buena resistencia a la compresión. De acuerdo con una realización de la invención, las composiciones TPE-S de la invención tienen una permeabilidad al O₂ sin agentes de relleno (cc-mil/m²/día/atm) inferior a 120.000, preferentemente inferior a 70.000, más preferentemente inferior a 60.000. De acuerdo con una realización adicional de la invención, las composiciones TPE-S de la invención tienen una permeabilidad al O₂ (cc-mil/m²/día/atm) en el intervalo de 30.000 a 120.000, preferentemente entre 35.000 y 80.000, más preferentemente entre 35.000 y 44.000. Las composiciones TPE-S con agentes de relleno aún muestran una permeabilidad reducida oxígeno, inferior a 35.000.

Ejemplos

La invención se ilustra a continuación por medio de ensayos realizados por los inventores, que demuestran la especificidad y eficacia de los productos de la presente invención. Se completaron más ejemplos para cubrir el espacio de la ventana del % de vinilo y los intervalos de pesos moleculares.

Ejemplo 1: Proceso general para preparar los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados

5 Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados de la presente invención se sintetizaron mediante la
 10 polimerización secuencial aniónica de los diferentes bloques de los copolímeros, en un disolvente adecuado que
 puede disolver los monómeros y es inerte para la reacción, normalmente ciclohexano. La reacción requiere un
 iniciador aniónico (también denominado iniciador de la polimerización), por ejemplo, n-butil-litio, y una sustancia
 etérea para controlar el contenido de vinilo en la fracción de butadieno, conocida como "modificador polar" (tal como
 DEP o DTHFP). Una vez se han incorporado secuencialmente los diferentes monómeros y se ha sintetizado el
 15 copolímero en bloque de estireno-butadieno, el copolímero en bloque se acopla, normalmente con SiCl₄ a 70 °C/20
 minutos. Las cadenas vivas se terminan incorporando una sustancia donadora de protones (por ejemplo, 2,6-di-terc-
 butil-4-metil fenol: BHT). Una vez completada la etapa de terminación, se realiza la hidrogenación en presencia de
 un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un catalizador de metaloceno de titanio, controlando la temperatura, la
 presión y el caudal de consumo de hidrógeno durante la hidrogenación.

15 Modificadores polares adecuados para los fines de la presente invención son, por ejemplo, 1,2-dietoxipropano (DEP)
 o ditetrahidrofuril propano (DTHFP), preferentemente DTHFP. De acuerdo con una realización de la invención, la
 concentración de modificador polar está comprendida entre 225-500 ppm con respecto al volumen inicial de
 disolvente, preferentemente ciclohexano.

20 De acuerdo con una realización de la invención, la relación molar de agente de acoplamiento:iniciador de la
 polimerización está comprendida entre 0,1 y 0,8, preferentemente entre 0,2 y 0,6, lo más preferentemente entre 0,25
 y 0,40.

25 La temperatura de la reacción normalmente está comprendida entre 20 °C y 150 °C, preferentemente entre 40 °C y
 100 °C. En una realización de la invención, la reacción se inicia a una temperatura de 50 °C.

Ejemplo 1.1: Copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno de alto peso molecular y alto contenido de vinilo SEBS-1, -2, -3, -4 y -5 (copolímero SEBS)

30 Para preparar SEBS-1 se introdujo lo siguiente en un reactor agitado (CSTR): ciclohexano (6509 g) como disolvente,
 estireno (1344 g de una solución al 25 % en peso) como monómero (9 % de sólidos), n-butil-litio (30 ml, de una
 solución de n-butil-litio al 2,4 % en peso) como iniciador y un modificador polar (DTHFP) en una concentración
 suficiente (superior a 225 ppm) para alcanzar los niveles de vinilo objetivo. Se dejó que la polimerización tuviese
 35 lugar a una temperatura de partida de 50 °C, con el tiempo total de la etapa que nunca supera los 30 minutos,
 controlando el máximo de temperatura asociado a la polimerización de estireno. Una vez concluida la polimerización
 de estireno, se añade butadieno (682 g) al reactor y se deja que la polimerización tenga lugar durante un tiempo
 determinado de 10 minutos después del pico de temperatura máxima. Una vez concluida la polimerización de
 40 butadieno, se añade el agente de acoplamiento (tetracloruro de silicio) en una relación molar de 0,35 con respecto al
 litio activo y se deja que tenga lugar la reacción de acoplamiento a un intervalo de temperatura de entre 70 °C-90 °C
 durante 20 minutos. Posteriormente, las cadenas vivas se terminan incorporando una sustancia donadora de
 protones (BHT) al medio de reacción. Una vez completada la etapa de terminación, se realiza la hidrogenación en
 presencia de un catalizador de metaloceno de titanio [mmol de catalizador/100 g de butadieno, relación: 0,45],
 45 controlando la temperatura (90 °C), la presión (10 kg/cm²) y el caudal de consumo de hidrógeno durante la
 hidrogenación.

