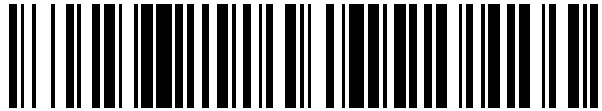


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 640**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2000 E 00911278 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1243616**

54 Título: **Composición de resina termoplástica**

30 Prioridad:

21.12.1999 JP 36241399

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

20.02.2014

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
3-23, Nakanoshima 3-chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, KATSUMI y
HOSHINA, TOSHIKAZU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 443 640 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina termoplástica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica rica en resistencia al calor y resistencia al aceite y excelente en propiedades de alargamiento por tracción.

Técnica anterior

10 Las resinas de estireno se usan mucho como material para moldeo por inyección o material formador de láminas debido a su rigidez, buena estabilidad y bajo coste. Sin embargo presentan grietas de tensión bajo la influencia de un aceite graso o disolvente orgánico y experimentan un drástico deterioro en propiedades físicas. Además, como son amorfas y presentan un punto de transición vítrea de aproximadamente 90°C, cambian fácilmente de forma a una temperatura relativamente baja no mayor que 90°C. Estas desventajas impiden su libre uso.

De acuerdo con esto, ha habido un intento de preparar una composición de resina con resistencia al aceite y resistencia química mejoradas por adición, a una resina de estireno, de una resina de propileno con excelente resistencia al aceite.

15 En la patente japonesa JP-A-54-53159 (El término "JP-A" como se usa en la presente memoria significa una "solicitud de patente Japonesa publicada no examinada") y la patente japonesa JP-A-54-13354 se proponen composiciones obtenidas por adición de un compatibilizador a una composición de una resina de estireno y una resina de propileno, que presentan dificultad de manera inherente en la mezcla, para mejorar su compatibilidad. Por ejemplo, en la patente japonesa JP-A-54-53159, se propone una composición termoplástica obtenida de una resina de poliestireno y una resina de polietileno o poli- α -olefina usando, como compatibilizador, un copolímero telebloque lineal, secuencial o radial hidrogenado de manera selectiva que comprende un compuesto A de vinilo aromático polimerizado y un elastómero B olefínico y presenta una estructura de A-B-A, A-(B-A-B)_n-A, A(BA)_nB, B(A)₄ o B[(AB)_nB]₄ (en las que, n representa un número entero de 1 a 10). En el copolímero de bloques que sirve como compatibilizador, un bloque del compuesto vinílico aromático polimerizado justifica preferiblemente 15 a 40% en peso de todos los polímeros de bloque, el elastómero B olefínico es preferiblemente un polibutadieno saturado hidrogenado y 30 a 50% de átomos de carbono de butadieno son cadenas laterales de vinilo. Como ejemplo específico, se describe un copolímero de bloques SEBS (por sus siglas en inglés) con un 30% en peso de un contenido en estireno ligado. Sin embargo, debido a su bajo contenido en el bloque de compuesto vinílico aromático, este copolímero de bloques carece de afinidad con una resina de estireno. Una cantidad del copolímero de bloques que puede existir en la interfase como compatibilizante para la resina de estireno y resina de propileno no es suficiente para que la composición resultante sea deficiente en propiedades de alargamiento por tracción. En la patente japonesa JP-A-56-38338, por otra parte, se propone una composición de resina termoplástica compuesta de una resina poliolefínica y una resina de poliestireno usando, como compatibilizador, un copolímero de bloques hidrogenado disponible por hidrogenación de un copolímero de bloques con al menos un bloque A de polímero de compuesto vinílico aromático y al menos un bloque B de polímero de dieno conjugado y que contiene 15 a 85% en peso de un compuesto aromático sustituido con vinilo ligado, saturando de ese modo al menos el 70% de los dobles enlaces en el copolímero de bloques. En Ejemplos, se describe como compatibilizador para una composición de una resina de estireno y una resina de propileno copolímeros de bloque hidrogenados de 4 tipos terminados en punta de A-B-A-B con un contenido en estireno ligado de 40% en peso y un contenido en vinilo, antes de hidrogenación, de 13%. Estos copolímeros de bloque hidrogenados implican desventajas tales como una estructura compleja y un procedimiento de preparación engorroso. De acuerdo con esto, hay una demanda de copolímero de bloques hidrogenado que presenta una estructura simple y se puede preparar fácilmente. En las patentes japonesas JP-A-5-186660 y JP-A-6-184366, se proponen composiciones de resina con excelente resistencia al calor, resistencia química y resistencia al aceite y compuestas de una resina de estireno modificada con caucho y una resina poliolefínica usando, como compatibilizador, un copolímero tribloque hidrogenado que comprende un bloque de estireno, bloque de isopreno y un bloque de estireno, justificando estos bloques de estireno el 40 a 70% en peso de estos bloques. El copolímero tribloque hidrogenado con un bloque de isopreno es, sin embargo, inferior en resistencia a la intemperie y resistencia al calor y presenta un problema en propiedades de reciclado. Además, estas composiciones de resina no siempre son satisfactorias en propiedades de alargamiento por tracción, debido a que es insuficiente la adhesión de la fase de resina de estireno y la fase de resina de propileno en la interfase en medio.

