



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710620-3 A2**

(22) Data de Depósito: 20/04/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 297/04 2006.01
C08L 53/02 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO COPULADO DE PESO MOLECULAR ELEVADO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGOS E GÉIS CONFORMADOS**

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2006 EP 06112872.4

(73) Titular(es): Kraton Polymers U.S. LLC

(72) Inventor(es): Catherine Jeanne Solange Mayenez,
Emmanuelle Coignoul, Xavier Daniel Dominique Jean Muyldermans

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007003727 de 20/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/122014 de 01/11/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO COPULADO DE PESO MOLECULAR ELEVADO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGOS E GÉIS CONFORMADOS. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado compreendendo (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 300.000, (b) um copolímero em bloco com duas ramificações linear (II), representado pela fórmula geral (A-B) 2X, (c) um copolímero em bloco com três ramificações (III) representado pela fórmula (A-B) 3X, (d) um copolímero em bloco mais do que três ramificações (IV), representado pela fórmula (A-B)_{n-3}X, (e) estruturas poliméricas laterais (SPS) tendo um peso molecular aparente máximo abaixo do copolímero em dibloco linear (I), em que A representa um bloco de predominantemente poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e em que o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 20 a 35% em peso; em que B representa um bloco de predominantemente poli(dieno conjugado); em que X é o resíduo de um agente de copulação trifuncional e/ou tetrafuncional; em que a composição de copolímero em bloco possui um peso molecular médio ponderado M_w na faixa de 450.000 a 800.000, e em que as quantidades relativas de copolímeros em bloco correspondem a: I é de 5 a 15; II e III juntos são de 70 a 90% em peso, em que III está acima de 10% em peso; IV está abaixo de 10% em peso e SPS é menor do que 10% em peso, respectivamente, em relação ao peso da composição de copolímero em bloco total, em que os respectivos componentes adicionam até 100%.



PI0710620-3

1

“COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO COPULADO DE PESO MOLECULAR ELEVADO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGOS E GÉIS CONFORMADOS”

Campo Técnico

5 A presente invenção diz respeito às composições de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado. Mais em particular diz respeito às composições de copolímero em bloco, compreendendo copolímeros em bloco tendo pelo menos um bloco de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e pelo menos um bloco de poli(dieno conjugado) 10 opcionalmente hidrogenado. Também se refere a um processo para a preparação de ditas composições e seu uso na preparação de artigos e géis oleosos conformados.

Técnica Anterior

15 Os copolímeros em bloco de peso molecular elevado eram conhecidos do, por exemplo, pedido publicado JP-2000-103934 (Mitsubishi Chemicals Corp.). Dito documento de fato divulgou composições elastoméricas termoplásticas compreendendo três componentes (i), (ii) e (iii), em que (i) é um produto hidrogenado de um copolímero em bloco tendo um peso molecular médio ponderado (em seguida referido como “Mw”) de 20 200.000 a 450.000 g/mol e o teor de um polímero tendo um Mw de 400.000 g/mol ou mais no copolímero em bloco sendo 5% em peso ou mais, o teor de um polímero tendo um Mw de 200.000 ou menos no copolímero em bloco sendo 20% em peso ou menos, enquanto o copolímero em bloco é representado pelas fórmulas gerais (1) ou (2):

- 25 (1) A-(B-A)_n ou
 (2) (A-B)_n

em que A é um bloco polimérico que compreende um hidrocarboneto monovinil aromático, B é um bloco polimérico que compreende uma unidade de dieno conjugado e n é um número inteiro de 1 a

5; (ii) é um amaciante de borracha, e (iii) é um polímero olefinico,

em que a relação de peso de (i)/(ii) é de 20/80 a 80/20 e a quantidade de (iii) é de 1 a 300 partes em peso, com base em um total de 100 partes em peso de (i) e (ii).

5 Preferivelmente o teor de copolímero em bloco com um Mw de 400.000 ou mais é de 10% em peso ou mais, e o teor do copolímero em bloco com um Mw de 200.000 ou menos é de 15% em peso. No entanto, nenhum componente de copolímero em bloco foi realmente divulgado, que
10 tenha apresentado um Mw máximo mais elevado do que 450.000. O grau de hidrogenação dos blocos B nos copolímeros em bloco foi de 80% ou mais da insaturação etilênica inicial.

Da US 2005/0154144 A1, as composições de copolímero em bloco eram conhecidas as quais foram preparadas pelo copulação de um copolímero em dibloco ativo inicialmente preparado PLi, compreendendo um
15 bloco de poli(vinil aromático) e um bloco de poli(dieno conjugado), com um agente de copulação contendo silício, usando uma relação de silício/lítio de 0,35 a 0,7 mol/mol. Ditas composições de copolímero em bloco finalmente compreendiam o bloco de partida não copulado terminado P(I), um copolímero em bloco copulado de duas ramificações (P)₂X, um copolímero
20 em bloco copulado três ramificações (P)₃X, e um copolímero em bloco copulado de quatro ramificações (P)₄X, em que X representa o resíduo de um agente de copulação contendo silício e em que a proporção do copolímero em bloco de duas ramificações (P)₂X foi relativamente elevada. Entretanto, todas as composições de copolímero em bloco realmente preparadas eram derivadas
25 de blocos de partida P-Li, tendo um peso molecular aparente de até 200.000 e mais em particular na faixa de 35.000 a 140.000 de acordo com os exemplos. Além do mais, pode ser observado a partir das faixas de peso molecular dos respectivos componentes de copolímero em bloco copulado, específicos em par, que o peso molecular do bloco de partida P deve ser de no máximo

200.000. Portanto, dita US 2005/0154144 A1 de fato não ensina de maneira alguma a fabricação de composições de copolímero em bloco copulado, que apresente um peso molecular médio ponderado aumentado.

