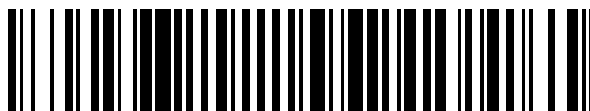


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 843**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)
C09D 153/02 (2006.01)
C09J 129/14 (2006.01)
C09D 159/00 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2008 E 08864216 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2223965**

54 Título: **Composición polimérica termoplástica y artículo conformado compuestos por la misma**

30 Prioridad:

20.12.2007 JP 2007329350

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

09.05.2013

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, SAKAZU
KURASHIKI-SHI OKAYAMA 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**MORIGUCHI, NOBUHIRO;
TORIGOE, SHINICHI y
TOKUCHI, KAZUKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 843 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica termoplástica y artículo conformado compuestos por la misma.

5 **Campo Técnico**

La presente invención se refiere a una composición polimérica termoplástica excelente en flexibilidad, propiedades mecánicas, y formabilidad, y también excelente en adherencia a cerámicas, metales, y polímeros polares. Esta se refiere, en particular, a una composición polimérica termoplástica, que comprende un elastómero termoplástico
 10 basado en estireno (A) y un polivinil acetal (B), en la que el elastómero termoplástico (A) es un copolímero de bloques, que tiene un bloque polimérico de un compuesto vinil aromático y un bloque polimérico de un compuesto de dieno conjugado, o un producto de la hidrogenación del mismo, y en la que el contenido de polivinil acetal (B) es de 0,1 a 100 partes en masa, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Esta también se refiere a un artículo conformado y a un adhesivo de la misma.

15 **Antecedentes de la técnica anterior**

Para aplicaciones de fijación de vidrio, prevención de rotura de vidrio, estanqueidad, y similares, se usa un artículo conformado de un material elástico o de caucho, denominado moldura o junta de ventana, para un marco de
 20 ventana o similares, de un automóvil o de un edificio, que se adhiere a un vidrio para su integración. Aunque, el policloruro de vinilo flexible se ha usado principalmente de manera convencional, en años recientes se fomenta que el material se convierta en elastómeros termoplásticos, desde las perspectivas de cuestiones medioambientales, reciclado, reducción de peso, y similares. Entre todas, puesto que las composiciones que contienen un elastómero termoplástico basado en estireno son excelentes en el equilibrio de flexibilidad y propiedades mecánicas, estas se
 25 proponen como uno de los materiales preferidos para esta aplicación (por ejemplo, véase Documentos de patentes 1 a 4). Dicho elastómero termoplástico basado en estireno de la presente invención, es un copolímero de bloques, que tiene un bloque de polímero basado en estireno y un bloque de polímero basado en dieno, o un producto de la hidrogenación del mismo.

30 Sin embargo, puesto que una composición elastomérica termoplástica basada en estireno y una composición elastomérica termoplástica basada en olefina y demás, son materiales de baja polaridad, poseen una mala adherencia a materiales cerámicos, como vidrio, y a metales, y son difíciles de adherir por fusión. Por tanto, con el fin de producir una composición elastomérica termoplástica basada en estireno o una composición elastomérica termoplástica basada en olefina que se adhiera a una cerámica o a un metal, se requiere aplicar previamente un
 35 adhesivo o tratamiento a la superficie de la cerámica o del metal.

Por ejemplo, aunque las composiciones elastoméricas termoplásticas basadas en estireno se describen convencionalmente como adecuadas para el moldeo de vidrio automotriz, no obstante se aplica previamente un adhesivo de poliolefina clorada a una placa de vidrio, para obtener adherencia al vidrio (véase Documentos de
 40 patentes 1 y 2). También se conoce un método en el que se disuelve una poliolefina modificada injertada con anhídrido maléico en un disolvente orgánico y se usa como un adhesivo, cuya aplicación sirve para adherir una composición elastomérica termoplástica basada en estireno a un vidrio (véase Documento de patente 3). Asimismo, se conoce un método en el que se usa un elastómero termoplástico basado en estireno o basado en olefina, que contiene una resina basada en poliolefina que contiene un grupo carboxilo o un anhídrido de la misma, para adherir
 45 una superficie de placa de vidrio tratada previamente con un agente de acoplamiento de silano (véase Documento de patente 4). Además, se describe un método en el que se trata previamente una superficie de vidrio con un agente de organosilano y una poliolefina clorada, para que se adhiera a una resina termoplástica (véase Documento de patente 5).

50 (Documento de patente 1) JP 2006-291019A
 (Documento de patente 2) JP 2006-206715A
 (Documento de patente 3) JP 2004-195717A
 (Documento de patente 4) JP 63-25005A
 (Documento de patente 5) JP 6-23910A

55 **Compendio de la invención**

Problemas a resolver por la invención

60 Sin embargo, los métodos para aplicar un adhesivo sobre una superficie de placa de vidrio o sobre una superficie de composición elastomérica termoplástica, o los métodos para tratar previamente una superficie de placa de vidrio, como se describe en los Documentos de patente 1 a 5 tienen los problemas, no sólo de complicar el procedimiento, sino también de disminuir la productividad y de aumentar los costes de fabricación. También cabía la posibilidad de que el adhesivo contaminase una cara sin adherir del vidrio. Además, solían haber casos también de incapacidad
 65 para obtener suficiente fuerza de adhesión, incluso cuando se aplicaba un adhesivo o un tratamiento previo a una

superficie de vidrio. Por consiguiente, se requiere una composición elastomérica termoplástica con mejorada adherencia a cerámicas, como vidrio, y a metales.

En vista de los problemas anteriores, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición elastomérica termoplástica que tenga buena flexibilidad como composición elastomérica termoplástica, que sea excelente en cuanto a propiedades mecánicas y formabilidad, y que en sí tenga, excelente adherencia a cerámicas, metales, y polímeros polares. Es también un objeto de la presente invención, proporcionar un artículo conformado en el que se use dicha composición elastomérica termoplástica, y en particular, proporcionar un artículo conformado que se adhiera a cerámicas, metales, y polímeros polares. Asimismo, es un objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo en el que se use dicha composición elastomérica termoplástica.

Medios para resolver los problemas

Los problemas se resuelven proporcionando una composición polimérica termoplástica, que comprende un elastómero termoplástico basado en estireno (A) y un polivinil acetal (B), donde el elastómero termoplástico (A) es un copolímero de bloques, que tiene un bloque polimérico de un compuesto vinil aromático y un bloque polimérico de un compuesto de dieno conjugado, o un producto de la hidrogenación del mismo. El contenido de polivinil acetal (B) es de 0,1 a 100 partes en masa, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Se prefiere que las partículas del polivinil acetal (B) se dispersen en una matriz del elastómero termoplástico (A), y se prefiere aún más, que el polivinil acetal (B) tenga un diámetro medio de partículas de 5 μm o menor. También, se prefiere que la dureza JIS-A, según la norma JIS K6253, sea de 93 o menor.

Se prefiere que el polivinil acetal (B) se obtenga mediante la acetilización de alcohol polivinílico que tenga un grado medio de polimerización de 100 a 4.000. También, se prefiere que el grado de acetilización del polivinil acetal (B) sea de 55 a 88% en moles. Además, también se prefiere que el polivinil acetal (B) sea polivinil butiral.

En una realización preferida, el elastómero termoplástico (A) es un elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar. En otra realización preferida, el elastómero termoplástico (A) es un elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar. En una realización particularmente preferida, el elastómero termoplástico (A) comprende, tanto un elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar, como un elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar, y una relación en peso (A2/A1) del mismo de 0,1/100 a 100/0,1.

Una realización de la presente invención, es un artículo conformado que comprende la composición polimérica termoplástica. Una realización preferida es un artículo conformado, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a una cerámica o a un metal, y una realización particularmente preferida es un artículo conformado, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a un vidrio. En este momento, se prefiere particularmente que exista una capa continua del polivinil acetal (B) en una interfase entre la composición polimérica termoplástica y la cerámica o el metal. Otra realización preferida es un artículo conformado, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a un polímero polar, que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupo amida, grupo éster, grupo carbonato, grupo acetal, grupo éter, grupo sulfuro, grupo nitrilo, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupo carboxilo, grupo amino, y grupo ácido sulfónico. En este momento, se prefiere que el polímero polar sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliamida, poliéster, policarbonato, poliácetal, sulfuro de polifenileno, resina ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), alcohol polivinílico, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polivinil acetal, acetato de polivinilo, poli(met)acrilato, poliéter, policetona, ionómero, poliuretano, poliurea. Otra realización preferida es un adhesivo, que comprende la composición polimérica termoplástica.

Efectos de la invención

La composición polimérica termoplástica de la presente invención tiene buena flexibilidad como composición elastomérica termoplástica, es excelente en propiedades mecánicas y formabilidad, y en sí misma tiene excelente adherencia a cerámicas, metales, y polímeros polares. Por consiguiente, esta puede proporcionar no sólo simplificación del procedimiento para hacer que la composición polimérica termoplástica se adhiera a cerámicas, metales, y polímeros polares, y reducción de costes, sino que también proporciona artículos conformados con estructura y forma complejas. Es útil para una amplia gama de aplicaciones como artículo conformado o como una estructura adherida a cerámicas, metales, y polímeros polares, tales como, por ejemplo, molduras o juntas de ventanas usadas para marcos de ventanas de automóviles o edificios, agentes de estanqueidad o similares para artículos de vidrio, componentes automotrices, componentes o carcasas para electrodomésticos, aparatos electrónicos, y similares. Es útil también como adhesivo para adherir diversos materiales.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1, es una micrografía electrónica de la morfología observada de una lámina de composición elastomérica termoplástica del Ejemplo 1.

La Figura 2, es una micrografía electrónica de la morfología observada de una lámina de composición elastomérica termoplástica del Ejemplo 4.

La Figura 3, es una micrografía electrónica de la morfología observada de una lámina de composición elastomérica termoplástica del Ejemplo 5.

La Figura 4, es una micrografía electrónica de la morfología observada de una lámina de composición elastomérica termoplástica del Ejemplo 8.

La Figura 5, es una micrografía electrónica de barrido de la morfología observada de una interfase de adherencia a vidrio del Ejemplo 1.

La Figura 6, es una micrografía electrónica de barrido de la morfología observada de una interfase de adherencia a vidrio del Ejemplo 4.

La Figura 7, es una micrografía electrónica de barrido de la morfología observada de una interfase de adherencia a vidrio del Ejemplo 5.

La Figura 8, es una micrografía electrónica de barrido de la morfología observada de una interfase de adherencia a vidrio del Ejemplo 8.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Una composición polimérica termoplástica de la presente invención comprende un elastómero termoplástico (A) y un polivinil acetal (B), en donde el elastómero termoplástico (A) es un elastómero termoplástico basado en estireno, el cual es un copolímero de bloques, que tiene un bloque polimérico de un compuesto vinil aromático (en lo sucesivo, podrá citarse como "bloque de polímero vinil aromático") y un bloque polimérico de un compuesto de dieno conjugado (en lo sucesivo, podrá citarse como "bloque de polímero de dieno conjugado"), o se usa preferiblemente un producto de la hidrogenación del mismo.

Este compuesto vinil aromático que constituye el bloque de polímero vinil aromático en el copolímero de bloques, que tiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado, o un producto de la hidrogenación del mismo puede incluir, por ejemplo, compuestos vinil aromáticos, tales como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, o-, m-, p-metilestireno, t-butilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, 1,3-vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, y acenaftileno. El bloque de polímero vinil aromático puede contener unidades estructurales sólo derivadas de uno de los compuestos vinil aromáticos y también puede contener unidades estructurales derivadas de dos o más tipos. Entre todos ellos, se prefiere el bloque de polímero vinil aromático para contener principalmente unidades estructurales derivadas de estireno. En este momento, las unidades estructurales derivadas de estireno son de 80% en peso o mayor, en base al peso del bloque de polímero vinil aromático, y más preferiblemente de 90% en peso.

El bloque de polímero vinil aromático también puede tener una pequeña cantidad de unidades estructurales derivadas de otro monómero copolimerizable junto con unidades estructurales derivadas de un compuesto vinil aromático. En este momento, la proporción de unidades estructurales derivadas de este otro monómero copolimerizable es preferiblemente de 20% en peso o menor, en base al peso del bloque de polímero vinil aromático, y más preferiblemente de 10% en peso o menor. Este otro monómero copolimerizable puede incluir, por ejemplo, un monómero capaz de una polimerización iónica, tal como, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno, y metil vinil éter.

El compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero de dieno conjugado en el copolímero de bloques o un producto de la hidrogenación del mismo puede incluir, isopreno, butadieno, hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1,3-pentadieno. El bloque de polímero de dieno conjugado puede contener unidades estructurales sólo derivadas de uno de estos compuestos de dieno conjugado y también puede contener unidades estructurales derivadas de dos o más tipos. Entre todos ellos, se prefiere que el bloque de polímero de dieno conjugado contenga principalmente unidades derivadas de uno, o tanto de isopreno como de butadieno. En este momento, las unidades estructurales derivadas de isopreno o de butadieno son preferiblemente de 80% en peso o más, en base al peso del bloque de polímero de dieno conjugado, y más preferiblemente de 90% en peso.

El modo de enlace del compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero de dieno conjugado no se limita particularmente. Por ejemplo, un caso de butadieno puede emplear un enlace 1,2- y/o un enlace 1,4- y un caso de isopreno puede emplear un enlace 1,2-, enlace 3,4- y/o un enlace 1,4- respectivamente. Entre ellos, en un caso de bloque de polímero de dieno conjugado de butadieno, un caso de isopreno, o un caso, tanto de isopreno como de butadieno, una suma total de enlaces 1,2- y enlaces 3,4- es preferiblemente de 1 a 95% en moles en el bloque de polímero de dieno conjugado.

En un caso donde el bloque de polímero de dieno conjugado tiene unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de compuestos de dienos conjugados, el modo de enlace de los mismos puede ser aleatorio, impedido, bloqueado parcialmente, o una combinación de dos o más tipos de los mismos.

El bloque de polímero de dieno conjugado también puede tener una pequeña cantidad de unidades estructurales derivadas de otro monómero copolimerizable junto con unidades estructurales derivadas del compuesto de dieno conjugado. En este momento, la proporción de unidades estructurales derivadas de este otro monómero copolimerizable es preferiblemente de 20% en peso o menor, en base al peso del bloque de polímero vinil aromático, y más preferiblemente de 10% en peso o menor. Este otro monómero copolimerizable puede incluir, por ejemplo, compuestos vinil aromáticos, tales como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, o-, m-, p-metilestireno, t-butilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, 1,3-vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, y acenaftileno, y un monómero capaz de una polimerización iónica, tal como, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno, y metil vinil éter.