55 La patente europea 1 029 876 A, publicada después de la fecha de presentación de la presente invención, desvela una composición de resina que comprende una resina de polipropileno, una resina de poliestireno y un copolímero de bloques hidrogenado que comprende al menos dos bloques poliméricos, comprendiendo cada uno principalmente una unidad monomérica de compuesto hidrocarbonado vinílico aromático y al menos dos bloques de polímero hidrogenado, comprendiendo cada uno principalmente una unidad monomérica de butadieno hidrogenado.

La patente japonesa JP 4045140 A desvela una composición de resina termoplástica que comprende polipropileno, poliestireno y un copolímero de bloques con una estructura de bloque de estireno-etileno-butileno-estireno.

La patente japonesa JP 6192502 A desvela una composición de resina termoplástica que comprende polipropileno,

poliestireno y un copolímero de bloques hidrogenado producido por hidrogenación no menor que 70% de los dobles enlaces alifáticos de un copolímero de bloques de estireno/butadieno/estireno.

5 Un objeto de la invención es proporcionar una composición de resina termoplástica rica en resistencia al calor y resistencia al aceite y con excelentes propiedades de alargamiento por tracción por adición, a una resina de estireno y una resina de propileno, un copolímero de bloques hidrogenado con una estructura específica.

Descripción de la invención

El objeto de la invención se ha conseguido por una composición de resina termoplástica como se define en la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

10 La FIG. 1 ilustra una estructura de separación de fases de una composición de resina termoplástica del Ejemplo 1 de la invención observada por un microscopio electrónico de transmisión y la FIG. 2 ilustra una estructura de separación de fases de una composición de resina termoplástica del Ejemplo Comparativo 2 observada por un microscopio electrónico de transmisión.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

15 En la invención, los ejemplos de la resina (A) de estireno incluyen homopolímeros o copolímeros obtenidos usando, como componente monomérico, estireno, metilestireno, etilestireno, isopropilestireno, dimetilestireno, parametilestireno, cloroestireno, bromoestireno, viniltolueno o vinilxileno, copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-ácido acrílico, copolímero de estireno-acrilato, copolímero de estireno-ácido metacrílico, copolímero de estireno-acrilonitrilo y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Además, también se puede usar
20 una resina de poliestireno resistente al impacto obtenida por la mezcla de la resina de poliestireno ya descrita con al menos uno de, un caucho de butadieno, caucho de etileno-propileno y un caucho de estireno y butadieno o polimerización de injerto del último en el primero. La resina de estireno de la invención presenta preferiblemente un índice de fusión (IF: a 200°C bajo una carga de 5 Kg) de 0,5 a 20 g/10 min, más preferiblemente 1 a 10 g/10 min.