5 Será observado que as composições poliméricas com um Mw relativamente elevado são bastante atrativas em termos de seu desempenho em temperatura elevada e sua propriedade em absorver quantidades elevadas de óleo. Por outro lado, também fica claro a partir da JP2000-103934 que as composições poliméricas tendo um Mw maior do que 450.000 são muito difíceis de processar. Além do mais, existe um problema significativo em que
10 as composições poliméricas tendo um Mw maior do que 450.000 são muito difíceis de produzir devido à alta viscosidade do copolímero em bloco quando em solução. Um outro problema significativo é que tais composições carecem de consistência de produto devido à extinção aumentada durante a polimerização.

15 É o objetivo da presente invenção fornecer uma composição de copolímero em bloco superior àquela das referências acima mencionadas, concedendo propriedades atrativas de temperatura e absorção de óleo em combinação com outras propriedades de produto quando usada em compostos e géis oleosos e outros mais, que não sofra as desvantagens de
20 processabilidade nem as desvantagens de produção mencionadas acima.

Um outro objetivo da presente invenção é formado por um processo de fabricação específico para a preparação de ditas composições de copolímero em bloco.

25 Ainda um outro objetivo da presente invenção é formado por produtos finais, tendo propriedades físicas melhoradas e sendo produzidos a partir de ditos copolímeros em bloco.

Apresentação da Invenção

Como resultado da pesquisa e experimentação extensivas, referidos copolímeros em bloco procurados foram agora surpreendentemente

encontrados.

Conseqüentemente, a presente invenção se refere às composições de copolímero em bloco compreendendo:

5 (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 300.000,

(b) um copolímero em bloco de duas ramificações linear (II), representado pela fórmula geral (A-B)₂X,

10 (c) um copolímero em bloco de três ramificações (III), representado pela fórmula geral (A-B)₃X,

(d) um copolímero em bloco de mais do que três ramificações (II), representado pela fórmula geral (A-B)_{n>3}X,

(e) ditas estruturas poliméricas (SPS) tendo um peso molecular aparente máximo abaixo do copolímero em dibloco linear (I),
15 em que A representa um bloco de predominantemente poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e em que o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 20 a 35% em peso; em que B representa um bloco de predominantemente poli(dieno conjugado); em que X é o resíduo de um agente de copulação trifuncional e/ou tetrafuncional; em que a composição de
20 copolímero em bloco possui um peso molecular médio ponderado Mw na faixa de 450.000 a 800.000, e em que as quantidades relativas de copolímeros em bloco correspondem a: I é de 5 a 15% em peso; II e III juntos são de 70 a 90% em peso, em que III está cima de 10% em peso; IV está abaixo de 10% em peso e SPS é menor do que 10% em peso respectivamente, em relação ao
25 peso da composição de copolímero em bloco total, em que os respectivos componentes adicionam até 100%.

Será observado que a presente invenção também se refere a um processo para a fabricação da composição de copolímero em bloco mais acima definidas e aos produtos finais derivados de ditas composições de

copolímero em bloco.

Método(s) para realizar a invenção

Em todo o presente relatório descritivo todos os pesos moleculares foram expressos em g/mol, a não ser que de outra maneira mencionada. Os pesos moleculares são expressos como peso molecular aparente, e são determinados por meio da Chromatography Liquid High Performance Size Exclusion (LHSEC), de acordo com ASTM D-5926-97. A expressão “aparente” é uma indicação de que os pesos moleculares são determinados usando um padrão de poliestireno. As expressões M_n , M_w e M_z como aqui usadas são pesos moleculares aparentes médios (em g/mol) que são calculados usando as seguintes equações padrão:

$$M_n = \Sigma(w_i) / \Sigma(w_i/M_i)$$

$$M_w = \Sigma(w_i * M_i) / \Sigma(w_i)$$

$$M_z = \Sigma(w_i * M_i * M_i) / \Sigma(w_i * M_i)$$

Com os termos “predominantemente”, como usado em “predominantemente poli(hidrocarboneto monovinil aromático)” e “predominantemente poli(dieno conjugado)”, significa que o monômero principal de partida pode ser misturado com quantidade menores (< 10% em peso) de monômeros estruturalmente diferentes.

O hidrocarboneto monovinil aromático pode ser selecionado de estireno e monômeros estruturalmente relacionados tendo até 20 átomos de carbono, tais como alfa-metil estireno, p-metil estireno, o-metil estireno, p-terc-butil estireno, dimetil estireno e vinil naftaleno. O estireno é o átomo de hidrocarboneto monovinil aromático preferido.

O dieno conjugado pode ser selecionado de butadieno e/ou isopreno ou monômeros estruturalmente relacionados tendo até 8 átomos de carbono. Os dienos conjugados preferidos são butadieno, isopreno e a mistura de butadieno e isopreno.

As composições de copolímero em bloco preferidas de acordo

com a presente invenção compreendem componentes de copolímero em bloco mais acima especificados I, II + III e IV em relações de peso de 8 a 13% em peso, de 75 a 85% em peso, e de 3 a 8% em peso. Mais preferivelmente as composições de copolímero em bloco possuem um peso molecular médio ponderado na faixa de 450.000 a 600.000, enquanto o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 28 a 32% em peso.

As composições de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado mais preferíveis compreendem: (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 275.000, e em que (II), (III) e (IV) possuem um peso molecular aparente máximo de duas vezes, três vezes, respectivamente mais do que três vezes esta faixa preferida. Mais preferivelmente o copolímero em dibloco linear (A-B) possui um peso molecular aparente máximo de 230.000 a 275.000.

As composições de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado mais preferíveis da presente invenção apresentam um M_w entre 475.000 e 550.000 e um M_z entre 500.000 e 600.000 e apresentam uma Tg de borracha de cerca de -55°C .

Os componentes de copolímero em bloco preferidos nas composições especificadas mais acima possuem blocos de poli(dieno conjugado) que foram seletivamente hidrogenados até um grau de pelo menos 80%, mais preferivelmente até um grau de pelo menos 95% da insaturação etilênica inicial.

Preferivelmente, o teor de etileno dos blocos de poli(dieno conjugado) hidrogenados (que é o resultado da hidrogenação da 1,4-adição) está na faixa de 30 a 65%, preferivelmente de 50 a 65% em peso (com base nos blocos de poli(dieno conjugado) hidrogenado).