El modo de unión entre el bloque de polímero vinil aromático y el bloque de polímero de dieno conjugado en el copolímero de bloques o un producto de la hidrogenación del mismo no se limita particularmente, y puede ser cualquier modo de unión lineal, ramificado, radial, o una combinación de dos o más de los mismos, y es preferiblemente un modo de unión lineal. Ejemplos del elastómero termoplástico (A) que tiene un modo de unión lineal puede incluir, cuando A representa un bloque de polímero vinil aromático y B representa un bloque de polímero de dieno conjugado, el copolímero dibloque expresado como A-B, el copolímero tribloque expresado como A-B-A, o B-A-B, el copolímero tetrabloque expresado como A-B-A-B, o B-A-B-A, o copolímero polibloque en el que 5 o más de A y B se unen linealmente. Entre ellos, se prefiere que el elastómero termoplástico (A) sea un copolímero tribloque expresado como A-B-A desde el punto de vista de los aspectos de elasticidad, propiedades mecánicas y propiedades de manejo.

El copolímero de bloques o un producto de la hidrogenación del mismo, tiene preferiblemente una parte o todos los enlaces dobles insaturados en el bloque de polímero de dieno conjugado del mismo, que han sido hidrogenados (en lo sucesivo, podrá citarse como "hidrogenado") para mejor resistencia al calor y mejor resistencia a la intemperie. En ese momento, el bloque de polímero de dieno conjugado tiene preferiblemente una relación de hidrogenación de 50% en peso o mayor, más preferiblemente de 60% en peso o mayor, y aún más preferiblemente de 70% en peso o mayor.

Además, el copolímero de bloques o el producto de la hidrogenación del mismo contiene preferiblemente de 5 a 75% en peso de unidades estructurales derivadas del compuesto vinil aromático, en base al peso total del mismo antes de la hidrogenación desde el punto de vista de los aspectos de elasticidad, propiedades mecánicas y similares, y más preferiblemente de 5 a 45% en peso.

Asimismo, aunque el copolímero de bloques o el producto de la hidrogenación del mismo no se limita particularmente en cuanto a los pesos moleculares del bloque de polímero vinil aromático y del bloque de polímero de dieno conjugado, se prefiere que, antes de la hidrogenación, el bloque de polímero vinil aromático tenga un peso molecular medio numérico dentro del intervalo de 500 a 100.000, y el bloque de polímero de dieno conjugado tenga un peso molecular medio numérico dentro del intervalo de 2.500 a 400.000. Además, el copolímero de bloques o un producto de la hidrogenación del mismo antes de la hidrogenación tienen preferiblemente un peso molecular medio numérico en total dentro de un intervalo de 3.000 a 500.000 desde el punto de vista de propiedades mecánicas, trabajabilidad de conformación, y similares. Se debe de resaltar, que un peso molecular medio numérico en la presente invención significa un valor obtenido mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) según una curva de calibración estándar de poliestireno.

El método de producción del copolímero de bloques o de un producto de la hidrogenación del mismo no se limita particularmente, y se puede producir mediante cualquier método convencional conocido, y se puede producir mediante cualquiera de los métodos de polimerización iónica, como por ejemplo, polimerización aniónica y polimerización catiónica, métodos de polimerización con catalizador de sitio único, métodos de polimerización por radicales libres, y similares. En un caso de un método de polimerización aniónica, por ejemplo, el compuesto vinil aromático y el compuesto de dieno conjugado se pueden polimerizar de manera secuencial en un disolvente orgánico inerte, como n-hexano y ciclohexano, usando un compuesto de litio alcalino y similares, como un iniciador de la polimerización para producir un copolímero de bloques que tenga una estructura molecular y un peso molecular deseados, seguido de la adición de un compuesto de hidrógeno activo, como alcoholes, ácidos carboxílicos, y agua, para detener la polimerización para producción. Este copolímero de bloques así producido, se puede hidrogenar en presencia de un catalizador de hidrogenación en un disolvente orgánico inerte, preferiblemente, según un método conocido para obtener un copolímero de bloques termoplástico hidrogenado.

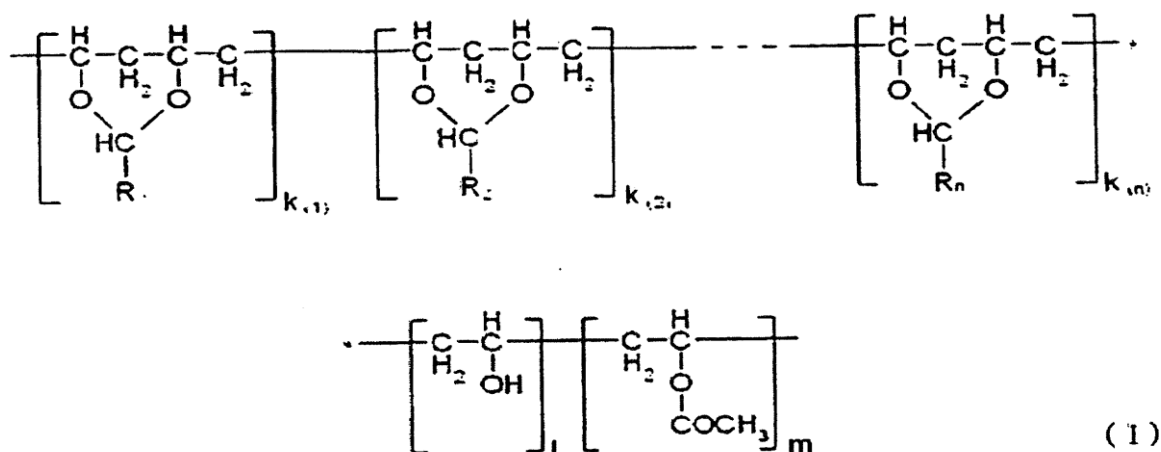
Como el elastómero termoplástico basado en estireno, también se usa preferiblemente, un copolímero de bloques que tenga un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de isobutileno (en lo sucesivo, podrá citarse como "bloque de polímero isobutileno"). Este copolímero de bloques, es fácil de producir industrialmente y se emplea preferiblemente una polimerización catiónica.

El copolímero de bloques tiene preferiblemente 50% en moles o más de sus unidades estructurales derivadas de isobutileno, en base al total de unidades estructurales que constituyen el copolímero de bloques, visto desde la perspectiva de durabilidad y de propiedades mecánicas en un artículo conformado, y tiene preferiblemente de forma particular, unidades estructurales derivadas de isobutileno dentro de un intervalo de 50 a 90% en moles y también unidades estructurales derivadas de un compuesto vinil aromático dentro de un intervalo de 50 a 10% en moles. El bloque de polímero de isobutileno también puede contener, unidades estructurales derivadas de un monómero capaz de polimerización catiónica diferente al isobutileno, siempre que sea en una pequeña cantidad. En este momento, la proporción de unidades estructurales derivadas de este otro monómero es preferiblemente de 20% en peso o menor, en base al bloque de polímero de isobutileno, y más preferiblemente de 10% en peso o menor. Ejemplos de monómero polimerizable catiónicamente diferente a isobutileno pueden incluir monómeros basados en estireno, vinil éteres, tales como metil vinil éter, étil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, y 2-metoxietil vinil éter; olefinas, tales como etileno, propileno, 3-metil-1-buteno, y 4-metil-1-penteno; indeno; acenaftileno; y N-vinilcarbazol. El bloque de polímero de isobutileno tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 2.500 a 400.000, y el bloque de polímero vinil aromático tiene preferiblemente el mismo peso molecular medio numérico que el del copolímero de bloques o un producto de la hidrogenación del mismo, que tiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado.

Asimismo, un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero vinil aromático, un bloque de polímero de dieno conjugado, y un bloque de polímero de (met)acrilato (en lo sucesivo, podrá citarse como "bloque de polímero (met)acrilato") también se usa preferiblemente como dicho elastómero termoplástico basado en estireno.

Dicho monómero de (met)acrilato que constituye el bloque de polímero (met)acrilato en este copolímero de bloques puede incluir, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de trifluorometilo, acrilato de ter-butilo, y similares, prefiriéndose en particular, el metacrilato de metilo. El bloque de polímero (met)acrilato puede contener unidades estructurales sólo derivadas de uno de los monómeros de (met)acrilato o también puede contener unidades estructurales derivadas de dos o más tipos. Entre estos, el bloque de polímero de (met)acrilato es preferido para contener principalmente unidades estructurales derivadas de un monómero de (met)acrilato. En este momento, las unidades estructurales derivadas de un monómero de (met)acrilato son preferiblemente de 80% en peso o mayor, en base al peso del bloque de polímero (met)acrilato, y más preferiblemente de 90% en peso. El bloque de polímero (met)acrilato tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 1.000 a 250.000, y el bloque de polímero vinil aromático y el bloque de polímero de dieno conjugado tienen preferiblemente los mismos pesos moleculares medios numéricos que los del copolímero de bloques o del producto de la hidrogenación del mismo, que tiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado.

El polivinil acetal (B) es normalmente una resina que tiene una unidad repetida que se muestra en la Fórmula (I), a continuación:



En la anterior Fórmula (I), n es el tipo (número natural) de aldehído usado para la acetalización, R₁, R₂, ..., y R_n son un residuo alcalino o un átomo de hidrógeno de aldehído usado para la reacción de acetalización, k₍₁₎, k₍₂₎, ..., k_(n) son respectivamente proporciones (relación en moles) de unidades de acetal que contienen los residuos de aldehído R₁, R₂, ..., y R_n, l es una proporción (relación en moles) de unidades de alcohol vinílico, y m es una proporción (relación en moles) de unidades de acetato de vinilo. Se debe de resaltar que k₍₁₎ + k₍₂₎ + ... + k_(n) + l + m = 1, y que cualquiera de k₍₁₎, k₍₂₎, ..., k_(n), l y m puede ser 0. Cada unidad repetida, no está limitada particularmente por una secuencia de disposición de las mismas, y se pueden disponer de forma aleatoria, se pueden disponer en bloques, y se pueden disponer para impedir.

El polivinil acetal (B) usado en la presente invención se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar alcohol polivinílico y aldehído.

El alcohol polivinílico usado para la producción de polivinil acetal (B) tiene normalmente un grado medio de polimerización de 100 a 4.000, preferiblemente de 100 a 3.000, y más preferiblemente de 100 a 2.000. Cuando el alcohol polivinílico tiene un grado medio de polimerización inferior a 100, la producción de polivinil acetal (B) tiende a hacerse difícil y las propiedades de manejo tienden a hacerse peores. Por otra parte, cuando el alcohol polivinílico tiene un grado medio de polimerización que excede a 4.000, la viscosidad de la masa fundida cuando se amasa en fundido tiende a hacerse mayor y la producción de una composición polimérica termoplástica de la presente invención tiende a hacerse difícil. En la presente memoria, el grado medio de polimerización del alcohol polivinílico puede medirse en conformidad con la norma JIS K 6726. Específicamente, se puede obtener a partir de una viscosidad limitada del alcohol polivinílico que se mide en agua a 30°C tras saponificación repetida y purificación.

El método para producir alcohol polivinílico no se limita particularmente, y es posible usar un producto de, por ejemplo, saponificar el acetato de polivinilo o similares, con disolución de amoníaco acuosa alcalina, ácida o similares. Aunque, el alcohol polivinílico también se puede saponificar completamente, también puede ser alcohol polivinílico saponificado parcialmente que está saponificado parcialmente. Se prefiere usar los que tienen un grado de saponificación de 80% en moles o mayor.

También es posible usar, como el alcohol polivinílico, un copolímero de alcohol vinílico y un monómero copolimerizable con alcohol vinílico, tales como un copolímero de etileno y alcohol vinílico o un copolímero de etileno y alcohol vinílico saponificado parcialmente. Además, es posible usar alcohol polivinílico modificado, en el que se introduce parcialmente ácido carboxílico o similares. Estos alcoholes polivinílicos se pueden usar individualmente en un sólo tipo y también se pueden usar dos o más tipos en combinación.

El aldehído usado para la producción de polivinil acetal (B) no se limita particularmente. Puede incluir, por ejemplo, formaldehído (incluyendo paraformaldehído) acetaldehído (incluyendo paraacetaldehído), propionaldehído, butiraldehído, n-octil aldehído, amil aldehído, hexil aldehído, heptil aldehído, 2-etilhexil aldehído, ciclohexil aldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, m-hidroxibenzaldehído, fenilacetaldehído, y β-fenilpropionaldehído. Estos aldehídos se pueden usar individualmente en un solo tipo y también se pueden usar dos o más tipos en combinación. Entre estos aldehídos, se usa preferiblemente el butiraldehído desde la perspectiva de facilidad de producción.

A este polivinil acetal (B) se le llama particularmente polivinil butiral, que se obtiene al acetalizar el alcohol polivinílico usando butiraldehído. En la presente invención, el polivinil butiral que tiene una proporción (véase expresión a continuación) de unidades de butiral que excede a 0,9 es preferido entre las unidades de acetal existentes en el polivinil acetal (B). Es decir, cuando $R_1 = C_3H_7$ (residuo de butiraldehído) en la fórmula estructural del polivinil acetal (B) expresada mediante la Fórmula (I), los que cumplen con $k_{(1)} / (k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}) > 0,9$.

El polivinil acetal (B) usado en la presente invención, tiene preferiblemente un grado de acetalización de 55 a 88% en moles. Este polivinil acetal (B) que tiene un grado de acetalización inferior a 55% en moles es caro en cuanto a costes de fabricación, no está disponible fácilmente, y tiene una mala trabajabilidad en masa fundida. Por otra parte, este polivinil acetal (B) que tiene un grado de acetalización que excede el 88% en moles es muy difícil de fabricar, y no es económico puesto que requiere un largo período de tiempo para la reacción de acetalización. El polivinil acetal (B) tiene más preferiblemente un grado de acetalización del 60% en moles o mayor, aún más preferiblemente del 70% en moles o mayor, y particularmente preferible del 75% en moles o mayor. Cuanto menor sea el grado de acetalización del polivinil acetal (B), mayor será la proporción de grupos hidroxilo en el polivinil acetal (B), lo cual es ventajoso para la adherencia a vidrio, al tiempo que disminuye en afinidad y compatibilidad con el elastómero termoplástico (A), el diámetro de partículas en dispersión del polivinil acetal (B) se hace mayor, y el espesor de la capa de polivinil acetal (B) existente en la interfase del vidrio se hace mayor en un artículo conformado adherido a vidrio. Como resultado de la gran influencia de disminuir la afinidad y la compatibilidad con el elastómero termoplástico (A), debido a una razón descrita a continuación, la elasticidad y las propiedades mecánicas de la composición polimérica termoplástica disminuyen y también se hace difícil obtener suficiente fuerza de adhesión a vidrio.