25 En la invención, no se impone ninguna limitación particular sobre la resina (B) de propileno en la medida en que sea un polímero obtenido por polimerización de un monómero de propileno como componente principal. Se puede usar una resina de propileno obtenida por copolimerización con hasta aproximadamente 20% en peso de otra α -olefina tal como etileno, buteno o 4-metilpenteno-1. Se puede usar o un copolímero aleatorio o copolímero de bloques. Por otra parte, una resina de propileno puede contener hasta aproximadamente 40% en peso de un elastómero termoplástico olefínico tal como un caucho copolimérico con al menos 2 α -olefinas seleccionadas de etileno, propileno, 1-buteno,
30 1-hexeno, 4-metil-penteno y 1-octeno o un caucho copolimérico que comprende una α -olefina y diversos monómeros. Ejemplos típicos del caucho copolimérico con al menos 2 α -olefinas incluyen (por sus siglas en inglés) caucho de copolímero de etileno y propileno (EPR), caucho de copolímero de etileno y buteno (EBR) y caucho de copolímero de etileno, propileno y dieno (EPDM). En la invención, se prefiere como resina (B) de propileno un homopolímero de polipropileno sindiotáctico o una resina de bloque de propileno y etileno con una temperatura del valor máximo de fusión del cristal por DSC de 155°C o mayor. Su uso eleva la temperatura de deformación por calor
35 de la composición resultante.

La resina de propileno de la invención tiene preferiblemente un caudal de masa fundida (CMF, a 230°C bajo una carga de 2,16 Kg) de 0,5 a 60 g/10 min, más preferiblemente 1 a 20 g/10 min. Los caudales de masa fundida
40 menores que 0,5 g/10 min deterioran la aptitud para ser moldeada o la aptitud para ser conformada la composición de resina termoplástica resultante, mientras los caudales de masa fundida que exceden de 60 g/min deterioran la resistencia al impacto. Los caudales de masa fundida fuera del intervalo ya descrito no son, por lo tanto, preferidos.

En la invención, el copolímero (C) de bloque hidrogenado comprende al menos dos bloques X₄ de poliestireno y al menos un bloque Y de polibutadieno, en el que al menos el 70% de los dobles enlaces del polibutadieno del bloque Y de polibutadieno ha sido hidrogenado. El bloque X de poliestireno puede ser un homobloque de estireno o un
45 bloque que comprende estireno como componente principal y 40% en peso o menos de otro compuesto de vinilo aromático copolimerizable con estireno. Ejemplos del otro compuesto vinílico aromático incluyen α -metilestireno, 4-metilestireno, 1,1-difeniletileno y divinilbenceno. El bloque Y de polibutadieno puede ser un homobloque de butadieno o un bloque que comprende butadieno como componente principal y un 40% en peso o menos de otro compuesto de dieno conjugado o compuesto vinílico aromático copolimerizable con butadieno. Ejemplos del otro compuesto diénico conjugado copolimerizable con butadieno incluyen: isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, mirceno y ocimeno, mientras que los del compuesto vinílico aromático incluyen estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, 1, 1-difeniletileno y divinilbenceno.

55 Cuando el contenido en estireno excede de 80% en peso, la afinidad con la fase de resina de estireno llega a ser excesiva y el copolímero de bloques hidrogenado se incorpora de manera inevitable en la fase de la resina de estireno, dando como resultado también efectos de compatibilización de manera insatisfactoria. Cuando el

copolímero (C) de bloque hidrogenado contiene otro compuesto vinílico aromático además de estireno, el contenido en estireno significa % en peso de todos los compuestos vinílicos aromáticos.

5 Cuando el contenido 1,2-ligado de la unidad de butadieno del bloque de polibutadieno es menor que 30% en peso, el bloque de polibutadieno y la resina de propileno después de hidrogenación carece de afinidad en medio, que evita que el copolímero de bloques hidrogenado ocasione suficientes efectos de compatibilización.