Os blocos poliméricos A possuem mais preferivelmente um peso molecular real na faixa de 30.000 a 70.000 e mais preferivelmente de

40.000 a 50.000.

Em geral, os polímeros úteis nesta invenção podem ser preparados pelo contato do monômero ou monômeros com um composto de metal organoálcali em um solvente adequado em uma temperatura dentro da faixa de -150°C a 300°C, preferivelmente em uma temperatura dentro da faixa de 0°C a 100°C. Os iniciadores de polimerização particularmente eficazes são compostos de organolítio tendo a fórmula geral



em que R é um radical de hidrocarboneto alifático, cicloalifático substituído por alquila, aromático ou aromático substituído por alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono dos quais sec-butila é preferível.

Os solventes adequados incluem aqueles úteis na polimerização de solução do polímero e incluem hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos substituídos por alquila, aromáticos e aromáticos substituídos por alquila, éteres e misturas dos mesmos. Os solventes adequados, então, incluem hidrocarbonetos alifáticos tais como butano, pentano, hexano e heptano, hidrocarbonetos cicloalifáticos tais como ciclopentano, ciclo-hexano e ciclo-heptano, hidrocarbonetos cicloalifáticos substituídos por alquila tais como metilciclo-hexano e metilciclo-heptano, hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno e os hidrocarbonetos substituídos por alquila tais como tolueno e xileno, e éteres tais como tetraidrofurano, dietiléter e éter di-n-butílico. Os solventes preferidos são ciclopentano ou ciclo-hexano.

A polimerização aniônica dos hidrocarbonetos de dieno conjugados é tipicamente controlada com modificadores de estrutura tais como éter dietílico ou etil glime (1,2-dietoxietano), para obter a quantidade desejada de 1,2-adição. Como descrito na Re 27.145 que é aqui incorporada por referência, o nível de 1,2-adição de um polímero ou copolímero de butadieno pode grandemente afetar as propriedades elastoméricas após a

hidrogenação.

As composições de copolímero em bloco da presente invenção são preparadas por um processo, que compreende a copulação de um copolímero em dibloco ativo que foi inicialmente preparado pela
5 polimerização aniônica. O agente de copulação a ser usado é um agente de copulação multifuncional, preferivelmente um trifuncional e/ou tetrafuncional. Mediante a seleção do agente de copulação trifuncional e das condições, os copolímeros em bloco mais acima especificados (A-B)₄X, (A-B)₃X, (A-B)₂X e (A-B) podem ser produzidos na relação de peso aqui
10 especificada.

Dita etapa de reação de copulação foi conhecida no princípio a partir das, por exemplo, patentes US nos. 3.231.635; 3.251.905; 3.390.207; 3.598.887 e 4.219.627 e pedidos de patente EP nos. 413294; 387671; 636654 e WO 94/22931. Por outro lado, nenhuma divulgação ou sugestão foi feita em
15 ditas referências de que as composições de copolímero em bloco com as presentes desvantagens podem ser admitidas.

O agente de copulação pode ser selecionado de uma variedade de agentes de copulação contendo silício trifuncional e/ou tetrafuncional tais como tetra(alcóxi)silanos e/ou alquil tri(alcóxi)silanos em que o grupo de
20 alcóxi contém de 1 a 6 átomos de carbono. Agentes de copulação similares contendo grupos de fenóxi ou grupos de fenóxi substituídos por alquila podem ser usados. Exemplos de tais agentes de copulação adequados incluem, por exemplo, tetra(metóxi)silano, metil tri(metóxi)silano, e outros mais. Também adequados são os alquil tri(halo)silanos e/ou tetra(halo)silanos, tais
25 como metil tri(cloro)silano; metil tri(bromo)silano; tetra(cloro)silano, ou tetra(bromo)silano. Uma outra categoria de agentes de copulação adequados inclui agentes de copulação multifuncionais tais como gama-glicidoxipropil trimetoxissilano. Os agentes de copulação a serem usados na preparação das composições de acordo com a presente invenção são agentes de copulação

contendo não halogênios. Os agentes de copulação preferidos são tri(metóxi)silano e/ou tetra(metóxi)silano de metila, e o mais preferido é (tri-metóxi) silano de metila.

De acordo com a forma de realização mais preferida, usando
5 um agente de copulação com base em silano, a relação baseada em equivalentes (em que o agente de copulação possui um valor de equivalente de 3 ou 4; e o copolímero em bloco ativo possui um valor de equivalente de 1) está na faixa de 2:1 a 1:1, preferivelmente de 1,6:1 a 1,3:1 e mais preferivelmente ao redor de 1,5:1. A temperatura durante a copulação está
10 preferivelmente na faixa de 20 a 60°C.

Preferivelmente a composição de copolímero em bloco copulado é colocada em contato com um álcool antes da hidrogenação e em particular com metanol, etanol ou 2-etilexanol, em uma relação molar de, por exemplo, 2-etilexanol como solvente preferido para Li na faixa de 0,05 a 0,5
15 mol de 2-etilexanol per mol de Li.

Como indicado mais acima, as composições de copolímero em bloco preferidas compreendem copolímeros em bloco hidrogenados. Será observado que os blocos B hidrogenados, que podem realmente ser considerados como blocos de poli(etileno/butilenos) (blocos EB) quando o
20 dieno conjugado for butadieno, na composição de copolímero em bloco completamente aplicada preferivelmente foram seletivamente hidrogenados em um grau de pelo menos 95%, enquanto os blocos de poli(estireno) não foram hidrogenados ou apenas em um grau de no máximo 5%.