50 La síntesis de SEBS-2, SEBS-3, SEBS-4 y SEBS-5 se realiza de forma análoga a la de SEBS-1 excepto por los
 siguientes parámetros: concentración de n-butil-litio, carga del monómero de estireno y concentración de modificador
 polar (DTHFP). Los valores en cada caso fueron los siguientes:

SEBS-2: concentración de n-butil-litio (2,4 % en peso): 27 ml; carga del monómero de estireno: 1018 g de una
 solución al 25 % en peso; carga del monómero de butadieno: 763 g; concentración de modificador polar:
 250 ppm;

55 SEBS-3: concentración de n-butil-litio (2,4 % en peso): 33 ml; carga del monómero de estireno: 1588 g de una
 solución al 25 % en peso; carga del monómero de butadieno: 621 g; concentración de modificador polar:
 300 ppm;

60 SEBS-4: concentración de n-butil-litio (2,4 % en peso): 27 ml; carga del monómero de estireno: 1303 g de una
 solución al 25 % en peso; carga del monómero de butadieno: 692 g; concentración de modificador polar:
 225 ppm;

65 SEBS-5: concentración de n-butil-litio (2,4 % en peso): 18,6 ml; carga del monómero de estireno: 1059 g de
 una solución al 25 % en peso; carga del monómero de butadieno: 753 g; concentración de modificador polar:
 225 ppm.

Los copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados preparados de esta manera eran copolímeros en bloque de SEBS que tienen un peso molecular (Mpeak) entre 360.000 y 511.000 g/mol, preferentemente entre 400.000 y 425.000, un índice de polidispersidad de 2,0 aproximadamente, un grado de acoplamiento promedio entre 3,0 y 3,5, un porcentaje de acoplamiento superior al 60 %, un contenido de estireno entre el 25 y el 40 %, preferentemente del 32 % aproximadamente, un contenido de estireno en el bloque del 95 % aproximadamente, un contenido de vinilo por encima del 60 % y casi completamente hidrogenados, superior al 98 %. La siguiente Tabla 1 resume las propiedades de los SEBS obtenidos.

Tabla 1 – Sumario de las características de los copolímeros en bloque de SEBS sintetizados

Muestra	SEBS-1	SEBS-2	SEBS-3	SEBS-4	SEBS-5
% de estireno	32	25	39	32	26
% de vinilo	60	66	69	60	62
% de hidrogenación	99	99	99	99	99
Mpeak	400.000	443.000	360.000	440.000	511.000
% de acoplamiento	70 %	67 %	66 %	65 %	67 %
Grado promedio de acoplamiento	3,4	3,0	3,5	3,4	3,4
BV-5 % mPa·s	15	18	12	32	34
BV-10 % mPa·s	140	176	132	572	624

Copolímeros SEBS comparativos

Ref. 1: Corresponde al SEBS desvelado en la patente EP 2.489.688 B1.

Ref. 2: Se preparó un producto similar a la Ref. 1, pero usando una mezcla de estireno y p-metilestireno, en la que el contenido final de p-metilestireno era del 9 % y el contenido de estireno era del 21 %.

Ref. 3: Es el producto comercial KRATON® G1633, SEBS lineal de alto peso molecular.

Ejemplo 2: Propiedades estructurales y viscosidad Brookfield

Las propiedades estructurales de SEBS-1 y SEBS-2 de acuerdo con la presente invención, así como las de las Ref. 1, Ref. 2 y Ref. 3 se resumen en la Tabla 2 a continuación, que también incluye su viscosidad Brookfield en una solución de tolueno a concentraciones del 5 % y del 10 % en peso, a temperatura ambiente, usando un viscosímetro Brookfield Synchro-lectric Mod. DVII.

Tabla 2 - Propiedades estructurales y viscosidad Brookfield (BV) de SEBS lineales y radiales de alto peso molecular.