En el copolímero (C) de bloque hidrogenado, se han hidrogenado al menos el 70% de los dobles enlaces del polibutadieno del bloque de polibutadieno. Los índices de hidrogenación menores que 70% tienden a disminuir las propiedades de alargamiento y la resistencia al calor de la composición resultante.

10 Se prefiere que el bloque X de poliestireno del copolímero (C) de bloque hidrogenado tenga un peso molecular promedio ponderal de 5.000 a 50.000, mientras que el bloque Y de polibutadieno tiene un peso molecular promedio ponderal de 5.000 a 70.000. Los pesos moleculares promedio ponderales del bloque X de poliestireno no mayores que 5.000 disminuyen la afinidad con la resina de estireno del bloque X de poliestireno, mientras que los pesos moleculares promedio ponderales del bloque Y de polibutadieno Y no mayores que 5.000 disminuyen la afinidad con la resina de propileno del bloque Y de polibutadieno hidrogenado, conduciendo a efectos de compatibilización inferiores. Cuando el peso molecular promedio ponderal del bloque X de poliestireno es 50.000 o mayor o el peso molecular promedio ponderal del bloque Y de polibutadieno es 70.000 o mayor, por otra parte, el peso molecular que llega a ser demasiado grande como el copolímero de bloques hidrogenado causa un aumento en la viscosidad de la masa fundida. Después, la dispersión en la composición de resina que comprende una resina de estireno y una resina de propileno llega a ser insuficiente, dando como resultado efectos de compatibilización inferiores.

20 El copolímero (C) de bloque hidrogenado tiene preferiblemente un caudal de masa fundida (CMF, a 230°C bajo una carga de 2,16 Kg) de 0,1 a 50 g/10 min, más preferiblemente 0,5 a 20 g/10 min, aún más preferiblemente 1 a 10 g/10 min. A un caudal de masa fundida menor que 0,1 g/10 min, la viscosidad de la masa fundida llega a ser demasiado alta, que hace imposible obtener suficientes efectos de compatibilización. Los caudales de masa fundida que exceden de 50 g/min, por otra parte, hacen imposible obtener efectos reforzantes en la interfase entre la resina de estireno y la resina de propileno.

25 En la invención, es necesario que al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, del copolímero (C) de bloque hidrogenado exista en la interfase entre la resina (A) de estireno y la resina (B) de propileno. A un índice existente menor que 50%, incluso si la resina de estireno y la resina de propileno forman una estructura de separación de fases de impregnación de manera mutua, la composición resultante no presenta excelentes propiedades de alargamiento por tracción debido a una resistencia a la adhesión inferior en su interfase.

30 En la invención, la resina (A) de estireno y la resina (B) de propileno se mezclan a una relación en peso de 95:5 a 5:95. Es posible ajustar esta relación de composición, por ejemplo, para aumentar la proporción de la resina (A) de estireno cuando se desea elevar la rigidez o para aumentar la proporción de la resina de propileno cuando son importantes la resistencia al calor y la resistencia al aceite. Desde el punto de vista del equilibrio entre rigidez y resistencia al calor o resistencia al aceite, una relación en peso preferida de la resina (A) de estireno a la resina (B) de propileno es 80:20 a 40:60.

40 La cantidad del copolímero (C) de bloque hidrogenado es 2 a 30 partes en peso, preferiblemente 5 a 15 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina (A) de estireno y la resina (B) de propileno. Cantidades menores que 2 partes en peso no pueden ocasionar suficientes efectos de compatibilización. Las cantidades que exceden de 30 partes en peso disminuyen la rigidez y además, no son económicas.