A hidrogenação destes polímeros pode ser realizada por uma
25 variedade de processos bem estabelecidos incluindo a hidrogenação na presença de tais catalisadores como Níquel Raney, metais nobres tais como platina e paládio e catalisadores de metal de transição solúveis. Os processos de hidrogenação adequados que podem ser usados são aqueles em que o polímero ou copolímero contendo dieno é dissolvido em um diluente de hidrocarboneto inerte

tal como ciclo-hexano e hidrogenado mediante a reação com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação solúvel. Tais processos são divulgados nas Patentes U.S. n^{os} 3.113.986, 4.226.952 e reedição 27.145, cujas divulgações são aqui incorporadas por referência. Os polímeros são hidrogenados em uma tal maneira como para produzir polímeros hidrogenados tendo um teor de insaturação residual nos blocos de polidieno de menos do que 5 por cento em peso, preferivelmente menos do que 1% em peso e mais preferivelmente tão próximas a 0 por cento quanto possível, de seu teor de insaturação original antes da hidrogenação. Um catalisador de titânio tal como divulgado na Patente U.S. n^o 5.039.755, que é aqui incorporada por referência, também pode ser usada no processo de hidrogenação.

As composições de copolímero em bloco de acordo com a presente invenção foram observadas de apresentar uma viscosidade surpreendentemente baixa, que permite um rendimento grande vantajoso na fabrica de copolímero em bloco, a despeito dos pesos moleculares elevados de ditas composições de copolímero em bloco, quando dissolvido em solventes industriais tais como tolueno, ciclo-hexano e ciclopentano, ou misturas dos mesmos.

Será observado que isto representa uma vantagem muito atrativa, que certamente não pode ser esperada pelas pessoas versadas nesta técnica específica por causa dos ensinamentos mais antigos na JP-2000-103934.

As composições de copolímero em bloco de acordo com a presente invenção podem ser eficientemente ainda compostas com óleos diluentes e preferivelmente óleos parafínicos minerais ou óleos vegetais ou animais, poli(olefinas), resinas de poli(monovinil aromático) ou misturas dos mesmos, ou com solventes de hidrocarboneto tais como querosene, óleo diesel, nafta e outros mais, para formar géis oleosos diluídos fortes.

Quando as composições de copolímero em bloco da presente invenção foram combinados com óleos e/ou poliolefinas e/ou resinas de poli(monovinil aromático), as misturas finais foram observadas de apresentar

propriedades físicas surpreendentemente atrativas tais como resistência de óleo, compressão fixa, resistência a altas temperaturas, resistência à tração, resistência, histerese baixa, relaxação do esforço em temperaturas elevadas e uma viscosidade baixa de processamento, em comparação com os copolímeros em bloco da técnica anterior de peso molecular elevado.

Será observado que as composições elastoméricas, destinadas a serem usadas para a fabricação de artigos conformados e em particular aqueles a serem aplicados na indústria automotiva, vedação e construção e mais em particular em equipamento médico, e compreendendo as composições de copolímero em bloco da presente invenção, poli(olefinas), resinas de poli(monovinil aromático), óleos diluentes e outros mais, podem, além disso, conter cargas e auxiliares tais como antioxidantes, tinturas, etc.

A presente invenção é ainda ilustrada pelos Exemplos que seguem, no entanto, sem restringir seu escopo destas formas de realização específicas.

Exemplos

Descrição de materiais

Descrições de Polímero HSBC

A expressão “HSBC” é usada para composições de copolímeros em bloco seletivamente hidrogenados. Todos os HSBC descritos nesta seção são composições compreendendo copolímeros em bloco principalmente constituídos de blocos de poliestireno (“PS”) não hidrogenados externos ligados entre si através de blocos completamente hidrogenados de poli(dieno conjugado). As composições podem compreender alguma quantidade menor de materiais secundários na forma de PS puro (tais materiais secundários em seguida coletivamente referidos como SPS).

Os cinco HSBC utilizados nos exemplos são listados na Tabela 1 abaixo. Eles foram ordenados pelo peso molecular médio ponderado aparente crescente. Todos os HSBC apresentam teor de poliestireno equivalentes no grau

pleno (PSC) na faixa de 29 a 32% em peso e o teor de etileno equivalente nas cadeias de borracha entre 57% em peso e 63% em peso.

Tabela 1

Nome do HSBC	Peso molecular do HSBC		Composição química do HSBC	
	Peso molecular médio ponderado		Teor de PS	Teor de etileno no segmento de borracha
	Kg/mol		p-%	% em peso de borracha
HSBC1	270		32	60
HSBC2	400		30	58
HSBC3	435		30	62
HSBC4	490		30	62
HSBC5	490		30	62

O HSBC 1 é um produto comercial, vendido pela Kraton Polymers como Kraton® G1651. O HSBC2 é um produto experimental compreendendo copolímeros em bloco hidrogenados comerciais. O HSBC3 e o HSBC5 são produtos comerciais, vendidos pela Kuraray como Septon™ 4077 e 409 e compreendendo copolímeros em bloco hidrogenados lineares. Estas composições são usadas para propósitos comparativos.

Por razões de coerência, o HSBC4 foi produzido duas vezes (HSBC4a e HSBC4b). Estas composições foram preparadas usando metiltrimetoxissilano como agente de copulação em uma relação equivalente Si:Li de 1,35:1 (isto é, uma relação molar Si:Li ou 0,45:1). As composições foram quase idênticas, como é indicado nas Tabelas 2 e 3. Estas composições são em seguida conjuntamente referidas como HSBC4. Na Tabela 4 uma visão geral de todos os graus é apresentada.

Tabela 2, HSBC4 a

	Peso molecular máximo	Frações poliméricas	
	g/mol	p-%	M_n , M_w , M_z em grau total
SPS*	150000	4	$M_n = 360807$ g/mol
dibloco linear	242100	9	$M_w = 496112$ g/mol
Moléculas de duas ramificações lineares	471700	63	$M_z = 555204$ g/mol
Moléculas de três ramificações	673400	19	
Moléculas de mais do que 3 ramificações	945200	5	

* Inclui PS com peso molecular máximo de 45.060 g/mol

Tabela 3, HSBC4 b

	Peso molecular máximo	Frações poliméricas	
	g/mol	p-%	M _n , M _w , M _z em grau completo
SPS*	152300	5	M _n = 323650 g/mol
Dibloco linear	246300	11	M _w = 484542 g/mol
Moléculas de duas ramificações lineares	488300	63	M _z = 543666 g/mol
Moléculas de três ramificações	685400	17	
Moléculas de mais do que 3 ramificações	917300	3	

* Inclui PS com peso molecular máximo de 45.090 g/mol

Tabela 4

HSBC	Bloco/teor de OS	Valores de LHPSEC (padrão PS)					
	Blocos de OS	% de PSC	M _w	M _z	Mm máximo principal	2º máximo principal (se acima de 10% em peso)	Fração polimérica acima de 400 kg/mol
	kg/mol	p-%	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	p-%
HSBC1	28	32	270	280	270	/	<10
HSBC2	44	30	400	427	444	/	>40
HSBC3	43	30	435	443	436	/	>85
HSBC4	45	30	490	550	480	680	>70
HSBC5	48	30	490	542	563	/	Cerca de 87

Os outros materiais usados nos exemplos são listados na Tabela 5.