Muestra	Ref.1 SEBS radial	Ref.2 SEBS radial	Ref.3 SEBS lineal	SEBS-1 radial	SEBS-2 radial
% de estireno	32	21	32	32	25
% de vinilo	38	38	40	60	66
% de hidrogenación	99	99	99	99	99
Mpeak	428.000	405.000	310.000	400.000	443.000
% de acoplamiento	>60 %	>60 %	n.d	>60 %	>60 %
Grado promedio de acoplamiento	3,4	3,0	n.d	3,5	3,5
Contenido de p-metilestireno (%)	n.d	9	n.d	n.d	n.d
BV-5 % mPa·s	175	130	440	15	18
BV-10 % mPa·s	7775	6585	n.d	140	176
Las Ref. 1, Ref. 2 y Ref. 3 son como se ha descrito anteriormente (véase SEBS comparativo).					

La Tabla 2 demuestra que copolímeros de SEBS radiales que tienen un alto contenido de vinilo y un alto peso molecular de acuerdo con la invención presentan una viscosidad en solución significativamente inferior que los presentados en la materia, en concreto, todos produjeron viscosidades Brookfield al 5 % por debajo de 50 mPa·s.

Ejemplo 3: Composiciones de TPE-S reprocesables

Ejemplo 3.1: TPE-S1

Para demostrar el efecto de los nuevos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados sobre la dureza y la resistencia a la compresión, se preparó una composición TPE que comprende SEBS-1 (TPE-S1) y se comparó con varias composiciones TPE de referencia que comprenden diferentes copolímeros de SEBS (radiales y lineales), con la misma proporción de estireno/butadieno que SEBS-1.

Todas las composiciones comprendían el mismo tipo y cantidad de polipropileno (PP ISPLEN 070) y aceite mineral parafínico blanco (M70).

Tabla 3: Dureza y resistencia a la compresión (% de deformación de compresión) para composiciones TPE con diferentes copolímeros de SEBS.

Composición TPE	% de SEBS	% de PP-070	% de M70 (aceite blanco)	Dureza (°ShA)	% de deformación de compresión a Ta	% de M70 (aceite blanco)
TPE-S1 (SEBS-1)	45	10	45	20	4	25
Ref.1 TPE con SEBS radial comparativo	45	10	45	46	11	2,8
Ref.2 TPE con SEBS radial comparativo	45	10	45	39	17,5	1,8
Ref.3 TPE con SEBS lineal comparativo	45	10	45	40	19	1,2
Las Ref. 1, Ref. 2 y Ref. 3 son como se ha descrito anteriormente (véase ejemplos comparativos).						

Como se puede observar en la Tabla 3, la dureza de la composición TPE-S que comprende el copolímero de SEBS radial con alto contenido de vinilo y elevado peso molecular de acuerdo con la invención, SEBS-1 (TPE-S1), se reduce significativamente. Por otra parte, a temperatura ambiente, la resistencia a la compresión se reduce significativamente, en comparación con las otras composiciones de referencia. A temperaturas superiores, el % de deformación de compresión tiene valores aceptables para un uso comercial.

Además, se puede observar que el índice de fluidez de la composición TPE-S mejora significativamente cuando se usa el nuevo copolímero SEBS-1.

Ejemplo 3.2: TPE-S0

Dada la baja dureza de la composición TPE-S1 con este nuevo copolímero de SEBS-1, y su alto índice de fluidez, se preparó una segunda composición TPE-S que comprende dicho copolímero de SEBS-1 y una mucho menor cantidad de aceite (TPE-S0) (véase Tabla 4).

Tabla 4 – composiciones TPE-S que comprenden los nuevos copolímeros estirénicos en bloque hidrogenados radiales con un alto contenido de vinilo

Composición TPE-S	% de SEBS	% de PP-070	% de M70 (aceite blanco)	Relación aceite/SEBS	Dureza (°ShA)	% de deformación de compresión a Ta	Índice de fluidez MFR a 230 °C/5 kg
TPE-S 1	45	10	45	1	20	4	25
TPE-S 0	57	14	29	0,5	55	3	6,5

La Tabla 4 muestra que las composiciones TPE-S de la presente invención (TPE-S1 y TPE-S0) se pueden preparar con una mucha menor cantidad de aceite, al tiempo que mantienen una dureza aceptable y una buena resistencia a la compresión, en particular a temperatura ambiente, mejorando las propiedades de barrera al oxígeno y manteniendo una buena estabilidad dimensional.

Ejemplo 4: Propiedades de las composiciones TPE-S de la presente invención

Las composiciones TPE-S de acuerdo con la invención (TPE-S1 y TPE-S0) también presentan una buena resistencia mecánica y a la esterilización, baja permeabilidad al oxígeno, y un buen resellado en comparación con otras producidas a partir de composiciones TPE a base de copolímeros de SEBS radiales o lineales de referencia.