45 En la invención, se emplea como una opción para el copolímero (c) de bloque hidrogenado, un copolímero tribloque con una estructura X-Y-X. En este caso, el contenido en estireno del copolímero (C) de bloque hidrogenado excede de 50% en peso pero no es mayor que 80% en peso. El contenido 1,2-ligado del bloque Y de polibutadieno del copolímero (C) de bloque hidrogenado es 30 a 80% en peso, preferiblemente 45 a 75% en peso, más preferiblemente 55 a 70% en peso.

Como otra opción en la invención, el copolímero (C) de bloque hidrogenado tiene una estructura Y-X-Y-X o Y-X-Y-X-Y. También en este caso, el contenido en estireno del copolímero (C) de bloque hidrogenado excede de 50% en peso pero no es mayor que 80% en peso. El contenido 1,2-ligado del bloque Y de polibutadieno del copolímero (C) de bloque hidrogenado es en este caso 30% en peso o mayor pero menor que 60% en peso.

50 No se impone ninguna limitación particular en el procedimiento de preparación del copolímero (C) de bloque hidrogenado y se adopta un procedimiento conocido. Por ejemplo, un copolímero de bloques que comprende un bloque X de poliestireno y un bloque Y de polibutadieno se puede preparar en un disolvente inerte usando una técnica de polimerización aniónica viviente en presencia de un catalizador de litio orgánico, técnica que se ha descrito en la patente japonesa JP-B-36-19286. Se describe específicamente que, se puede preparar, por ejemplo, por formación de manera sucesiva de bloques en el orden de X, Y y X en presencia de, como catalizador de organolitio, un compuesto de monolitio tal como n-butil litio, sec-butil litio o terc-butil litio, formando un copolímero de bloques viviente de dos tipos X-Y en el orden de X e Y y formando después un copolímero tribloque de una estructura X-Y-X usando un agente de acoplamiento bifuncional o formando un copolímero tribloque de una

estructura X-Y-X en el orden de Y y X usando un compuesto de dilio.

El contenido en estireno del copolímero (C) de bloque hidrogenado de la invención se ajusta por una composición de monómero alimentada de estireno y butadieno. En la polimerización, se puede usar un compuesto polar o agente de aleatorización para el fin de ajustar una velocidad de polimerización o cambiar la microestructura (relación cis, trans o 1,2-ligado) del bloque de butadieno polimerizado.

Los ejemplos de disolvente polar o agente de aleatorización incluyen aminas tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trimetilamina, trietilamina y diazobis[2.2]octano, éteres tales como tetrahidrofurano, dietilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dibutil éter, tioéteres, fosfinas, fosforamidas, sulfonatos de alquilbenzeno y alcóxidos de potasio o sodio.

Se puede obtener un copolímero de bloques hidrogenado con al menos 70% de los dobles enlaces del bloque de butadieno que se ha hidrogenado de manera selectiva sometiendo una disolución del copolímero de bloques obtenida anteriormente en un disolvente hidrocarbonado o una disolución obtenida por disolución del copolímero de bloques en un disolvente hidrocarbonado a reacción de hidrogenación (que de ahora en adelante se denominará "hidrogenación"). La hidrogenación de la disolución de copolímero de bloques se puede realizar mientras el extremo esté activo o después de inactivar el extremo activo mediante un finalizador de la polimerización.

Como catalizador que se tiene que usar para hidrogenación, se conocen (1) un sistema catalítico heterogéneo de tipo soportado y (2) un catalizador homogéneo usando un catalizador de Ziegler o un compuesto de titanoceno. Según un procedimiento como se describe en las patentes japonesas JP-B-42-8704 o JP-B-43-6636, preferiblemente un procedimiento como se describe en las patentes japonesas JP-B-63-441 o JP-B-63-5401, se realiza hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación en un disolvente inerte, según lo cual está disponible una disolución de un copolímero de bloques hidrogenado.

Retirando el disolvente de la disolución de un copolímero de bloques hidrogenado así obtenido de una manera convencional, se puede obtener el copolímero de bloques hidrogenado. Se puede adoptar una etapa para extracción de cenizas de un metal si es necesario. Se puede usar un finalizador de reacción, antioxidante, neutralizante o tensioactivo cuando sea necesario.