5

Tabela 5

Óleo-1	Óleo parafínico mineral branco: Primol™ 352 de ExxonMobil
Óleo-2	Óleo parafínico mineral: PW90 de Idemitsu
PP-1	Homo polipropileno PM6100 de Monteil; MFR (230°C/ 2,16 kg) = 5,5 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 153°C
PP-2	Homo polipropileno HP501L de Basell; MFR (230°C/ 2,16 kg) = 6 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 154°C
PP-3	Homo polipropileno Allomer PM600A; MFR (230°C/ 2,16 kg) = 7,5 g/ 600s
PP-4	Homo polipropileno Moplen™ HP648S de Basell; MFR (230°C/ 2,16 kg) = 35 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 154°C
PP-5	Homo polipropileno Adstif™ HA722J de Basell; MFR (230°C/ 2,16 kg) = 3,5 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 159°C
TPE-E-1	Copoliéster TPE Hytre™ 4056 de DuPont; MFR (190°C/ 2,16 kg) = 5,3 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 108°C; – ponto de fusão = 150°C
PE-1	Rigidex™ HD5226EA de BP Solvay, MFR (190°C/ 2,16 kg) = 26 g/ 600s; Vicat Softening T (9,8N) = 123°C
Ionômero	Surlyn™ PC100 de DuPont; MFR (190°C/ 2,16 kg) = 0,9 g/ 600s; ponto de fusão = 88°C
Carga-1	Durcal™ de Omya
Carga-2	CaCO ₃ com tamanho médio de partícula de 0,3 micron de Nitto Funka
DCP	Peróxido orgânico: dicumilperóxido Luperox™ F de Arkema
TAC	Agente de co-cura: 2,4,6-trialilóxi-1,3,5-triazina de Aldrich
Resina 1	Epon™1004 de Hexion
AO-1	Irganox™ 1010 de Ciba (antioxidante fenólico)
AO-2	Irganox™ 168 de Ciba (antioxidante secundário)
AO-3	Irganox 1076 de Ciba (antioxidante fenólico)
AO-4	Irganox PS800 de Ciba (antioxidante secundário)

Exemplo 1, Produção de HSBC mais fácil: viscosidade da solução mais baixa do que outro HSBC com Mw elevado.

Como indicado na Tabela 6, muito surpreendentemente, é o HSBC4 de Mw mais elevado que apresenta a viscosidade mais baixa de solução entre o HSBC de Mw elevado, apresentando Mw acima de 400 kg/mol. Isto é uma vantagem significativa durante a produção de tal HSBC visto que as etapas tanto de polimerização quanto de hidrogenação são executadas em solventes.

Tabela 6

HSBC	Mw	Viscosidade em solvente	
	Mw médio ponderado de HSBC	Visc. da sol. a 25°C; 5% em peso em tolueno	Visc. da sol. a 30°C; 5% em peso em tolueno
	kg/mol	mPa.s	mPa.s
HSBC1	270	50	n.m.
HSBC3	430	550	420
HSBC4	490	475	385
HSBC5	490	930	700

10 Exemplo 2, aplicação como gel oleoso

Os HSBC de Mw elevado são usados para preparar géis com vários tipos de hidrocarbonetos líquidos como, por exemplo, óleos parafínicos. Estes ‘géis de HSBC’ devem apresentar um equilíbrio de propriedades, fluidez elevada a 200°C, um aspecto de gel em temperatura ambiente assim como em temperatura mais elevada (o ponto de gota mede a temperatura acima da qual o gel começa a se tornar líquido). Para serem uma solução comercialmente eficaz, estes géis devem ser fáceis de misturar e devem conter a quantidade mínima de HSBC. O gel também deve reter óleo tanto quanto possível, desta maneira sem exsudação oleosa significativa.

20 Neste exemplo, três diferentes ‘géis oleosos’ foram produzidos pela adição em Óleo-1 quente (180°C) 4% de três diferentes HSBC (HSBC 1, HSBC 2, HSBC 4). Estes sistemas foram depois ainda misturados e homogeneizados durante 2 horas com um misturador de cisalhamento baixo a 180°C. Como indicado na Tabela 7, os HSBC de acordo com a presente
25 invenção forneceram desempenhos mecânicos significativamente melhorados,

especialmente em temperaturas mais elevadas quando combinados com hidrocarbonetos líquidos.

Tabela 7

Gel oleoso: 4% em peso de HSBC em óleo			
HSBC	Mistura de cisalhamento baixo a 180°C	Ponto de gotejamento 5 °C/min (°C)	Óleo escorre sobre o papel
	Homogeneidade	°C	Nível visual
HSBC1	+++	154	médio
HSBC2	-	183	baixo
HSBC4	+	185	baixo

O HSBC1 com o Mw mais baixo é o mais fácil de se misturar, mas deixa de alcançar o desempenho requerido de temperatura elevada visto que começa a fluir a 154 °C. Além disso, este HSBC1 fornece um 'gel oleoso' que escorre significativamente quando em contato com papel. Tanto o HSBC2 quanto o HSBC4 de Mw elevado alcançam desempenho de temperatura elevada (ponto de gota = 183 a 185 °C), mas o HSBC4 apresenta uma homogeneidade muito melhor (avaliada por inspeção visual) quando misturado a 180°C.