Los resultados de los ensayos realizados para evaluar estas propiedades se resumen en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5 – Sumario de las propiedades de composiciones TPE-S reprocesables de acuerdo con la invención y de las composiciones de referencia basándose en el SEBS radial y lineal

	Composiciones TPE	TPE-S0	TPE-S1	Ref. 1	Ref.2	Ref. 3
Dureza	°ShA	55	20	46	39	40
% de deformación de compresión	T. ambiente/22 h	3	4	11	17	19

(continuación)

	Composiciones TPE	TPE-S0	TPE-S1	Ref. 1	Ref.2	Ref. 3
Dureza	°ShA	55	20	46	39	40
Resistencia química	Ebullición en H ₂ O, EtOH al 20 % y ácido acético al 3 %	ok	Ok	ok	ok	ok
Permeabilidad media al O ₂	cc-mil/m ² /día/atm	43.500	96.000	85.000	92.000	99.000
Resistencia a la esterilización	Autoclave	ok	ok	ok	ok	ok
	Radiación ionizante	ok	ok	ok	ok	ok
Resellado		ok	ok	ok	ok	ok
Migración de aceite	50 °C, 10 días	ok	ok	ok	ok	ok
Aceite	%	29	45	45	45	45
Las Ref. 1, Ref. 2 y Ref. 3 son como se ha descrito anteriormente (véase ejemplos comparativos).						

Ensayos de resistencia química

- 5 En cuanto a los tapones comerciales, se sometió a ensayo la resistencia química de los materiales producidos con agua en ebullición, etanol al 20 % y ácido acético al 3 %. No se observaron cambios significativos en la dureza, peso o dimensiones.

Permeabilidad al O₂ y esterilización en ensayos en autoclave

- 10 La permeabilidad al O₂ se sometió a ensayo antes y después de la esterilización en autoclave con vapor de agua a presión, usando un sistema de ensayo de velocidad de transmisión del oxígeno (OTR) OX-TRAN® Modelo 2/21 con una máscara a temperatura ambiente. Las muestras se moldearon por compresión en placas de 2 mm de espesor y se sometieron a ensayo antes y después de la esterilización en autoclave (Streriflow modelo Barrinquant) a 120 °C, 280 kPa y ciclos de 30 minutos aproximadamente.

15 Las placas basadas en el nuevo copolímero de SEBS y con aproximadamente la mitad del contenido de aceite (composición TPE-S0) presentan valores de permeabilidad más bajos (43.000-44.000 cc-mil/m²/día/atm), aproximadamente la mitad de la permeabilidad presentada para placas basadas en la composición TPE-S1.

Resistencia a la esterilización con radiación ionizante

20 Se usó radiación con rayos E a una dosis máxima de 75 kGy. El procedimiento se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 11137.

25 Después de la esterilización se evaluaron las propiedades mecánicas y ópticas.

30 Las muestras basadas en TPE-S1 y TPE-S0 presentaban una buena resistencia a la esterilización con una buena resistencia a la rotura cuando se estiran y el 100 %, todas con una retención por encima del 90 % del valor inicial después de 3 ciclos de 25 kGy. Las muestras con un menor contenido de aceite (composiciones TPE-S0) presentan un módulo más elevado.

35 Para someter a ensayo las propiedades ópticas, tales como el cambio de color, en el ensayo se incluyó una muestra de un disco puro de homopolímero de polipropileno. Después de tres ciclos de radiación de 25 kGy este disco de polipropileno mostraba una ligera coloración amarilla. Esta coloración no era importante para los discos a base de las composiciones TPE-S de acuerdo con la invención.

40 En conclusión, los artículos a base de las composiciones TPE-S de acuerdo con la invención tienen una buena resistencia a la esterilización mediante radiación ionizante.

Índice de fluidez

45 El índice de fluidez se determinó de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 1133, en un sistema CEAST 17111, según el método gravimétrico a 230 °C/5 kg sobre SEBS/polipropileno/aceite.

50 Como se puede observar en la Tabla 3, la composición TPE-S1 basada en el nuevo copolímero de SEBS-1 tiene un índice de fluidez significativamente superior (25 g/10 min) en comparación con las otras composiciones TPE. Como se ha indicado anteriormente, este índice de fluidez elevado permite la reducción del contenido de aceite (TPE-S0), ajustando así el índice de fluidez a valores comparables de tapones médicos comerciales (como se presenta en la Tabla 4). No obstante, la composición TPE-S0 tiene un muy buen índice de fluidez cuando se compara con el de los

sellos encontrados en catálogos comerciales.