El grado de acetalización (% en moles) del polivinil acetal (B) se puede definir mediante la siguiente expresión:

$$\text{Grado de acetalización (\% en moles)} = \{ k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)} \} \times 2 / \{ \{ k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)} \} \times 2 + l + m \} \times 100$$

El grado de polimerización del polivinil acetal (B) se puede obtener según un método descrito en JIS K 6728 (1977). Es decir, una proporción en masa (l_0) de unidades de alcohol vinílico y una proporción en masa (m_0) de unidades de acetato de vinilo se obtienen por titración, y una proporción en masa (k_0) de unidades de vinil acetal se obtiene por $k_0 = 1 - l_0 - m_0$. A partir de esto, se calculan una proporción en moles l de unidades de alcohol vinílico ($l = (l_0 / 44,1) / (l_0 / 44,1) + m_0 / 86,1 + k_0 / Mw(\text{acetal})$) y una proporción en moles m de unidades de acetato de vinilo ($m = (m_0 / 86,1) / (l_0 / 44,1) + m_0 / 86,1 + k_0 / Mw(\text{acetal})$), y a partir de una expresión de cálculo de $k = 1 - l - m$, se obtiene una proporción en moles ($k = k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}$) de unidades de vinil acetal. En la presente memoria, el $Mw(\text{acetal})$ es

un peso molecular por unidad de vinil acetal, y en el caso de polivinil butiral, por ejemplo, es $M_w(\text{acetal}) = M_w(\text{butiral}) = 142,2$. Se puede obtener un grado de acetalización (% en moles) mediante $\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 / \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m\} \times 100$. También, se puede calcular un grado de acetalización del polivinil acetal (B) disolviendo el polivinil acetal (B) en un disolvente deuterado apropiado, tal como sulfóxido de dimetilo deuterado, y medir mediante RMN-1H y 13C.

El polivinil acetal (B) preferido contiene normalmente de 17 a 45% en moles ($0,17 \leq l \leq 0,45$) de unidades de alcohol vinílico, y contiene normalmente no menos de 0% en moles y no más de 5% en moles ($0 \leq m \leq 0,05$) de unidades de acetato de vinilo y, preferiblemente, no menos de 0% en moles y no más de 3% en moles ($0 \leq m \leq 0,03$).

La reacción (reacción de acetalización) de alcohol polivinílico y aldehído se puede llevar a cabo mediante cualquier método conocido. Por ejemplo, puede incluir un método en medio acuoso en el que, el alcohol polivinílico y el aldehído se acetanizan en una disolución acuosa en presencia de un catalizador ácido para precipitar partículas de resina y un método en disolvente en el que, el alcohol polivinílico se dispersa en un disolvente orgánico y se acetaniza con aldehído en presencia de un catalizador ácido, a continuación esta disolución de reacción se añade a agua o similares, lo cual es un mal disolvente con respecto al polivinil acetal (B), para precipitar el polivinil acetal (B).

El catalizador ácido no se limita particularmente y puede incluir, por ejemplo, ácidos orgánicos, tales como, ácido acético y ácido p-toluenosulfónico; ácidos inorgánicos, tales como, ácido nítrico, ácido sulfúrico, y ácido clorhídrico; gases, tales como, dióxido de carbono, que muestran acidez cuando se meten en una disolución acuosa, catalizadores ácidos sólidos, tales como un intercambiador de cationes y un óxido de metal.

La suspensión generada mediante un método en medio acuoso, un método en disolvente, o similares, muestra normalmente acidez debido al catalizador ácido. Un método para separar este catalizador ácido puede incluir un método de lavar repetidamente con agua para ajustar el pH normalmente a un intervalo de 5 a 9, preferiblemente de 6 a 9, y aún más preferiblemente de 6 a 8, un método de añadir un neutralizante a la suspensión para ajustar el pH normalmente a un intervalo de 5 a 9, preferiblemente de 6 a 9, y aún más preferiblemente de 6 a 8; y un método de añadir óxidos de alquileo. Un compuesto usado para separar este catalizador ácido puede incluir, por ejemplo, compuestos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, acetato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, y carbonato de potasio, amoníaco, y una disolución acuosa de amoníaco; los óxidos de alquileo pueden incluir óxido de etileno y óxido de propileno; y glicidil éteres, como etilenglicol diglicidil éter.

A continuación, se separan las sales generadas por la neutralización, los residuos de reacción de aldehído, y similares. El método de separación no se limita particularmente, y se usa normalmente un método de extracción de agua y lavado con agua de forma repetida. El polivinil acetal (B) en agua a partir de la cual se separan los residuos y similares, se seca según se necesite, y se procesa para obtener polvos, gránulos, o pelets, según se necesite. Cuando se procesa para obtener polvos, gránulos, o pelets, el polivinil acetal (B) de la presente invención se desgasifica preferiblemente a una presión reducida, por lo que se reducen los residuos de reacción de aldehído, la humedad, y similares.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención, contiene preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa de polivinil acetal (B), en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Cuando el polivinil acetal (B) es inferior a 0,1 partes en masa, es difícil obtener suficiente adherencia a vidrio. Es más preferible que sea de 1 parte en masa o mayor, y aún más preferiblemente que sea de 5 partes en masa o mayor. Por otra parte, cuando el polivinil acetal (B) es superior a 100 partes en masa, aunque se obtiene suficiente adherencia a vidrio, la composición polimérica termoplástica se endurece y se hace difícil obtener buena flexibilidad, elasticidad y propiedades mecánicas. Es más preferible que sea de 70 partes en masa o menor. Cuando el polivinil acetal (B) es demasiado en particular, el elastómero termoplástico (A) resulta que no forma una matriz y la flexibilidad, la elasticidad, y las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención, tiene una morfología en la que las partículas del polivinil acetal (B) se dispersan en la matriz del elastómero termoplástico (A). Puesto que el elastómero termoplástico (A) forma una matriz, se hace posible obtener buena flexibilidad, elasticidad, y propiedades mecánicas. En este momento, el polivinil acetal (B) se dispersa preferiblemente con un diámetro medio de partículas de 5 μm o menor, desde las perspectivas de obtener mejores propiedades mecánicas y de mejorar la adherencia a vidrio. El polivinil acetal (B) tiene más preferiblemente un diámetro medio de partículas de 3 μm o menor, y aún más preferiblemente de 1 μm o menor.

Aunque las razones detalladas no están claras, conforme la compatibilidad del elastómero termoplástico (A) y del polivinil acetal (B) se hace mejor, el diámetro de partículas dispersadas del polivinil acetal (B) se hace menor y la adherencia en la interfase entre las dos fases también se hace fuerte. Como resultado, se considera que llegan a ser difíciles de generar defectos y fracturas en la interfase debidas a la deformación y se mejoran las propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, alargamiento, y similares). Como se describe a continuación, puesto que existe una capa continua del polivinil acetal (B) en la interfase entre la composición polimérica termoplástica de la presente invención y una cerámica, o un metal, la fuerza de adhesión de la composición polimérica termoplástica y una

cerámica, o un metal, se estima que llegue a ser elevada. Sin embargo, incluso en ese caso, cuando la compatibilidad del elastómero termoplástico (A) y del polivinil acetal (B) disminuye, se generan fracturas (fracturas de material) dentro de la composición polimérica termoplástica o separación entre la capa continua y una porción central, de manera que la fuerza de adhesión de la composición polimérica termoplástica y una cerámica, y un metal, se considera que disminuye.

Desde estas perspectivas, es importante mejorar la compatibilidad del elastómero termoplástico (A) y del polivinil acetal (B). Por consiguiente, el elastómero termoplástico (A) es preferiblemente un elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar. En este caso, el grupo funcional polar puede estar dentro de la cadena de un bloque de polímero que constituye el elastómero termoplástico (A2), también puede estar en un extremo de la misma, y también puede estar presente en la cadena principal. El grupo funcional polar puede incluir grupos sustituyentes monovalentes, tales como grupo hidroxilo, grupo carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, grupo de ácido borónico, grupo epoxi, grupo amino, grupo aldehído, grupo amida, grupo amidina, grupo nitrilo, grupo tiol, grupo imino, y grupo ácido sulfónico; y grupos sustituyentes polivalentes, tales como grupo éster, grupo uretano, grupo amida, grupo éter, grupo carbonilo, grupo urea, grupo ácido carbónico, y grupo acetal. En un caso de un grupo sustituyente polivalente, también es posible formar la cadena polimérica usándolo como especie unida. Estos grupos funcionales polares pueden ser de un tipo o también de una pluralidad de tipos. Asimismo, el elastómero termoplástico (A2) también puede tener un solo bloque polimérico que contiene el grupo funcional polar o también puede tener una pluralidad de bloques poliméricos que contienen el grupo funcional polar.

Aunque no se limita particularmente, el elastómero termoplástico (A2) que tiene el grupo funcional polar dentro de la cadena puede incluir, por ejemplo, un producto de un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado, o un producto de la hidrogenación parcial del mismo, que se injerta mediante un monómero de ácido carboxílico insaturado por un método conocido, en un estado de disolución o en masa, y tiene ácido carboxílico o grupo anhídrido de ácido introducido en su cadena molecular. El monómero de ácido carboxílico insaturado usado en la presente memoria puede incluir, por ejemplo, anhídrido maléico o ácido maléico, o un medio compuesto de éster de los mismos, anhídrido itacónico y ácido itacónico, o medio compuesto de éster de los mismos, ácido crotonico, ácido isocrotonico, y anhídrido citracónico. Aparte de estos, el elastómero termoplástico (A2) que tiene el grupo funcional polar dentro de la cadena también puede incluir copolímeros de bloques modificados que tienen grupo epoxi, grupo hidroxilo, o ácido borónico introducidos en la misma.

Además, aunque no se limita particularmente, el elastómero termoplástico (A2) que tiene un grupo funcional polar en al menos uno de los extremos de la cadena molecular puede incluir, por ejemplo, un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado, que tiene grupo hidroxilo en un extremo o un producto de la hidrogenación del mismo. Este copolímero de bloques que tiene grupo hidroxilo en un extremo se puede crear mediante un método convencional conocido, y se puede producir, por ejemplo, formando una cadena molecular de los copolímeros de bloques mediante métodos de polimerización iónica, tales como polimerización aniónica y polimerización catiónica, métodos de polimerización con catalizador de sitio único, métodos de radicales vivientes, y similares, seguido de la adición de grupo hidroxilo a un extremo de la cadena molecular. Por ejemplo, en un caso de un método de polimerización aniónica, se polimerizan de manera secuencial un compuesto vinil aromático y un compuesto de dieno conjugado en un disolvente orgánico inerte, tal como n-hexano y ciclohexano, usando un compuesto de litio alcalino o similares, como un iniciador de polimerización, y cuando se alcanza la estructura molecular y el peso molecular deseados, éstos se añaden con un compuesto que tiene un esqueleto oxirano, como óxido de etileno, óxido de propileno, y óxido de estireno; un compuesto basado en lactona, como ϵ -caprolactona, β -propiolactona, y dimetilpropiolactona (pivalolactona); o similares, y después se añaden con un compuesto de hidrógeno activo, como alcoholes, ácidos carboxílicos y agua, para detener la polimerización, por lo que es posible producir un copolímero de bloques que tiene un grupo hidroxilo en un extremo. Un copolímero de bloques así obtenido, se puede hidrogenar según se necesite. En el caso de usar ditiopolibutadieno, que es un iniciador bifuncional, como iniciador de polimerización, por ejemplo, es posible producir un copolímero de bloques que tenga un grupo hidroxilo en ambos extremos. El copolímero de bloques que tiene un grupo hidroxilo en un extremo incluye, considerando un caso de una velocidad de reacción incompleta de una reacción para introducir grupo hidroxilo en un extremo, los que tienen un contenido medio de grupo hidroxilo terminal de 0,5 o mayor por molécula. El contenido medio de grupo hidroxilo terminal es más preferiblemente de 0,7 o mayor por molécula.

Otro elastómero termoplástico (A2) que tiene el grupo funcional polar en al menos un extremo de la cadena molecular, también puede incluir un copolímero de bloques modificado que tenga ácido carboxílico, anhídrido ácido, grupo epoxi, o ácido borónico introducido en un extremo de la misma. Entre ellos, se puede producir un copolímero de bloques que tenga ácido carboxílico en un extremo, por ejemplo, produciendo un copolímero de bloques mediante el método conocido anterior, según un método de polimerización aniónica, seguido de la adición de dióxido de carbono y añadiendo posteriormente un compuesto de hidrógeno activo para detener la polimerización. En el caso de tener un grupo funcional polar en un extremo, el grupo funcional polar tiene preferiblemente un contenido medio de 0,5 o mayor por molécula del polímero de bloque, y más preferiblemente de 0,7 o mayor por molécula.

Adicionalmente, aunque no se limita particularmente, el elastómero termoplástico (A2) que tiene un bloque de polímero injertado que contiene un grupo funcional polar puede incluir, por ejemplo, copolímeros de injerto que

tienen un bloque de polímeros policondensados, tales como los basados en poliéster, los basados en poliamida, los basados en poliuretano, los basados en policarbonato, los basados en poliurea, y los basados en poliacetal; un bloque de polímero polimerizado por adición, tal como un bloque de polímero basado en vinilo, tal como alcohol polivinílico, los basados en polivinil acetal, copolímeros de alcohol vinílico y etileno, copolímeros de alcohol vinílico y propileno, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo y etileno, copolímeros de alcohol vinílico y propileno, polihidroxiestireno, poliestireno sulfonado, y polivinilpiridina; tal como un bloque de polímero acrílico, como polimetil (met)acrilato, polietil (met)acrilato, polipropil (met)acrilato, poliisopropil (met)acrilato, poli-n-butil (met)acrilato, poli-sec-butil (met)acrilato, poli-ter-butil (met)acrilato, polipentil (met)acrilato, polihexil (met)acrilato, polioctil (met)acrilato, poli-2-etilhexil (met)acrilato, polidodecil (met)acrilato, polimiristil (met)acrilato, polipalmitil (met)acrilato, poliestearil (met)acrilato, polibehenil (met)acrilato, policiclohexil (met)acrilato, polifenil (met)acrilato, polihidroximetil (met)acrilato, polihidroxietil (met)acrilato, polihidroxietoxietil (met)acrilato, y ácido poli(met)acrílico, y un copolímero de dos o más tipos de monómeros acrílicos; como policetona y óxido de polietileno; injertados en la cadena del elastómero termoplástico (A2).