Exemplo 3, aplicação nos compostos

Como é mostrado mais adiante e na Tabela 9, os HSBC de acordo com a presente invenção também fornecem desempenhos mecânicos significativamente melhorados, especialmente em temperatura mais elevadas quando combinados com hidrocarbonetos líquidos e outros materiais poliméricos.

Os cinco HSBC são aqui comparados em mistura contendo além de 100 partes de HSBC, 150 partes de óleo, 40 partes de homopolipropileno, 60 partes de carga de carbonato de cálcio e quantidades menores de aditivos. Os dados apresentados vêm de três diferentes sessões de combinação incluindo cada tempo equivalente, mas sem materiais idênticos. A seguinte tabela 8 fornece mais detalhes sobre os ingredientes exatos usados em cada sessão de combinação:

Tabela 8

Sessão de combinação	Óleo	Homo polipropileno	Carga de CaCO ₃	Aditivos
A	Óleo-2	PP-3	Carga-2	Resina-1 0,6p+ AO-1 0,2p+AO-2 0,2p
B	Óleo-1	PP-2	Carga-1	Resina-1 0,6p+ AO-1 0,2p+AO-4 0,2p
C	Óleo-1	PP-2	Carga-1	Resina-1 0,6p+ AO-1 0,2p+AO-4 0,2p

As propriedades medidas dos compostos são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9

Composto: 100 partes de HSBC; 150 partes de óleo; 40 partes de PP; 60 partes de aditivos CaCO ₃												
HSBC	Resistência (3s)			Compressão fixa (72 h em 70°C)			Compressão fixa (24 h em 100°C)			Resist. à tração (MD&PMD médio)		
	Shore A			%			%			MPa		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
HSBC 1		51			41			62			7,6	
HSBC 2	55	51	54	38	38	35	46	50	46	6,9	7,7	8,6
HSBC 3		51			40			53			8,2	
HSBC 4			54			37			46			9,4
HSBC 5	55			40			45			7,6		

5 Algumas pequenas variações são observadas nos desempenhos mais medidos devido às diferentes fontes de ingrediente e diferente extrusor de duas hélices e máquinas de injeção usadas para produzir o composto e as amostras medidas. Os valores de resistência, por exemplo, faixa de 51 a 55 para a mesma relação de tipo similar de ingredientes. A despeito disto, podemos claramente identificar que o HSBC1 é significativamente inferior na comparação de desempenho de temperatura com o outro HSBC. Podemos também identificar que o HSBC4 é superior ao HSBC3 na Compressão Fixa (24 h a 100°C). A resistência à tração na fratura calculada como a média das Forças de Tração medida na direção do molde e perpendicular à direção do molde em peças injetadas de 2 mm claramente mostra que o HSBC4 fornece a resistência à tração mais elevada de todos os compostos com base em HSBC.

10

15 Exemplo 4, aplicação nos compostos, com e sem vulcanização dinâmica

Neste exemplo é mostrado que os HSBC de acordo com a presente invenção também fornecem desempenhos mecânicos significativamente melhorados, especialmente em T mais elevada quando combinados com os hidrocarbonetos líquidos e outros materiais poliolefinicos

20

poliméricos com e sem vulcanização dinâmica.

O exemplo que segue demonstra a excelente elasticidade em temperatura elevada medida sobre os compostos com base em HSBC4 assim como a melhor resistência de solvente do composto de HSBC4 comparado com o composto com base em HSBC2. O composto com base em HSBC4 alcança sem uma etapa de cura dinâmica incômoda adicional o desempenho de temperatura medido sobre o composto equivalente após a operação de cura dinâmica complexa. Deve ser observado que o uso da tecnologia de cura dinâmica complexa apresenta muitos efeitos colaterais negativos (como, por exemplo, geração de odor, geração de substâncias coloridas, diminuição da capacidade de processamento do composto, introdução de inconsistência do produto devido à dificuldade de precisamente controlar simultaneamente a química de cura juntamente com a mistura de cisalhamento elevado).

O HSBC-4 é comparado com o HSBC-2 em uma formulação não curada (100 partes de HSBC + 100 partes de Óleo-1 + 50 partes de PP-2 + 0,4 parte de AO-3 + 0,4 parte de AO-2) e em um composto dinamicamente vulcanizado (100 partes de HSBC + 100 partes de Óleo-1 + 50 partes de PP-2 + 0,4 parte de AO-3 + 0,4 parte de AO-2 + 5 partes de TAC + 10 partes de peróxido DCP). Ver a tabela 10:

20

Tabela 10

Composto de base: 100 partes de HSBC+100 partes de Óleo+50 partes de PP+aditivos					
Não curado/curado		Formulação não curada		Composto dinamicamente vulcanizado	
		HSBC4	HSBC2	HSBC2	HSBC4
HSBC					
HSBC extraído	P-%	12,5	35	0*	0*
Resistência (3seg)	Shore A	69	68	67	66
CS (100°C, 24 h)	%	46	55	47	45

* Compostos dinamicamente vulcanizados se apropriadamente curados apresentam boa resistência de solvente.

Nos compostos não curados, o composto com base em HSBC4 apresenta uma melhor recuperação elástica a 100°C (medida aqui através de uma medição de Compressão Fixa mais baixa). Além disso, os compostos

25

com base em HSBC4 não curado claramente superiores ao composto de HSBC2 quanto ao HSBC extraído em tolueno.

5 Considerando os sistemas dinamicamente vulcanizados, vimos que a etapa de cura não melhorou o desempenho de temperatura visto que ambos os compostos curados alcançaram dados CS idênticos aos dados medidos sobre o composto de HSBC4 não curado. A única vantagem observada da tecnologia de cura química dinâmica incômoda parece ser a resistência melhorada à extração de tolueno.

Exemplo 5, aplicação nos compostos

10 Como é mostrado na Tabela 11 em seguida, os HSBC de acordo com a presente invenção fornecem ainda outros desempenhos mecânicos significativamente melhorados e resistência de óleo, especialmente em temperaturas mais elevadas quando combinados com hidrocarbonetos líquidos, polímeros com base em propileno juntamente com outros materiais poliméricos.