Resellado

5 Se usan como tabiques tapones de 2 mm de espesor y 26 mm de diámetro de botellas de 500 ml. Se usa agua desionizada y el ensayo se realiza a temperatura ambiente. TPE-S1 y TPE-S0 se someten a ensayo y ambos presentan un buen resellado.

10 Los tabiques son atravesados con una aguja de 1,26 mm de sección, las botellas se invierten y se dejan en un soporte de manera que el agua ejerza presión sobre el tapón. Después de 24 horas, no se observan fugas.

A continuación el tabique se atraviesa tres veces. En este caso tampoco se observan fugas después de 24 horas, hecho que indica un buen resellado del tabique de referencia.

15 **Migración de aceite**

Se produjeron discos a base de las composiciones TPE-S1 y TPE-S0. Los discos se dejaron en el horno durante 10 días a 50 °C sobre papel absorbente de forma que su diferencia en peso (los discos se pesaron antes y después del experimento) y la evaluación visual del papel pudiesen proporcionar una indicación clara de migración de aceite.

20 En ninguno de los casos sometidos a ensayo con TPE-S1 y TPE-S0 se produjo migración de aceite.

25 Por lo tanto, los copolímeros de la invención se pueden usar en composiciones TPE con una menor migración de aceite (que permite incluso una reducción del contenido de aceite) al tiempo que mantienen otras propiedades del TPE, o incluso las mejora (por ejemplo, la impermeabilidad al oxígeno).

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero estirénico en bloque hidrogenado, caracterizado por que es radial, tiene un peso molecular, expresado como M_{peak} , de entre 300.000 y 600.000 g/mol, un contenido de vinilo de al menos el 60 % y una viscosidad, expresada como viscosidad Brookfield al 5 % en peso de tolueno, inferior a 100 mPa s.
2. El copolímero estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que tiene un peso molecular, expresado como M_{peak} , de entre 400.000 y 450.000.
3. El copolímero estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que además tiene un contenido de estireno del 25 al 40 %.
4. El copolímero estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que tiene una viscosidad, expresada como viscosidad Brookfield al 5 % en peso de tolueno, inferior a 50 mPa·s.
5. El copolímero estirénico en bloque hidrogenado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el copolímero estirénico en bloque hidrogenado es un copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno.
6. Un proceso para la preparación de un copolímero estirénico en bloque hidrogenado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende las etapas de:
- polimerización aniónica de un copolímero en bloque que comprende un bloque monomérico de vinilo aromático y un bloque monomérico de dieno conjugado en presencia de un modificador polar en suficiente cantidad para alcanzar el contenido de vinilo requerido;
 - acoplamiento del copolímero en bloque polimerizado anterior con un agente de acoplamiento; y
 - hidrogenación del producto obtenido en la etapa b).
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la etapa a) tiene lugar con ditetrahidrofuril propano como modificador polar, a una concentración de entre 225 y 500 ppm, con respecto al volumen inicial de disolvente, preferentemente ciclohexano.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la etapa a) tiene lugar en presencia de un iniciador de polimerización en tal concentración que la relación molar de agente de acoplamiento:iniciador de polimerización está comprendida entre 0,1 y 0,8.
9. Una composición TPE-S caracterizada por que comprende:
- al menos un copolímero estirénico en bloque hidrogenado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
 - al menos una resina termoplástica; y
 - al menos un agente plastificante.
10. La composición TPE-S de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que la relación en peso de plastificante/copolímero estirénico en bloque hidrogenado es igual o inferior a 0,5.
11. La composición TPE-S de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada por que la cantidad de resina termoplástica se encuentra entre 10 y 100 phr, en donde "phr" significa por 100 partes de componente estirénico en bloque hidrogenado.
12. La composición TPE-S de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que tiene un índice de fluidez entre 1 y 25 MFR (g/10 min) a 230 °C/5 kg, preferentemente entre 5 y 15 MFR (g/10 min) a 230 °C/5 kg.
13. Un método para producir un artículo caracterizado por que comprende moldeo por inyección o moldeo por extrusión o moldeo por prensado de una composición TPE-S como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
14. Un artículo caracterizado por que comprende una composición TPE-S como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
15. El artículo de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que está seleccionado del grupo constituido por dispositivos médicos, topes, cierres, tapones, tapas/sellos de botella, sellos de viales y tabiques penetrables.