Además, aunque no se limita particularmente, el elastómero termoplástico (A2) presente en la cadena principal de un bloque de polímero que contiene un grupo funcional polar puede incluir un copolímero de bloques, que contiene un bloque de polímeros policondensados, tales como los basados en poliéster, los basados en poliamida, los basados en poliuretano, los basados en policarbonato, los basados en poliurea, y los basados en poliacetal; un bloque de polímero polimerizado por adición, tal como un bloque de polímero basado en vinilo, tal como alcohol polivinílico, los basados en polivinil acetal, copolímeros de alcohol vinílico y etileno, copolímeros de alcohol vinílico y propileno, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo y etileno, copolímeros de alcohol vinílico y propileno, polihidroxiestireno, poliestireno sulfonado, y polivinilpiridina; tal como un bloque de polímero acrílico, como polimetil (met)acrilato, polietil (met)acrilato, polipropil (met)acrilato, poliisopropil (met)acrilato, poli-n-butil (met)acrilato, poli-sec-butil (met)acrilato, poli-ter-butil (met)acrilato, polipentil (met)acrilato, polihexil (met)acrilato, polioctil (met)acrilato, poli-2-etilhexil (met)acrilato, polidodecil (met)acrilato, polimiristil (met)acrilato, polipalmitil (met)acrilato, poliestearil (met)acrilato, polibehenil (met)acrilato, policiclohexil (met)acrilato, polifenil (met)acrilato, polihidroximetil (met)acrilato, polihidroxietil (met)acrilato, polihidroxietoxietil (met)acrilato, y ácido poli(met)acrílico, y un copolímero de dos o más tipos de monómeros acrílicos en la cadena principal.

Entre ellos, desde la perspectiva de la compatibilidad con el polivinil acetal (B), se prefiere usar un copolímero de bloques que contenga un bloque basado en poliuretano como el elastómero termoplástico (A2). En la presente memoria, el copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano, es un copolímero de bloques que tiene un bloque basado en poliuretano, además del bloque de polímero vinil aromático y el bloque de polímero de dieno conjugado. En la presente memoria, partiendo de aspectos como mejores propiedades mecánicas y de adherencia de la composición polimérica termoplástica, se prefiere un peso molecular medio numérico de la misma en el intervalo de 500 a 500.000, y más preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 200.000.

Aunque, el copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano puede ser un copolímero de bloques que tiene un bloque polimerizado por adición y un bloque basado en poliuretano, o también puede ser un copolímero de bloques en el que los bloques polimerizados por adición y los bloques basados en poliuretano se unen en tres, cuatro o más en total, éste es preferiblemente un copolímero de bloques que tiene un bloque polimerizado por adición y un bloque basado en poliuretano, desde el punto de vista de aspectos como propiedades mecánicas, adherencia, y formabilidad de una composición termoplástica obtenida a partir de los mismos. En esta memoria el elastómero termoplástico (A2) de la presente invención, contiene un bloque de polímero vinil aromático y un bloque de polímero de dieno conjugado en un bloque polimerizado por adición.

Aunque no se limita particularmente, el copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano se puede obtener mediante, por ejemplo, la reacción de un elastómero de poliuretano termoplástico, y un copolímero de bloques polimerizado por adición y/o un producto de la hidrogenación del mismo (en lo sucesivo, podrá citarse como "copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado"), mediante amasado en estado fundido. El copolímero de bloques polimerizado por adición tiene un bloque de polímero vinil aromático y el bloque de polímero de dieno conjugado, y también tiene un grupo funcional, preferiblemente un grupo hidroxilo, al final. A partir de un producto de reacción así obtenido, se extrae y se recupera un pretendido copolímero de bloques mediante un método conocido. Como copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado, se usa preferiblemente el copolímero de bloques termoplástico descrito antes, que tiene grupo hidroxilo en al menos un extremo. El elastómero de poliuretano termoplástico y el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado, se pueden amasar en estado fundido usando un conocido dispositivo de mezclamiento en estado fundido, como una extrusora de un sólo husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora, y un mezclador de Banbury. Las condiciones de amasado en estado fundido, se pueden seleccionar dependiendo del tipo de elastómero de poliuretano termoplástico y el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado usados, del tipo de dispositivo, y similares, y se puede llevar a cabo generalmente a una temperatura de 180°C a 250°C durante aproximadamente 1 a 15 minutos.

Además, el copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano también puede obtenerse, aparte del método anterior, a través de la extracción y recuperación de un pretendido copolímero de bloques mediante un método conocido, a partir de un producto de reacción obtenido, al inicio de la reacción o durante la reacción cuando

se produce un elastómero de poliuretano termoplástico, haciendo reaccionar diol polimérico, diisocianato orgánico, y un extensor de cadena en una extrusora o similares, por ejemplo, añadiendo el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado, a un sistema de reacción de los mismos para la reacción.

El copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado, que se usa para la producción de un copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano, contiene frecuentemente un copolímero de bloques polimerizado por adición sin un grupo funcional en un extremo y/o un producto de la hidrogenación del mismo (en lo sucesivo, podrá citarse como "copolímero de bloques polimerizado adicional con extremo sin modificar") derivado del método de producción descrito antes. Por lo tanto, el producto de la reacción obtenido a través de la reacción del elastómero de poliuretano termoplástico y el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado es con frecuencia una mezcla de cuatro, que son un copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano, un elastómero de poliuretano termoplástico sin reaccionar, el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo sin modificar, y el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado.

En la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, también es posible formar el anterior producto de reacción haciendo reaccionar el elastómero de poliuretano termoplástico y el copolímero de bloques polimerizado por adición con extremo modificado, para usar el producto de reacción directamente como un copolímero de bloques que contiene un bloque basado en poliuretano. Es decir, también se puede usar directamente en forma de producto de reacción, sin extracción ni recuperación del producto de reacción.

El elastómero termoplástico (A) usado para la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, puede ser el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar, también puede ser el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar, y también puede ser estos usados conjuntamente. Como se describió antes, puesto que el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar tiene buena compatibilidad con el polivinil acetal (B), la composición polimérica termoplástica puede tener un menor diámetro de partículas en dispersión de polivinil acetal (B), es excelente en propiedades mecánicas, y también es excelente en adherencia a vidrio.

Sin embargo, puesto que el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar es, por lo general, más costoso que el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar, se prefiere usar el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar dependiendo de las aplicaciones. Partiendo del equilibrio de los costes y el rendimiento, se prefiere usar el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar y el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar juntos. La relación en peso (A2/A1) del elastómero termoplástico (A1) y el elastómero termoplástico (A2) en este caso, es preferiblemente de 0,1/100 a 100/0,1. La relación en peso (A2/A1) es más preferiblemente de 1/100 o mayor, y aún más preferiblemente de 5/100 o mayor. La relación en peso (A2/A1) también es más preferiblemente de 100/1 o menor, y aún más preferiblemente de 100/5 o menor. En este caso, al tiempo que se suprime un aumento de costes, es posible mejorar las propiedades mecánicas de la composición polimérica termoplástica y también mejorar la adherencia a un vidrio. Esto es posible debido a que el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar funciona como un agente compatibilizante para el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar y polivinil acetal (B). En cuanto a la exigencia en costes, el elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar está preferiblemente presente como un componente principal, y en ese caso, la relación en peso (A2/A1) es preferiblemente de 100/100 o menor, más preferiblemente de 70/100 o menor, y aún más preferiblemente de 50/100 o menor.

El elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar y el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar explicados antes, se pueden usar individualmente o también se puede usar una pluralidad en combinación, respectivamente.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención, también puede contener un agente de ablandamiento para caucho, según se necesite, con el fin de impartir formabilidad y flexibilidad y similares, además del elastómero termoplástico (A) y el polivinil acetal (B). Este agente de ablandamiento puede incluir, por ejemplo, un agente de ablandamiento para caucho basado en aceite mineral, denominado aceite de procesamiento o aceite extensor. Esta es una mezcla de tres, que son anillo aromático, anillo nafteno, y parafina, y los de cadena de parafina que tienen un número de átomos de carbono de 50% en masa o mayor, en relación al número total de átomos de carbono, se denominan como basados en parafina, los que tienen anillo nafteno con átomos de carbono de 30 a 45% en masa se denominan como basados en nafteno, y los que tienen un número de átomos de carbono aromáticos de más de 30% en masa se denominan como basados en hidrocarburos aromáticos. Normalmente, este agente de ablandamiento para caucho se mezcla con de 5 a 500 partes en masa, en base a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

La composición polimérica termoplástica de la presente invención, también puede contener otro polímero termoplástico, como un polímero basado en olefina, un polímero basado en estireno, una resina basada en polifenilén éter, y un polietilenglicol, según se necesite, en una proporción que no inhiba los efectos de la presente invención. Entre ellos, es conocido que la composición polimérica termoplástica de la presente invención por lo

general mejora más la trabajabilidad y las propiedades mecánicas cuando contiene un polímero basado en olefina. Como tal, se puede usar polímero basado en olefina, uno, dos o más tipos de copolímeros de bloque y copolímeros aleatorios de, por ejemplo, polietileno, polipropileno, polibuteno, o propileno con otra α -olefina, tal como etileno o buteno-1. Este otro polímero termoplástico está presente preferiblemente en 100 partes en masa o menor, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A), y más preferiblemente en 50 partes en masa o menor.

Además, la composición polimérica termoplástica de la presente invención, también puede contener un plastificante según se necesite, que se use convencionalmente para el polivinil acetal (B) o sea conocido. Aunque no se limita particularmente, este plastificante puede incluir, por ejemplo, plastificantes basados en éster de ácido orgánico, tal como éster de ácido orgánico monobásico y éster de ácido orgánico polibásico, plastificantes de ácido fosfórico, tales como los basados en ácido fosfórico orgánico y los basados en ácido fosforoso orgánico. Este plastificante de éster de ácido orgánico monobásico puede incluir, por ejemplo, ésteres basados en glicol obtenidos por una reacción de glicol, como trietilenglicol, tetraetilenglicol o tripropilenglicol, y ácido orgánico monobásico, como ácido butírico, ácido isobutírico, ácido cáprico, ácido 2-etilbutírico, ácido heptílico, ácido n-octílico, ácido 2-etilhexílico, ácido pelargónico (ácido n-nonílico) o ácido decílico, representados por éster dicaproato de trietilenglicol, éster de trietilenglicol del ácido di-(2-etilbutírico), éster de trietilenglicol del ácido di-(n-octílico), éster de trietilenglicol del ácido di-(etilhexílico), y similares. Este plastificante de éster de ácido orgánico polibásico no se limita particularmente, y puede incluir, por ejemplo, ésteres de ácido orgánico polibásico, tales como ácido adípico, ácido sebásico, ácido azeláico, y alcoholes de cadena lineal o ramificada representados por éster dibutílico de ácido sebásico, éster dioctílico de ácido azeláico, éster carbitol dibutílico de ácido adípico, y similares. Este plastificante basado en ácido fosfórico orgánico no se limita particularmente y puede incluir, por ejemplo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de fenil isodecilo, fosfato de triisopropilo, y similares. Se puede usar un tipo de plastificante por separado, o también se pueden usar dos o más tipos juntos. El plastificante está presente preferiblemente en 100 partes en masa o menor, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A), más preferiblemente en 55 partes en masa o menor, y aún más preferiblemente en 40 partes en masa o menor.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención puede contener, además, una carga inorgánica según se necesite. La carga inorgánica es útil para la composición polimérica termoplástica de la presente invención puesto que mejora las propiedades físicas, tales como la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie, mejora los costes como un extensor, ajuste de dureza, y similares. Aunque esta carga inorgánica no se limita particularmente, se pueden usar uno o dos o más tipos de, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, y similares. En un caso que contiene dicha carga inorgánica, se mezcla preferiblemente dentro de un intervalo que no afecte la flexibilidad de la composición polimérica termoplástica, y se prefiere generalmente que sea de 100 partes en masa o menor, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

Asimismo, aparte de los componentes anteriores, la composición polimérica termoplástica de la presente invención también puede contener uno, o dos, o más tipos de otros componentes, tales como agentes compatibilizantes, lubricantes, estabilizantes lumínicos, agentes de resistencia a la intemperie, coadyuvantes de procesamiento, colorantes, tales como pigmentos y tintes, retardantes de llamas, agentes antiestáticos, agentes de ablandamiento, plastificantes, agentes deslustrantes, cargas, aceites de silicona, agentes antibloqueo, absorbedores de rayos ultravioletas, antioxidantes, agentes de liberación de molde, agentes formadores, y fragancias, según se necesite dentro de un intervalo que no inhiba los efectos de la presente invención.

El método para producir la composición polimérica termoplástica de la presente invención no se limita particularmente, y la composición polimérica termoplástica de la presente invención se puede producir mediante cualquier método, siempre que en el método se puedan mezclar los componentes anteriores ahí usados de forma uniforme, usándose normalmente un método de amasado en estado fundido. El amasado en estado fundido se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, un amasador de masa fundida, como una extrusora de un sólo husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora, un mezclador por lotes, un rodillo, y un mezclador de Banbury, obteniéndose normalmente la composición polimérica termoplástica de la presente invención mediante amasado en estado fundido a una temperatura de 170°C a 270°C.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención así obtenida, tiene preferiblemente una dureza JIS-A (en lo sucesivo, podrá citarse como "dureza A") según la norma JIS K6253 de 93 o menor. A medida que la dureza llega a ser excesivamente alta, se hace difícil obtener buena flexibilidad, elasticidad y propiedades mecánicas, y tiende a ser difícil su uso de forma preferida como composición polimérica termoplástica que tiene excelente adherencia a una cerámica o a un vidrio. En la presente memoria, la dureza de la composición polimérica termoplástica es un valor medido, por ejemplo, apilando láminas formadas con estas resinas para hacer que el espesor sea de 6 mm, con un durómetro de tipo A, según la norma JIS K 6253. La dureza A es preferiblemente de 85 o menor, y aún más preferiblemente de 75 o menor.