15

Tabela 11

HSBC	100 partes de HSBC1	100 partes HSBC4	100 partes HSBC4			
Óleo-2	150 partes	150 partes	150 partes			
PP	40 partes de PP-2	40 partes de PP-2	20 partes de PP-5			
Outros plásticos		/	/	20 partes de PE-1	25 partes de ionômero	25 partes de TPE-E-1
Carga-1		60 partes	60 partes	/		
Aditivos	0,2 parte de AO-1 + 0,2 parte de AO-4					
Resistência 0s	Shore A	56	59	47	50	42
CS 72 h 70°C	%	41	37	28	43	31
CS 72 h 100°C	%	62	46	35	36	39
CS 24 h 125°C	%	75	59	36	43	52
CS 24 h 150°C	%	n.m.	82	58	67	75
Média de módulo 100%	MPa	1,45	1,70	1,25	1,50	1,10
Média de módulo 300%	MPa	2,17	2,50	1,90	2,20	1,80
Média de resistência à tração	MPa	7,70	9,20	5,60	4,60	5,10
Alongamento da ruptura, média%	%	912	850	690	730	710
Aumento de peso após 24 h a 70°C ASTM óleo#2	%	n.m.	20	25	25	30
Retenção T.S. após 24 h a 70°C ASTM óleo#2	%	n.m.	76	87	100	87

O exemplo acima demonstra o excelente desempenho de composto obtido quando se combina o HSBC4 com polipropileno e outros plásticos. Mais uma vez o HSBC1 é claramente inferior especialmente em CS acima de 70°C. O aumento de peso relativamente baixo e a retenção da resistência à tração efetiva após imersão de 24 h em óleo ASTM #2 a 70°C são outros aspectos novos muito atrativos medidos em compostos com base em HSBC4.

Exemplo 6, avaliação do desempenho de processamento

Neste exemplo, e como demonstrado na Tabela 12, o desempenho de processamento de vários compostos foi avaliado na base da Taxa de Fluxo em Fusão; a facilidade para o composto fluir sob uma pressão baixa em temperaturas típicas de processamento.

Tabela 12

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
HSBC	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Óleo	200 partes de óleo-1	150 partes de óleo-1	150 partes de óleo-1	150 partes de óleo-1
Plástico	80 partes de PP-4	40 partes de PP-3	40 partes de PP-2	40 partes de PP-2
Carga	/	60 partes de carga-2	60 partes de carga-1	60 partes de carga-1
Aditivos	0,2 partes de AO-1+0,2 partes de AO-4	0,6 partes de resina-1+0,2 partes de AO-1+0,2 partes de AO-2	06, partes de resina-1 + 0,2 partes de AO-1+0,2 partes de AO-4	

Observamos MFR mais elevado e assim fluidez mais elevada para o composto com base em HSBC4 comparado com o HSBC5 que possui um Mw similar visto que 80% a 100% é claramente mais elevado do que 63%.

A despeito a seu Mw mais elevado, o HSBC4 apresenta MFR equivalente no composto versus HSBC2&HSBC3 visto que 80% a 100% não muito diferente de 100% e 105%.

O HSBC1 de Mw mais baixo fornece claramente fluxo mais elevado visto que 125% a 310% é mais elevado do que 80% a 100%. O desempenho relativo é demonstrado na Tabela 13.

Tabela 13

Fluxo do composto de HSBC					
Formulação de composto		comp. 1	comp. 2	comp. 3	comp. 4
Condições de teste MFR		180°C, 2,16 kg	230°C, 5 kg	200°C, 5 kg	230°C, 5 kg
MFR (HSBC2)	g/600s	23	55	17	21
MFR (HSBC2)/MFR (HSBC2)	%	100	100	100	100
MFR (HSBC1)/ MFR (HSBC2)	%	310		125	
MFR (HSBC3)/MFR (HSBC2)	%			105	
MFR (HSBC4)/MFR (HSBC2)	%	100			80
MFR (HSBC5)/MFR (HSBC2)	%		63		

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 300.000,

(b) um copolímero em bloco de duas ramificações linear (II), representado pela fórmula geral(A-B)₂X,

10 (c) um copolímero em bloco de três ramificações (III) representado pela fórmula(A-B)₃X,

(d) um copolímero em bloco de mais do que três ramificações (IV), representado pela fórmula(A-B)_{n>3}X,

(e) estruturas poliméricas laterais (SPS) tendo um peso molecular aparente máximo abaixo do copolímero em dibloco linear (I),
15 em que A representa um bloco de predominantemente poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e em que o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 20 a 35% em peso; em que B representa um bloco de predominantemente poli(dieno conjugado); em que X é o resíduo de um agente de copulação trifuncional e/ou tetrafuncional; em que a composição de
20 copolímero em bloco possui um peso molecular médio ponderado M_w na faixa de 450.000 a 800.000, e em que as quantidades relativas de copolímeros em bloco correspondem a: I é de 5 a 15; II e III juntos são de 70 a 90% em peso, em que III está acima de 10% em peso; IV está abaixo de 10% em peso e SPS é menor do que 10% em peso, respectivamente, em relação ao peso da
25 composição de copolímero em bloco total, em que os respectivos componentes adicionam até 100%.

2. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui um peso molecular médio ponderado na faixa de 450.000 a

600.000, enquanto o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 28 a 32% em peso.

3. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 2, caracterizada pelo fato de que compreende: (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 275.000, e em que (II), (III) e (IV) possuem um peso molecular aparente máximo de duas vezes, três vezes, respectivamente mais do que três vezes de dito valor de peso molecular aparente máximo de (A-B).

4. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o hidrocarboneto monovinil aromático é estireno puro e o dieno conjugado é butadieno, isopreno ou misturas dos mesmos.

5. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que os blocos de poli(dieno conjugado) foram hidrogenados até um grau de pelo menos 80% e mais preferivelmente até um grau de pelo menos 95% da insaturação etilênica inicial.

6. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o teor de etileno dos blocos de poli(dieno conjugado) hidrogenados está na faixa de 50 a 65% em peso (com base nos blocos de poli(dieno conjugado)).

7. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os blocos poliméricos A possuem um peso molecular real na faixa de 30.000 a 70.000.

8. Processo para a fabricação da composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado como definidas nas

reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende a preparação de um copolímero em dibloco linear (I) tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 300.000 e copulação do copolímero em dibloco ativo com um agente de copulação de silano tetrafuncional e/ou trifuncional e onde dito agente de copulação é usado em uma relação equivalente de Si:Li (representando o terminal ativo no copolímero em bloco inicial a ser copulado) na faixa de 2:1 a 1:1.

9. Processo de acordo com a reivindicação de 9 a 10, caracterizado pelo fato de que o agente de copulação aplicado é tri(metóxi)silano de metila.

10. Artigos e géis conformados, caracterizados pelo fato de serem derivados das composições de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado como definidas nas reivindicações de 1 a 8, misturados com óleos diluentes, poli(olefinas), resinas de poli(monovinil aromático), solventes de hidrocarboneto, ou misturas dos mesmos.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO COPULADO DE PESO MOLECULAR ELEVADO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGOS E GÉIS CONFORMADOS”

5 Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado compreendendo (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 200.000 a 300.000, (b) um copolímero em bloco com duas ramificações linear (II), representado pela fórmula geral (A-B)₂X, (c) um
10 copolímero em bloco com três ramificações (III) representado pela fórmula (A-B)₃X, (d) um copolímero em bloco mais do que três ramificações (IV), representado pela fórmula (A-B)_{n>3}X, (e) estruturas poliméricas laterais (SPS) tendo um peso molecular aparente máximo abaixo do copolímero em dibloco linear (I), em que A representa um bloco de predominantemente
15 poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e em que o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 20 a 35% em peso; em que B representa um bloco de predominantemente poli(dieno conjugado); em que X é o resíduo de um agente de copulação trifuncional e/ou tetrafuncional; em que a composição de copolímero em bloco possui um peso
20 molecular médio ponderado M_w na faixa de 450.000 a 800.000, e em que as quantidades relativas de copolímeros em bloco correspondem a: I é de 5 a 15; II e III juntos são de 70 a 90% em peso, em que III está acima de 10% em peso; IV está abaixo de 10% em peso e SPS é menor do que 10% em peso, respectivamente, em relação ao peso da composição de copolímero em bloco
25 total, em que os respectivos componentes adicionam até 100%.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 230.000 a 275.000,

(b) um copolímero em bloco de duas ramificações linear (II), representado pela fórmula geral $(A-B)_2X$,

10 (c) um copolímero em bloco de três ramificações (III) representado pela fórmula $(A-B)_3X$,

(d) um copolímero em bloco de mais do que três ramificações (IV), representado pela fórmula $(A-B)_{n>3}X$,

(e) estruturas poliméricas laterais (SPS) tendo um peso molecular aparente máximo abaixo do copolímero em dibloco linear (I),
15 em que A representa um bloco de predominantemente poli(hidrocarboneto monovinil aromático) e em que o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 20 a 35% em peso; em que B representa um bloco de predominantemente poli(dieno conjugado); em que X é o resíduo de um agente de copulação trifuncional e/ou tetrafuncional; em que a composição de
20 copolímero em bloco possui um peso molecular médio ponderado M_w na faixa de 450.000 a 800.000, e em que as quantidades relativas de copolímeros em bloco correspondem a: I é de 5 a 15; II e III juntos são de 70 a 90% em peso, em que III está acima de 10% em peso; IV está abaixo de 10% em peso e SPS é menor do que 10% em peso, respectivamente, em relação ao peso da
25 composição de copolímero em bloco total, em que os respectivos componentes adicionam até 100%.

2. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui um peso molecular médio ponderado na faixa de 450.000 a

600.000, enquanto o teor de poli(hidrocarboneto monovinil aromático) está na faixa de 28 a 32% em peso.

3. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 2, caracterizada pelo fato de que compreende: (a) um copolímero em dibloco linear (I) representado pela fórmula geral (A-B), tendo um peso molecular aparente máximo de 230.000 a 275.000, e em que (II), (III) e (IV) possuem um peso molecular aparente máximo de duas vezes, três vezes, respectivamente mais do que três vezes de dito valor de peso molecular aparente máximo de (A-B).

4. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o hidrocarboneto monovinil aromático é estireno puro e o dieno conjugado é butadieno, isopreno ou misturas dos mesmos.

5. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que os blocos de poli(dieno conjugado) foram hidrogenados até um grau de pelo menos 80% e mais preferivelmente até um grau de pelo menos 95% da insaturação etilênica inicial.

6. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o teor de etileno dos blocos de poli(dieno conjugado) hidrogenados está na faixa de 50 a 65% em peso (com base nos blocos de poli(dieno conjugado)).

7. Composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os blocos poliméricos A possuem um peso molecular real na faixa de 30.000 a 70.000.

8. Processo para a fabricação da composição de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado como definidas nas

reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende a preparação de um copolímero em dibloco linear (I) tendo um peso molecular aparente máximo de 230.000 a 275.000 e copulação do copolímero em dibloco ativo com um agente de copulação de silano tetrafuncional e/ou trifuncional e onde dito agente de copulação é usado em uma relação equivalente de Si:Li (representando o terminal ativo no copolímero em bloco inicial a ser copulado) na faixa de 2:1 a 1:1.

9. Processo de acordo com a reivindicação de 9 a 10, caracterizado pelo fato de que o agente de copulação aplicado é tri(metóxi)silano de metila.

10. Artigos e géis conformados, caracterizados pelo fato de serem derivados das composições de copolímero em bloco copulado de peso molecular elevado como definidas nas reivindicações de 1 a 8, misturados com óleos diluentes, poli(olefinas), resinas de poli(monovinil aromático), solventes de hidrocarboneto, ou misturas dos mesmos.