Puesto que, la composición polimérica termoplástica de la presente invención es fundible térmicamente y excelente en trabajabilidad para conformación, es posible producir una variedad de artículos conformados, láminas, y

películas. Como método de conformación en ese punto, se pueden usar diversos métodos de conformación que se usan generalmente para polímeros termoplásticos, y se puede emplear, por ejemplo, un método opcional de conformación como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por presión, moldeo por soplado, moldeo por calandrado, moldeo por colada. También, es posible usar métodos del troquel en T, métodos de calandrado, métodos de inflado, métodos de correa, y similares que se usan generalmente para conformar las láminas.

Una realización preferida de un artículo conformado de la composición polimérica termoplástica de la presente invención, es un artículo conformado en el que la composición polimérica termoplástica se adhiere a una cerámica o a un vidrio. Puesto que, la composición polimérica termoplástica de la presente invención es excelente en flexibilidad, propiedades mecánicas y formabilidad, y también es excelente en adherencia a una cerámica o a un vidrio, es adecuada para dicha aplicación.

La cerámica usada para el artículo conformado de la presente invención quiere decir un material inorgánico no metálico, y puede incluir óxidos metálicos, carburos metálicos, y nitruros metálicos. Puede incluir, por ejemplo, vidrio, cementos, alúmina, circonia, cerámicas basadas en óxido de cinc, titanato de bario, PZT, carburo de silicio, nitruro de silicio y ferritas. Entre estas cerámicas, se prefiere usar en particular el vidrio.

El metal usado para el artículo conformado de la presente invención, puede ser uno adherido a la composición polimérica termoplástica de la presente invención y no se limita particularmente. Puede incluir, por ejemplo, hierro, cobre, aluminio, magnesio, níquel, cromo, cinc, y una aleación que contiene los mismos, como un componente. También, puede ser un artículo conformado que tenga una superficie metálica formada por chapado, como chapado de cobre, chapado de níquel y chapado de cromo.

El método para producir el artículo conformado en el que la composición polimérica termoplástica se adhiere a una cerámica o a un metal no se limita particularmente, y se puede llevar a cabo empleando cualquier método, siempre que sea un método para producir una estructura adherida mediante adherencia en estado fundido, y por ejemplo, puede incluir métodos de conformación, tales como métodos de moldeo por inyección, métodos de moldeo por extrusión, métodos de moldeo por presión, y métodos de moldeo por colada. Por ejemplo, en el caso de producir el artículo conformado mediante moldeo por inyección, se emplea un método por el que una placa de vidrio formada previamente con forma y dimensiones predeterminadas se coloca en un molde, y allí se moldea por inyección la composición polimérica termoplástica para producir un artículo conformado adherido. En el caso de producir el artículo conformado mediante moldeo por extrusión, también es posible producir un artículo conformado adherido mediante extrusión directa de una composición polimérica termoplástica en estado fundido, extrudida a través de una boquilla con forma predeterminada montada sobre una extrusora, hacia la superficie de una placa de vidrio formada previamente con forma y dimensiones predeterminadas. Además, también es posible formar un artículo conformado con antelación a partir de la composición polimérica termoplástica de la presente invención, mediante un método de moldeo por inyección, o un método de moldeo por extrusión, y calentar y presurizar el artículo conformado sobre una placa de vidrio formada previamente con forma y dimensiones predeterminadas, usando una máquina de moldeo por presión, o similares. En este caso, también se puede proporcionar una capa de un polímero basado en olefina, o similares, como la capa más externa que forma una capa protectora, según se necesite, sobre una superficie que no se adhiere al vidrio.

En el artículo conformado en el que la composición polimérica termoplástica se adhiere a una cerámica o a un metal, existe preferiblemente una capa continua de polivinil acetal (B) en la interfase entre la composición polimérica termoplástica y la cerámica o el metal. Esto parece permitir obtener la excelente adherencia entre la composición polimérica termoplástica y la cerámica o el metal. En la presente memoria, la expresión “capa continua del polivinil acetal (B)” quiere decir “una capa que consiste en polivinil acetal (B) o “una capa que tiene el polivinil acetal (B) como matriz y las partículas de elastómero termoplástico (A) dispersadas en la misma”. Como se describió antes, la composición polimérica termoplástica de la presente invención, tiene preferiblemente partículas del polivinil acetal (B) dispersadas en una matriz del elastómero termoplástico (A). Por consiguiente, cerca de la interfase con una cerámica o un metal, se intercambia la resina que constituye la matriz. Aunque la causa de dicho fenómeno no está del todo clara, el polivinil acetal (B) que tiene alta afinidad con una cerámica o con un metal, parece que se acumula selectivamente en la interfase con la cerámica o el metal. Como resultado, parece obtenerse una excelente adherencia entre la composición polimérica termoplástica y la cerámica o el metal. Aunque el espesor de la capa continua del polivinil acetal (B) no se limita particularmente, se usa normalmente un espesor de 0,001 a 10 μm . Esta capa continua no se forma necesariamente sobre todo el plano de la superficie adherida entre la composición polimérica termoplástica y una cerámica o un metal, y hay un caso en el que existe parcialmente sobre la superficie adherida, dependiendo de las condiciones de conformación y similares.

Cuando la composición polimérica termoplástica de la presente invención se adhiere a una cerámica o un metal, también es posible aplicar previamente un adhesivo convencionalmente conocido sobre una placa de cerámica o una placa de metal, con el fin de mejorar aún más los efectos de adherencia de la presente invención. El adhesivo puede incluir, por ejemplo, una composición adhesiva que contiene poliolefina modificada por anhídrido maléico y una composición adhesiva que contiene poliolefina clorada. Sin embargo, la ventaja de usar la composición polimérica termoplástica de la presente invención es mayor en el caso que, sin usar dicho adhesivo, la composición polimérica termoplástica de la presente invención se adhiera directamente a una cerámica o a un metal.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención es ampliamente aplicable para artículos conformados, adheridos a diversos materiales cerámicos o metálicos. No existe ninguna limitación específica, en cuanto a la forma, la estructura, la aplicación, y similares, del artículo conformado en el que la composición polimérica termoplástica de la presente invención se adhiere a una cerámica o a un metal, y cualquiera de ellos se incluye dentro del alcance de la presente invención, siempre que la composición polimérica termoplástica de la presente invención sea una estructura adherida a una cerámica o a un metal. Esta es útil para una amplia gama de aplicaciones, como artículo conformado o como una estructura adherida a vidrio, tal como una moldura o junta de ventana y como umbral para automóviles, edificios y para estanqueidad de vidrio. También, es posible que se use preferiblemente en un área de un vidrio adherido a un marco de aluminio, una abertura de metal, o similares, en una ventana de automóvil o edificio, en un área de un vidrio conectado a un marco de metal en un módulo de celdas solares, o similares.

Otra realización preferida de un artículo conformado de la composición polimérica termoplástica de la presente invención, es un artículo conformado en el que la composición polimérica termoplástica de la presente invención se adhiere a un polímero polar que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupo amida, grupo éster, grupo carbonato, grupo acetal, grupo éter, grupo sulfuro, grupo nitrilo, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupo carboxilo, grupo amino, y grupo ácido sulfónico. Puesto que estos grupos funcionales tienen una interacción con el polivinil acetal presente en la composición polimérica termoplástica de la presente invención, la adherencia a la composición polimérica termoplástica de la presente invención es buena.

Pese a que, normalmente, los elastómeros termoplásticos basados en estireno y los elastómeros termoplásticos basados en olefinas frecuentemente no son buenos en adherencia a grupos funcionales polares, la composición polimérica termoplástica de la presente invención es excelente en adherencia a grupos funcionales polares, por la razón anterior. La composición polimérica termoplástica de la presente invención también es excelente en cuanto a flexibilidad, propiedades mecánicas y conformación. Por consiguiente, la composición polimérica termoplástica de la presente invención se puede usar preferiblemente adherida a los polímeros polares anteriores.

Los ejemplos preferidos de polímeros polares pueden incluir poliamida, poliéster, policarbonato, poliacetal, sulfuro de polifenileno, resina ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), alcohol polivinílico, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polivinil acetal, acetato de polivinilo, poli(met)acrilato, poliéter, policetona, ionómero, poliuretano, y poliurea.

Un método para producir un artículo conformado en el que se adhieren la composición polimérica termoplástica de la presente invención y el polímero polar no se limita particularmente. Es posible fundir ambos al mismo tiempo para moldear por co-extrusión o para moldear por co-inyección. Además, un artículo conformado de uno de ellos que se forma con antelación, también se puede revestir por fundido o revestir por disolución. Asimismo, también es posible emplear moldear de dos colores, moldear por inserción, y similares.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención, también se usa preferiblemente como un adhesivo. Como se muestra en los ejemplos de esta aplicación, puesto que la composición polimérica termoplástica de la presente invención posee buena adherencia a cerámicas, metales, y polímeros polares, y también posee buena adherencia a polímeros no polares, se usa preferiblemente como un adhesivo para adherir diferentes materiales entre sí. Además, puesto que también tiene flexibilidad, también tiene un efecto amortiguante sobre la diferencia de los coeficientes de expansión térmica, entre los diferentes materiales y similares.

Ejemplos

Aunque, a continuación se proporciona una detallada descripción de la presente invención por medio de ejemplos, estos no limitan en lo absoluto la presente invención. La preparación de probetas de ensayo en los ejemplos y ejemplos comparativos, y la medición o la evaluación de cada propiedad física se llevó a cabo como se describe a continuación.

(1) Preparación de una lámina de composición polimérica termoplástica

Los materiales mostrados en los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación se amasaron en estado fundido en condiciones de 230°C, y a una velocidad de rotación de 100 rpm durante 5 minutos usando una mezcladora por lotes, "Labo Plastomill 20R20C" de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. La sustancia amasada obtenida, se moldeó por compresión a 230°C, bajo una carga de 100 kgf/cm² durante 5 minutos, usando una máquina de moldear por compresión "NF-37" fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation, con un marco de metal revestido de "Teflón®" como un espaciador por lo que se obtuvo una lámina de composición polimérica termoplástica que tenía un espesor de 1 mm.

(2-1) Preparación de un laminado con placa de vidrio

Usando una lámina de 50 mm x 25 mm x 1 mm obtenida a partir de la lámina preparada previamente en (1), la lámina de composición polimérica termoplástica se colocó creando una máscara con una lámina de Teflón® adherida sólo a un área de 25 mm x 25 mm de la cara frontal de una placa de vidrio (76 mm x 25 mm x 2 mm) que

se limpió suficientemente con agua añadida con detergente neutro, metanol, acetona, y agua destilada, en este orden y se secó con antelación. Esta se colocó entre las placas metálicas de la máquina de moldeo por compresión y se trató con calor a 245°C, bajo ninguna carga durante 5 minutos, por lo que se obtuvo un laminado a partir de la lámina de composición polimérica termoplástica adherida a una placa de vidrio.

5 (2-2) Preparación de un laminado con polímero polar
Usando una lámina de 50 mm x 25 mm x 1 mm obtenida a partir de la lámina preparada previamente en (1), la lámina de composición polimérica termoplástica se colocó creando una máscara con una lámina de Teflón® adherida sólo a un área de 25 mm x 25 mm de la cara frontal de una lámina de polímero polar (50 mm x 25 mm x 1 mm). Esta se colocó entre las placas metálicas de la máquina de moldeo por compresión y se trató con calor a temperaturas de 200°C a 260°C, bajo ninguna carga durante 5 minutos, por lo que se obtuvo un laminado a partir de la lámina de composición polimérica termoplástica adherida a un polímero polar. Con fines de comparación, también se llevaron a cabo de manera similar ensayos de adherencia a láminas de polímero no polar. En este punto, las temperaturas de tratamiento térmico variaron como se detalla a continuación, dependiendo de la resina a la que se adhiere. PET (260°C), PC (260°C), PA6 (220°C), ABS (230°C), POM (200°C), PBT (260°C), PA66 (260°C), y PP (245°C).

(2-2) Preparación de laminado con placa de metal
Usando una lámina de 50 mm x 25 mm x 1 mm obtenida a partir de la lámina preparada previamente en (1), la lámina de composición polimérica termoplástica se colocó creando una máscara con una lámina de Teflón® adherida sólo a un área de 25 mm x 25 mm de la cara frontal de una placa de metal (50 mm x 25 mm x 1 mm) que se lavó con metil etil cetona (MEK) durante 5 minutos y se secó con antelación. Esta se colocó entre las placas metálicas de la máquina de moldeo por compresión y se trató con calor a una temperatura de 245°C, bajo ninguna carga durante 7 minutos, por lo que se obtuvo un laminado a partir de la lámina de composición polimérica termoplástica adherida a una placa de metal.

(3) Medición de la dureza
Se apilaron horizontalmente seis láminas de probetas de 50 mm x 25 mm x 1 mm obtenidas a partir de la lámina preparada previamente en (1), y se midió la dureza JIS-A, según la norma JIS K6253 usando un durómetro "GS-709N (tipo A)" fabricado por Teclock Corp.

(4) Medición de la resistencia a la rotura por tracción y alargamiento a la rotura por tracción
Perforando la lámina preparada previamente en (1) se recortó una probeta de ensayo JIS 3 en forma de doble campana. Usando la probeta en forma de doble campana, se midieron la resistencia a la rotura por tracción y alargamiento a la rotura por tracción en unas condiciones de 500 mm/min, según la norma JIS K6251 usando un dispositivo "Autograph AG-5000B" fabricado por Shimadzu Corporation.

(5) Observación de la morfología de la lámina de composición polimérica termoplástica
Usando la lámina preparada previamente en (1), se recortó la lámina de manera que el plano de corte estuviera en paralelo a la dirección del espesor usando un ultramicrotomo "Reichert ULTRACUT-S" fabricado por Leica para preparar una sección ultrafina, seguido de tinción con vapor de tetróxido de rutenio. Se observó la morfología de la muestra así preparada usando un microscopio electrónico de transmisión "H-800NA" de Hitachi, Ltd. En este punto, el polivinil acetal (B) y los bloques de polímero vinil aromático en el elastómero termoplástico (A) están teñidos y aparecen en negro en una micrografía. En este momento, todos los bloques de polímero vinil aromático forman una estructura de separación de microfase con un tamaño de 0,05 µm o menor. Usando la micrografía obtenida, se evaluó el diámetro medio de partículas del polivinil acetal (B) mediante un método descrito a continuación. A partir de las micrografías así tomadas, se midieron diámetros de partículas individuales, por cada partícula del polivinil acetal (B) teñido, que tenían un tamaño de 0,05 µm o mayor, de un promedio entre un diámetro largo y un diámetro corto, y se calculó un promedio ponderado según una expresión (1) a continuación de n muestras de diámetros de partículas obtenidos (d) para definir el valor obtenido como un diámetro medio de partículas (d_w). En este momento, puesto que las partículas con un tamaño de 0,05 µm o menor, no se podían distinguir de los bloques de polímero vinil aromático del elastómero termoplástico (A), no se sometieron a las mediciones.

$$d_w = \frac{\sum_i d_i^2 n_i}{\sum_i d_i n_i} \quad (1)$$

55 (6) Medición de la fuerza de adhesión
Los laminados preparados previamente en (2-1), (2-2), y (2-3) se sometieron a un ensayo de fuerza de adhesión al pelado en las condiciones de un ángulo de pelado de 180° y una velocidad de tracción de 50 mm/min, según la norma JIS K6854 usando un dispositivo "Autograph AG-5000B" fabricado por Shimadzu Corporation, para medir la fuerza de adhesión.

60

(7) Observación de la morfología de la interfase de adherencia a vidrio

Poniendo cuidadosamente una cuchilla en la interfase de adherencia al laminado preparado previamente en (2-1) se pelaron la lámina y la placa de vidrio. Consecutivamente, desde cerca de la superficie de la lámina que estaba adherida al vidrio, en un estado de congelación de la muestra usando nitrógeno líquido, se cortó una sección transversal verticalmente a la superficie usando una cuchilla. Se observó la morfología de la muestra así preparada, usando un microscopio electrónico de sonda de barrido "Probe Station SPI 4000/Environment Controllable unit E-sweep" fabricado por SII NanoTechnology Inc. La observación se llevó a cabo a temperatura normal y a presión normal dentro de un intervalo de un tamaño de campo de barrido de 5 x 5 µm en modo de fase.

(8) Evaluación de la formabilidad

Un caso en el que fue posible obtener una lámina mediante el método de moldeo en masa fundida descrito previamente en (1) se definió como A, y un caso en el que no fue posible obtener una lámina se definió como B.

Los elastómeros termoplásticos (A), los polivinil acetales (B), un agente de ablandamiento para caucho, y una resina de polipropileno usados como materiales para las composiciones poliméricas termoplásticas en los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación, se abrevian y especifican como sigue.

Elastómero termoplástico: A1-1

Un producto de la hidrogenación de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de butadieno-bloque de poliestireno (peso molecular medio numérico: 280.000, contenido de estireno: 33% en peso, relación de hidrogenación en el bloque de butadieno: 98%, cantidad de enlaces 1,2- en el bloque de polibutadieno: 38%).

Elastómero termoplástico: A1-2

Un producto de la hidrogenación de un copolímero tribloque de bloque de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno (peso molecular medio numérico: 70.000, contenido de estireno: 30% en peso, relación de hidrogenación en el bloque de poliisopreno: 98%).

Elastómero termoplástico: A1-3

Un producto de la hidrogenación de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno- bloque de poli(isopreno-butadieno)-bloque de poliestireno (peso molecular medio numérico: 160.000, contenido de estireno: 32% en peso, relación de hidrogenación en el bloque de poli(isopreno-butadieno): 98%).

Elastómero termoplástico: A1-4

"TR 1600" producido por JSR Corporation. Una mezcla de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de polibutadieno-bloque de poliestireno y un copolímero dibloque de bloque de poliestireno-bloque de polibutadieno (contenido de estireno: 32% en peso, MFR: 19 g/10 min. (200°C, 49N), densidad: 0,94 g/cm³).

Elastómero termoplástico: A1-5

Un copolímero de etileno-octeno "Engage 8200" (índice de fluidez en masa fundida: 5 g/min (190°C, 2,16 kg), densidad: 0,87 g/cm³) producido por DuPont Dow Elastomers.

Elastómero termoplástico: A1-6

TPV "Santoprene TPV 101-55" producido por AES (densidad: 0,97 g/cm³, dureza: 59 (Shore A)).

Elastómero termoplástico: A2-1

Un copolímero de bloques de bloque polimerizado por adición y bloque basado en poliuretano obtenido mediante el método descrito a continuación. El bloque polimerizado por adición es un producto de la hidrogenación de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno.

Cien partes en masa de un producto de la hidrogenación (peso molecular medio numérico: 200.000, contenido de estireno: 30% en peso, relación de hidrogenación en el bloque de poliisopreno: 98%, cantidad media de grupos hidroxilo: 0,9/molécula) de un copolímero tribloque polimerizado por adición, que tiene un grupo hidroxilo en un extremo de una molécula de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno y 100 partes en masa de poliuretano termoplástico ("KURAMIRON U 2000" producido por Kuraray Co. Ltd.: elastómero de poliuretano basado en poliéster que tiene poliéster alifático como un segmento blando) se mezclaron en seco y se amasaron en estado fundido, en las condiciones de una temperatura de cilindro de 220°C y a una velocidad de rotación de husillo de 150 rpm usando una extrusora de doble husillo, seguido de extrusión y corte para preparar los pelets. El poliuretano sin reaccionar se extrajo y se separó de los pelets obtenidos usando dimetil formamida, y a continuación, se extrajeron y se separaron los productos de la hidrogenación sin reaccionar del copolímero tribloque aromático usando ciclohexano. Mediante secado del contenido sólido residual, se obtuvo un copolímero de bloques de un copolímero tribloque aromático y un bloque de poliuretano termoplástico.

Polivinil acetal (B)

Se añadieron y agitaron n-butil aldehído y un catalizador ácido (ácido clorhídrico) en una disolución acuosa en la que se había disuelto alcohol polivinílico, para la acetalización para precipitar una resina. Esta se limpió hasta un pH = 6

según un método conocido, y a continuación, se trató posteriormente mientras estaba suspendida en un medio acuoso alcalinizado y se agitó, y se limpió de nuevo hasta un pH = 7 y se secó hasta que el contenido de componentes volátiles llegó a ser del 0,3%, por lo que se obtuvo los respectivos polivinil acetales (B: polivinil butiral) mostrados en la Tabla 1. En la tabla, la proporción en moles de cada unidad repetida significa una proporción en moles, en relación a unidades de alcohol vinílico, y la unidad de acetal (% en moles) en la tabla corresponde al grado de acetalización (% en moles).

Tabla 1

	Unidad repetida (% en moles)*			Grado medio de polimerización del material PVA	Grado de saponificación (% en moles)
	Unidad de acetal	Unidad de alcohol vinílico	Unidad de vinil acetato		
B-1	72	27	1	1.750	99
B-2	80	18	2	1.000	99
B-3	72	26	2	1.000	98
B-4	63	35	2	1.000	99
B-5	72	25	3	500	99

*Proporción en moles en relación a unidad de alcohol vinílico

Agente de ablandamiento para caucho

Aceite de procesamiento basado en parafina "Diana Process PW-90" producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd.

Polipropileno

Polipropileno "Novatec PP MA3" producido por Japan Polychem Corporation.

Plastificante

Éster de trietilenglicol del ácido 2-etilhexílico.

Además, se usaron las siguientes resinas y metales para adherirlos a la composición polimérica termoplástica de la presente invención.

Tereftalato de polietileno "Bottle TR-8550" producido por Teijin Limited.

Policarbonato "Panlite I-1225" producido por Teijin Limited.

Poliamida "UBE nylon 1013B" producida por Ube Industries, Ltd.

ABS "CYCOLAC EX-111) Panlite" producido por Ube Cycon, Ltd.

Polióximetileno "DURACON M90-44" producido por Polyplastics Co., Ltd.

Tereftalato de polibutileno "Toraycon 1041" producido por Toray Industries, Inc.

Poliamida "Leona 1300G" producida por Asahi Kasei Corporation.

Polipropileno "Novatec PP MA3" producido por Japan Polychem Corporation.

Aluminio
"A1050P"

Aleación de aluminio
"AZ91D"

Ejemplo 1

Se usaron 100 partes en masa de elastómero termoplástico (A1-1), 30 partes en masa de polivinil acetal (B-3) y 100 partes en masa de un agente de ablandamiento para caucho, para preparar una lámina de composición polimérica termoplástica según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (1) y un laminado preparado según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (2). Usando estas probetas de ensayo, según los métodos descritos previamente en (3) hasta (7), se midieron la dureza, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento a la rotura por tracción, y la fuerza de adhesión, y se observó la morfología en la interfase de adherencia a vidrio y de la lámina de composición polimérica termoplástica, y se midieron el

diámetro medio de partículas del polivinil acetal (B) y el espesor de la capa continua del polivinil acetal (B). Los resultados obtenidos se recogen y muestran en la Tabla 2. Una micrografía electrónica de la morfología observada de la composición polimérica termoplástica se muestra en la Figura 1. Las partículas en negro en la Figura 1, equivalen a partículas de polivinil acetal (B-3). Se ha encontrado que las partículas de polivinil acetal (B-3) se dispersan finamente en la lámina de composición polimérica termoplástica. Asimismo, en la Figura 5 se muestra una micrografía por sonda de barrido de la morfología observada en la interfase de adherencia a vidrio. El lado izquierdo de la Figura 5, es la composición de resina termoplástica y el lado derecho de la Figura 5, es el área en la que estaba el vidrio antes del pelado, y se observó una capa continua del polivinil acetal (B) entre ellos.

Ejemplos 2 al 12

Se prepararon láminas y laminados de polímero termoplástico mediante un método igual al del Ejemplo 1, aparte de modificar el tipo y la cantidad mezclada del elastómero termoplástico (A), el tipo y la cantidad mezclada del polivinil acetal (B), y el tipo y la cantidad mezclada del agente de ablandamiento para caucho del Ejemplo 1, en la descripción de la Tabla 2 para su evaluación. En los Ejemplos 2 al 5, 7 y 8, se midió el diámetro medio de partículas del polivinil acetal (B). En los Ejemplos 4, 5 y 8, se midió el espesor de la capa continua del polivinil acetal (B). Los resultados obtenidos se recogen y muestran en la Tabla 2. Además, las micrografías electrónicas de la morfología observada de las láminas de la composición polimérica termoplástica se muestran en las Figuras 2 a 4, y las micrografías por sonda de barrido de la morfología observada de las interfaces de adherencia a vidrio se muestran en las Figuras 6 a 8, respectivamente.

Ejemplo comparativo 1

Se intentó preparar una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 1, aparte de no usar el polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 1. Sin embargo, debido a un fallo de conformación, no fue posible obtener una lámina apta para evaluación.

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 1, aparte de mezclar 50 partes en masa de polipropileno en lugar del polivinil acetal (B-3) en el Ejemplo 1 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Aunque la formabilidad se mejoró al usar polipropileno en comparación con el Ejemplo comparativo 1, la lámina obtenida estaba casi sin adherir al vidrio. Asimismo, cuando se observa la morfología de la interfase de adherencia a vidrio, el elastómero termoplástico (A1-1) formó una matriz incluso en el área anexa al vidrio y no se confirmó la presencia de una capa continua del polivinil acetal (B-3) (descrito como "ND" en la Tabla 2).

Ejemplo comparativo 3

Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 8, aparte de no usar el polivinil acetal (B-2) en el Ejemplo 8 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. La fuerza de adhesión entre la lámina y el vidrio fue baja. Asimismo, cuando se observa la morfología de la interfase de adherencia a vidrio, los elastómeros termoplásticos (A1-A y A-3) formaron una matriz incluso en el área anexa al vidrio y no se confirmó la presencia de una capa continua del polivinil acetal (B-3) (descrito como "ND" en la Tabla 2).

Ejemplo comparativo 4

Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 1, sin usar el elastómero termoplástico (A1-1) y el agente de ablandamiento para caucho del Ejemplo 1, y usando sólo el polivinil acetal (B-3) para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Aunque, la lámina de la composición polimérica termoplástica obtenida mostró una alta adherencia a vidrio, la dureza fue alta y el alargamiento a la rotura por tracción fue bajo y la flexibilidad fue insuficiente.

Ejemplo comparativo 5

Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 1, sin usar el elastómero termoplástico (A1-1) y el agente de ablandamiento para caucho del Ejemplo 1, y se añadieron 30 partes en masa de éster de trietilenglicol del ácido 2-etilhexílico como plastificante, en relación a 100 partes en masa del polivinil acetal (B-1) para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Aunque, la lámina de la composición polimérica termoplástica obtenida mostró una alta adherencia a vidrio, el alargamiento a la rotura por tracción fue bajo y la flexibilidad fue insuficiente.

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Elastómero termoplástico (A) (partes en masa)																	
A1-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100		
A1-2											50						
A2-1								30	30	45					30		
Polivinil acetil (B) (partes en masa)																	
B-1						50											
B-2				30				30	30	30							
B-3	30	50	100							50	50	200				100	100
B-4					30												
B-5							50										
Ag Ablandamiento para caucho (partes en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	85	85	100	100	100	100		
Poliisopreno (partes en masa)														50			
Plastificante (partes en masa)																	30
Dureza [JIS A]	21	43	78	24	20	44	41	37	47	51	92	96		70	22	>98	80
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	4,4	6,5	3	5,8	4	5,5	7	7,0	7,8	6,3	10,1	8,4		18,7	2,3	63	29
Alargamiento a la rotura por tracción (%)	1.250	1.090	250	1.150	1.200	1.070	1.070	1.125	1.100	1.025	400	50		1.050	1.050	84	140
Fuerza de adhesión (N/25 mm)	18,3	14,4	14,3	23	10	12	8,4	30	40	50	20,6	13,3		0,5	1,3	>160	>160
Formabilidad	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
Diámetro medio de partículas del polivinil acetil (B) (µm)	0,86	0,98	1,45	0,53	1,28		1,02	0,32				>10					
Espesor de la capa continua (µm)	0,23			0,17	0,35			0,17						ND	ND		

De la comparación de los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 1 y 2, se ha encontrado que las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención, mejoran notablemente en la fuerza de adhesión a vidrio, al tiempo que, mantienen buena flexibilidad, propiedades mecánicas y formabilidad, al mezclar el polivinil acetal (B) en el elastómero termoplástico (A). Mientras que, de la comparación de los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 4 y 5, se ha encontrado que las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención mejoran en flexibilidad, al tiempo que, mantienen buena adherencia a vidrio al mezclar el elastómero termoplástico (A) en el polivinil acetal (B).

Como se entiende de la comparación de los Ejemplos 1 a 3, se ha encontrado una tendencia, que a medida que se mezcla una mayor cantidad de polivinil acetal (B), la dureza aumenta y el alargamiento disminuye. En este punto, la fuerza de adhesión también tiende a disminuir. Como se entiende de la comparación de los Ejemplos 1, 4, y 5, se ha encontrado que, a medida que el grado de acetalización aumenta y las unidades de alcohol vínlico disminuyen en el polivinil acetal (B), el diámetro medio de partículas del polivinil acetal (B) disminuye (véase las Figuras 1 a 3) y la capa continua del polivinil acetal (B) llega a ser fina (véase las Figuras 5 a 7), y como resultado, la fuerza de adhesión mejora. Además, se encuentra una tendencia, de la comparación de los Ejemplos 1 a 7 y Ejemplo 12, en el caso de mezclar una gran cantidad de polivinil acetal (B), la dureza se hace mayor y el alargamiento también disminuye.

De la comparación de los Ejemplos 8 a 10 y Ejemplos 1, 4 y 5, se ha encontrado que la fuerza de adhesión se puede mejorar aún más, al mezclar el elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar. En este punto, se encontró que el diámetro medio de partículas del polivinil acetal (B) se hace incluso menor (véase la Figura 4) y la capa continua del polivinil acetal (B) se hace incluso más fina (véase la Figura 8). Además, de la comparación con el Ejemplo comparativo 3, se ha encontrado que la fuerza de adhesión a vidrio se obtiene principalmente debido al polivinil acetal (B).

Ejemplo 13

Se usaron 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A1-1), 30 partes en masa de polivinil acetal (B-3), y 100 partes en masa de un agente de ablandamiento para caucho, para preparar una lámina de composición polimérica termoplástica según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (1) y un laminado con un polímero polar preparado según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (2-2). Usando estas probetas de ensayo, se midieron la dureza, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento a la rotura por tracción, y la fuerza de adhesión según los métodos descritos previamente en (3), (4), y (6). Los resultados obtenidos se recogen y muestran en la Tabla 3.

Ejemplos 14 y 15

Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 13, aparte de modificar el tipo y la cantidad mezclada de elastómero termoplástico (A) y de modificar el tipo y la cantidad mezclada del polivinil acetal (B) en el Ejemplo 13, en la descripción de la Tabla 3 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 13, aparte de mezclar 50 partes en masa de polipropileno en lugar del polivinil acetal (B-3) para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. La lámina de la composición polimérica termoplástica obtenida, estaba casi sin adherir a la lámina de polímero polar.

Ejemplo comparativo 7

Se intentó preparar una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 13, aparte de no usar el polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 13. Sin embargo, debido a un fallo de conformación, no fue posible obtener una lámina apta para evaluación.

Ejemplo comparativo 8

Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 13, aparte de mezclar 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A1-3) en lugar del elastómero termoplástico (A1-1) y de no usar el polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 13 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Aunque la formabilidad mejoró, en comparación con la del Ejemplo comparativo 7 al usar el elastómero termoplástico (A1-3), la lámina obtenida estaba casi sin adherir a la resina adherente.

Tabla 3

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo comp. 6	Ejemplo comp. 7	Ejemplo comp. 8
Elastómero termoplástico (A) (partes en masa)						
A1-1	100		100	100	100	
A1-3		100				100
A2-1			45			
Polivinil acetal (B) (partes en masa)						
B-2			15			
B-3	30	30	15			
Agente de ablandamiento para caucho (partes en masa)	100	100	100	100	100	100
Polipropileno (partes en masa)				50		
Dureza [JIS A]	24	40	48	70		33
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	5,8	2,3	7	18,7		6,3
Alargamiento a la rotura por tracción (%)	1.150	1.050	1.040	1.050		1.200
PET	17	25	4	0,2		0
PC	20	>36*	7	0,1		0
PA6	16	20	10	0,2		0,5
ABS	21	25	14	0,1		0,2
POM	18	20	35	0,2		0
PBT	14	20	18	0		0,1
PA66	13	18	8	0,7		0,2
PP	11	>23*	27	57		38
Formabilidad	A	A	A	A	B	A

* Fractura del material

Ejemplo 16

5 Se usaron 100 partes en masa de elastómero termoplástico (A1-3), 30 partes en masa de elastómero termoplástico (A2-1), 30 partes en masa de polivinil acetal (B-2), y 100 partes en masa de un agente de ablandamiento para caucho, para preparar una lámina de composición polimérica termoplástica según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (1) y un laminado con un metal preparado según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (2-3). Usando estas probetas de ensayo, se midieron la dureza, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento a la rotura por tracción, y la fuerza de adhesión según los métodos descritos previamente en (3), (4), y (6). Los resultados obtenidos se recogen y muestran en la Tabla 4.

Ejemplos 17 y 18

15 Se prepararon una lámina de composición polimérica termoplástica y laminados mediante un método igual al del Ejemplo 16, aparte de modificar el tipo y la cantidad mezclada del elastómero termoplástico (A), el tipo y la cantidad mezclada del polivinil acetal (B) del Ejemplo 16 en la descripción de la Tabla 4 para su evaluación.

Ejemplo comparativo 9

20 Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 17, aparte de mezclar 50 partes en masa de polipropileno en lugar del polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 17 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. La lámina obtenida estaba casi sin adherir a la placa de metal.

Ejemplo comparativo 10

25 Se preparó una lámina de polímero termoplástico mediante un método igual al del Ejemplo 17, aparte de no usar el polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 17 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. La lámina obtenida estaba casi sin adherir a la placa de metal.

Ejemplo comparativo 11

30 Se intentó preparar una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 18, aparte de no usar el polivinil acetal (B-3) del Ejemplo 18. Sin embargo, debido a un fallo de conformación, no fue posible obtener una lámina apta para evaluación.

35

Tabla 4

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comp. 9	Ejemplo comp. 10	Ejemplo comp. 11
Elastómero termoplástico (A) (partes en masa)						
A1-1			100			100
A1-3	100	100		100	100	
A2-1	30					
Polivinil acetal (B) (partes en masa)						
B-2	30					
B-3		30	30			
Agente de ablandamiento para caucho (partes en masa)	100	100	100	100	100	100
Polipropileno (partes en masa)				50		
Dureza [JIS A]	54	40	24	70	33	
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	7	2,3	5,8	18,7	6,4	
Alargamiento a la rotura por tracción (%)	1.125	1.050	1.150	1.050	1.200	
Fuerza de adhesión (N/25 mm)	40	>23*	19	0,2	0	
Aleación de Mg	31	>25*	28	0	0	
Formabilidad	A	A	A	A	A	B

* Fractura del material

Ejemplo 19 (no forma parte de la invención)

Se usaron 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A1-5) y 30 partes en masa del polivinil acetal (B-2), para preparar una lámina de composición polimérica termoplástica según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (1), y un laminado preparado según el método de preparación de una probeta de ensayo descrito previamente en (2-1), (2-3) y (2-3). Usando estas probetas de ensayo, se midieron la dureza, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento a la rotura por tracción, y la fuerza de adhesión según los métodos descritos previamente en (3), (4), y (6). Los resultados obtenidos se recogen y muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 20 (no forma parte de la invención) y Ejemplo 22

Se prepararon una lámina de polímero termoplástico y un laminado mediante un método igual al del Ejemplo 19, aparte de modificar el tipo y la cantidad mezclada del elastómero termoplástico (A) del Ejemplo 19 en la descripción de la Tabla 5 para su evaluación.

Ejemplo comparativo 12

Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 19 (no forma parte de la invención), aparte de no usar el polivinil acetal (B-2) del Ejemplo 19 (no forma parte de la invención) para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. La lámina obtenida estaba casi sin adherir a la placa de vidrio, la placa de metal, y la lámina de resina adherente.

Ejemplo comparativo 13

Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 20 (no forma parte de la invención), aparte de no usar el polivinil acetal (B-2) del Ejemplo 20 (no forma parte de la invención) para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. La lámina obtenida estaba casi sin adherir a la placa de vidrio, la placa de metal, y la lámina de resina adherente.

Ejemplo comparativo 14

Se preparó una lámina de composición polimérica termoplástica mediante un método igual al del Ejemplo 21 aparte de no usar el polivinil acetal (B-2) del Ejemplo 21 para su evaluación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. La lámina obtenida estaba casi sin adherir a la placa de vidrio, la placa de metal, y la lámina de resina adherente.

Tabla 5

	Ejemplo 19*	Ejemplo 20*	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo comp. 12	Ejemplo comp. 13	Ejemplo comp. 14
Elastómero termoplástico (A) (partes en masa)							
A1-5	100				100		
A1-6		100				100	
A1-4			100	100			100
A2-1				30			
Polivinil acetal (B) (partes en masa)							
B-2	30	30	30	30			
Dureza [JIS A]	82	78	61	69	57	72	52
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	2,5	6,8	4,1	3,5	3,1	7,8	14
Alargamiento a la rotura por tracción (%)	250	1200	900	800	400	1.100	1.100
Fuerza de adhesión (N/25 mm)	12	10	17	34	0,1	0,3	3,3
	4,4	28	35	30	0	2	1
	8	7	11	23	0	0	1,5
	12	5,8	16	9,2	0	0	1
Formabilidad	A	A	A	A	A	A	A

* No forma parte de la invención

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición polimérica termoplástica, que comprende un elastómero termoplástico basado en estireno (A) y un polivinil acetal (B), en donde el elastómero termoplástico (A) es un copolímero de bloques, que tiene un bloque polimérico de un compuesto vinil aromático y un bloque polimérico de un compuesto de dieno conjugado, o un producto de la hidrogenación del mismo, y en donde el contenido de polivinil acetal (B) es de 0,1 a 100 partes en masa, en relación a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).
- 10 **2.** La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 1, en donde las partículas del polivinil acetal (B) se dispersan en una matriz del elastómero termoplástico (A).
- 3.** La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 2, en donde el polivinil acetal (B) tiene un diámetro medio de partículas de 5 μm o menor.
- 15 **4.** La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la dureza JIS-A según la norma JIS K6253 es de 93 o menor.
- 20 **5.** La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polivinil acetal (B) se obtiene mediante la acetalización de alcohol polivinílico que tiene un grado medio de polimerización de 100 a 4.000.
- 6.** La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el grado de acetalización del polivinil acetal (B) es de 55 a 88% en moles.
- 25 **7.** La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el polivinil acetal (B) es polivinil butiral.
- 8.** La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el elastómero termoplástico (A) comprende, tanto un elastómero termoplástico (A1) que no contiene un grupo funcional polar, como un elastómero termoplástico (A2) que contiene un grupo funcional polar, y una relación en peso (A2/A1) del mismo de 0,1/100 a 100/0,1.
- 30 **9.** Un artículo conformado, que comprende la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 **10.** El artículo conformado según la reivindicación 9, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a una cerámica o a un metal.
- 11.** El artículo conformado según la reivindicación 10, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a un vidrio.
- 40 **12.** El artículo conformado según las reivindicaciones 10 ó 11, en donde existe una capa continua del polivinil acetal (B) en una interfase entre la composición polimérica termoplástica y la cerámica o el metal.
- 45 **13.** El artículo conformado según la reivindicación 9, en donde la composición polimérica termoplástica se adhiere a un polímero polar, que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupo amida, grupo éster, grupo carbonato, grupo acetal, grupo éter, grupo sulfuro, grupo nitrilo, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupo carboxilo, grupo amino, y grupo ácido sulfónico.
- 50 **14.** El artículo conformado según la reivindicación 13, en donde el polímero polar es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliamida, poliéster, policarbonato, poliacetal, sulfuro de polifenileno, resina ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), alcohol polivinílico, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polivinil acetal, acetato de polivinilo, poli(met)acrilato, poliéter, policetona, ionómero, poliuretano, y poliurea.
- 55 **15.** Un adhesivo, que comprende la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Figura 1

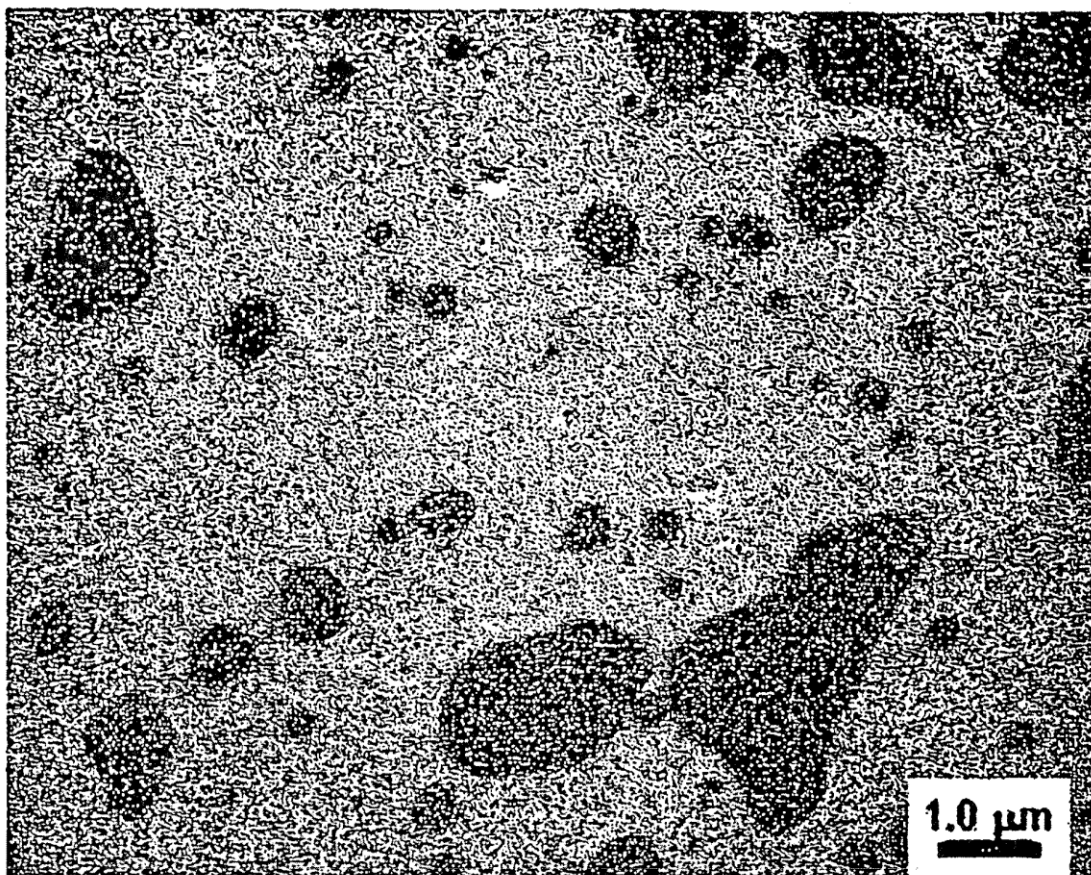


Figura 2

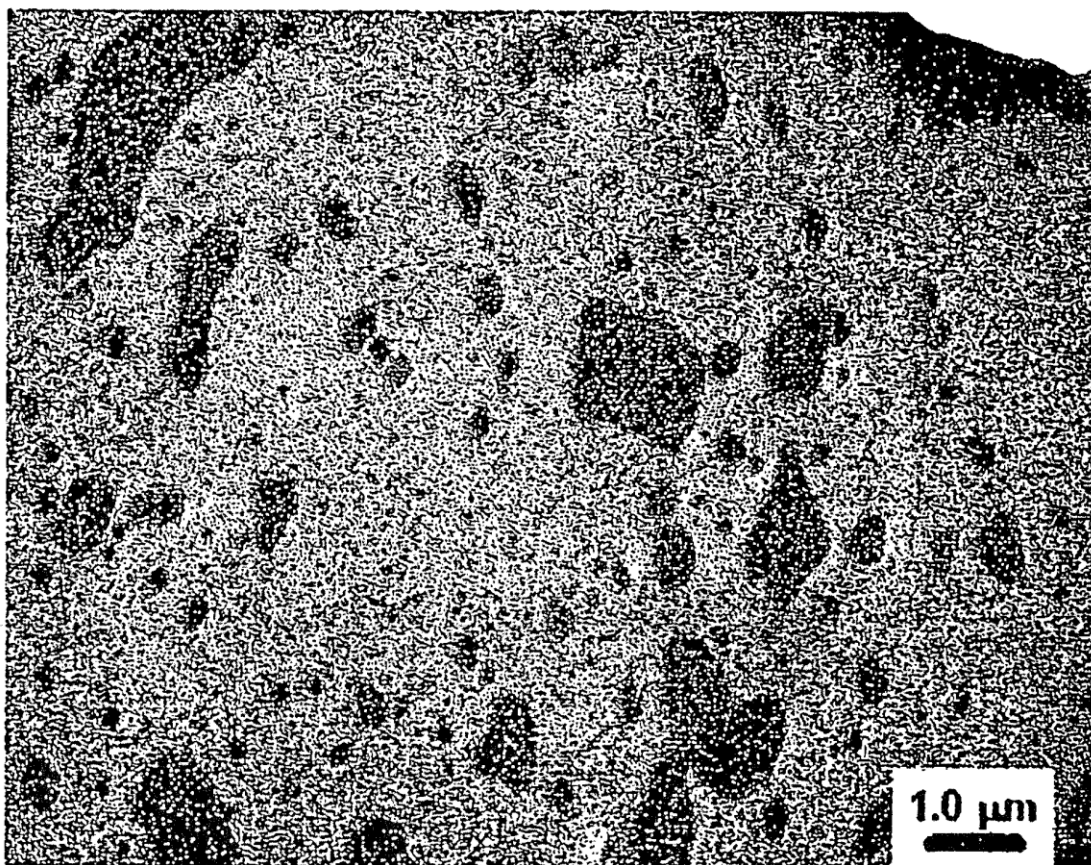


Figura 3

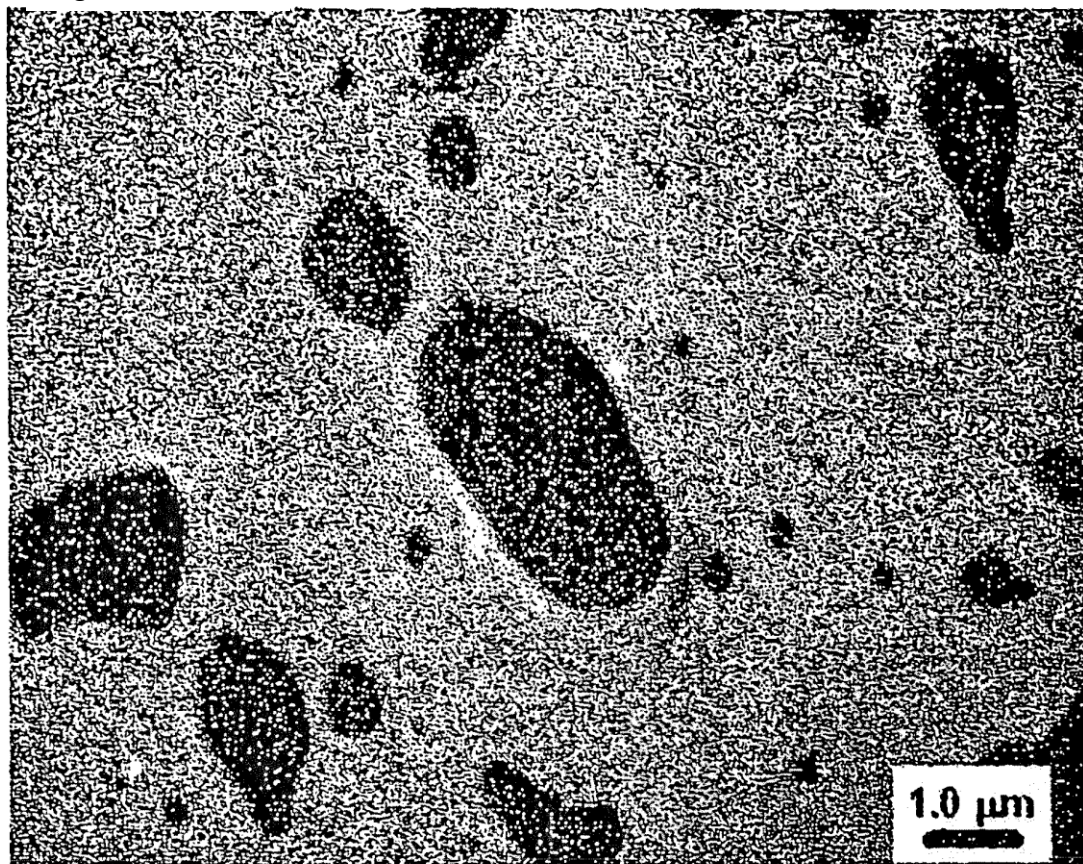


Figura 4

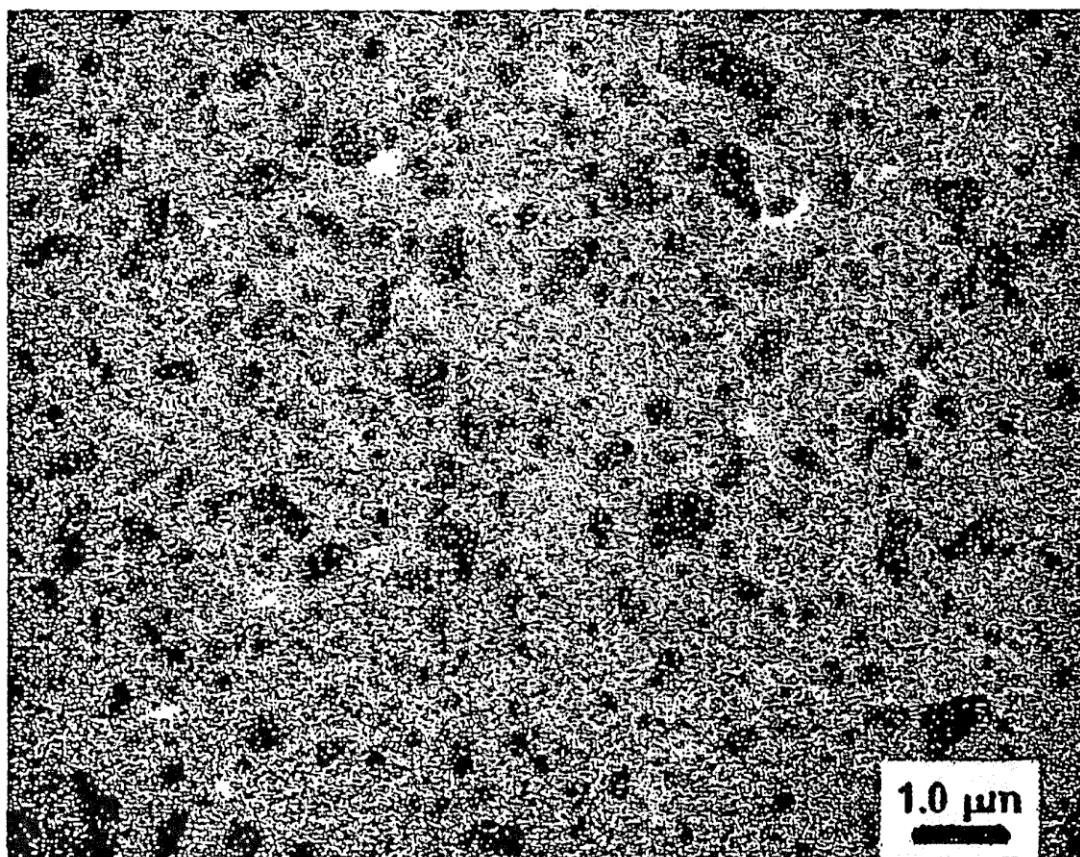


Figura 5

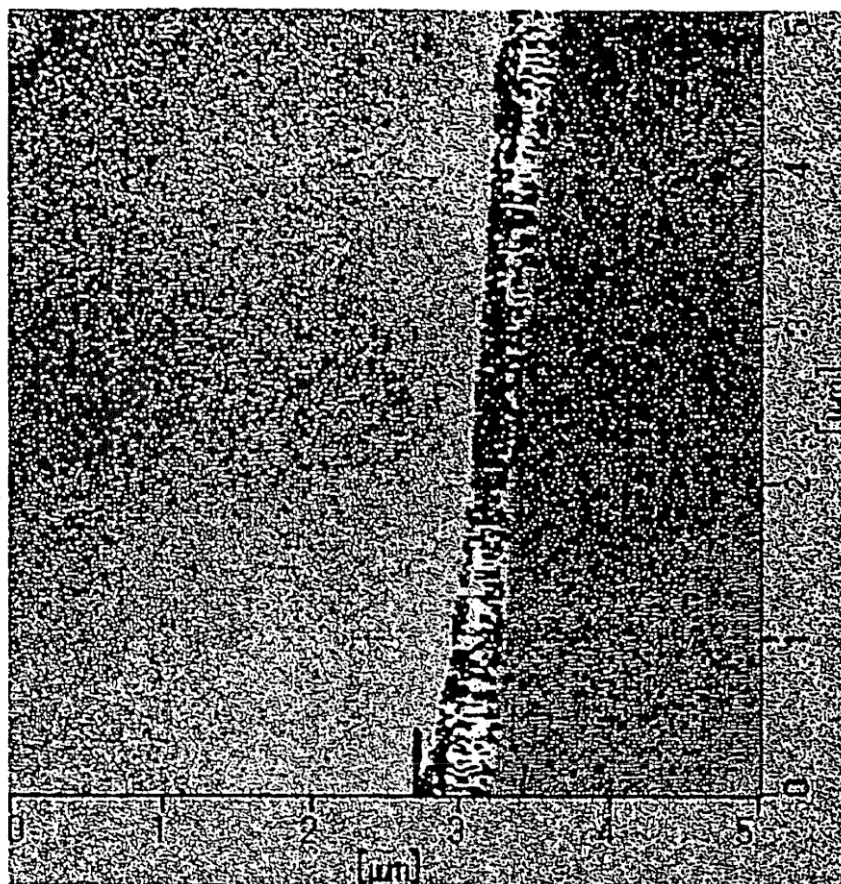


Figura 6



Figura 7

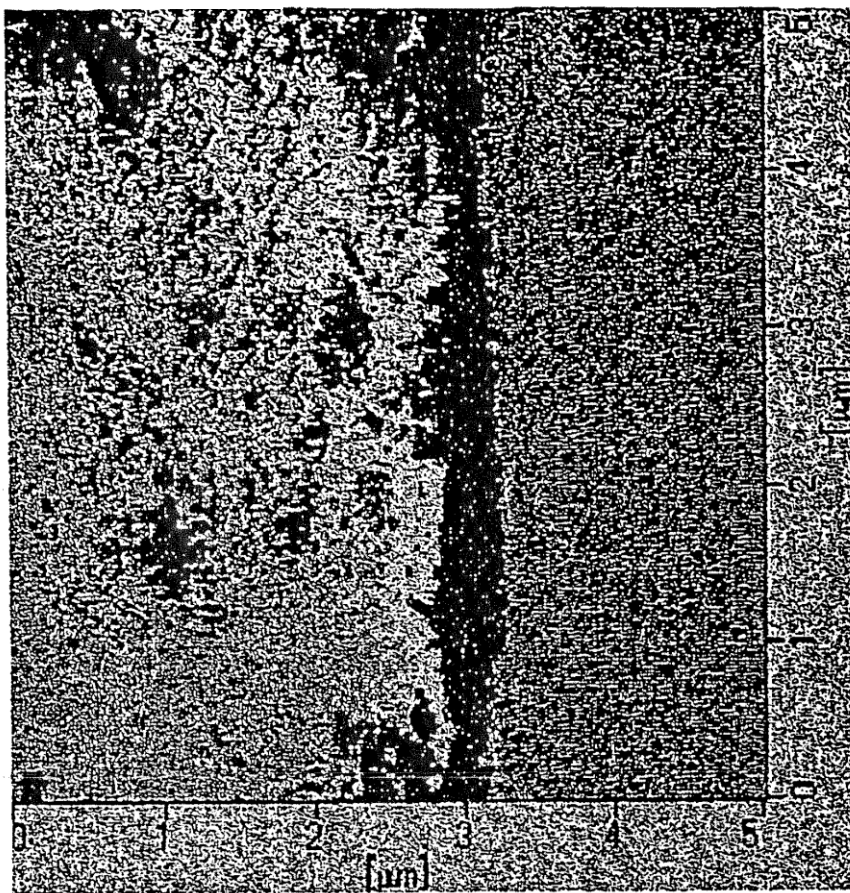


Figura 8