A la composición de resina termoplástica de la invención, se puede añadir cualquier aditivo cuando sea necesario. No se impone ninguna limitación particular sobre la naturaleza del aditivo en la medida en que se emplee comúnmente para reparación de una resina. Ejemplos incluyen cargas inorgánicas tales como sílice, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de calcio y talco, fibras orgánicas, pigmentos tales como óxido de titanio, negro de carbón y óxido de hierro, lubricantes o agentes de liberación del molde tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y estireno-bis-estearamida, plastificantes tales como organopolisiloxano y aceites de parafina, antioxidantes tales como fenol impedido y antioxidantes de fósforo, retardantes de llama, absorbentes de ultravioleta, agentes antiestáticos y agentes reforzantes tales como fibras de vidrio, fibras de carbono y monocristales filamentosos de metal; los otros aditivos y mezclas de los mismos.

No se impone ninguna limitación particular en el método de preparación de la composición de resina de la invención en la medida en que permita la existencia de al menos 50% del copolímero (C) de bloque hidrogenado en la interfase entre la fase de resina (A) de estireno y la fase (B) de la resina de propileno. Se puede utilizar un método conocido. Ejemplos incluyen un método de amasado de componentes en un estado fundido en un mezclador empleado comúnmente tal como mezclador Banbury, extrusor de un solo husillo, extrusor de doble husillo, co-amasador o un extrusor de múltiples husillos o un método de disolución o dispersión de componentes en un disolvente y retirando después el disolvente por calentamiento. Se prefiere un método de amasado en condiciones que permitan una velocidad de cizallamiento de al menos 100 s^{-1} a 180°C o más, preferiblemente 200°C o más, bajo la que la fase de la resina (A) de estireno, fase de la resina (B) de propileno y el copolímero (C) de bloque hidrogenado se pueden mezclar y fundir de manera suficiente y el copolímero (C) de bloque hidrogenado se desplaza a la interfase entre la fase de la resina (A) de estireno y la fase de la resina (B) de propileno. Se prefiere el uso de un extrusor de doble husillo. Los componentes se amasan preferiblemente una vez por el método ya descrito para formar gránulos patrón, seguido por moldeado o formación y, si es necesario, moldeado por expansión.

A continuación, se muestran Ejemplos para ilustrar la presente invención con más detalle a continuación, pero no se debería interpretar que la invención esté limitada a los mismos. Los valores mostrados en estos Ejemplos se midieron por los métodos descritos a continuación. En los Ejemplos, la "parte" y "%" está en términos de peso a menos que se indique de otro modo en particular. Se realizaron mediciones en los Ejemplos según los siguientes métodos.

(1) Contenido en estireno: medido por espectroscopía infrarroja basada en la absorción de un grupo fenilo a 679 cm^{-1} .

(2) Contenido 1,2-ligado del bloque de polibutadieno: por medida por espectroscopía infrarroja y calculado a partir del método de Hampton.

(3) Relación de hidrogenación: calculada a partir de espectro de RMN de ^1H de 100 MHz usando tetracloruro de

etileno como disolvente.

(4) Peso molecular promedio ponderal: medido usando cromatografía de permeación en gel (GPC) a 40°C en un disolvente de THF.

5 (5) Propiedades de alargamiento por tracción: Se midió un alargamiento por tracción a la rotura de una pieza de ensayo moldeada por inyección de una composición de resina según ASTM D638 y se usó como un índice.

(6) Rigidez: Se midió el módulo de flexión de una pieza de ensayo moldeada por inyección de una composición de resina por un ensayo de unión de tres puntos según ASTM D790 y se usó como un índice.

10 (7) Resistencia al calor: Se midió una temperatura de reblandecimiento vicat de una pieza de ensayo moldeada por inyección de una composición de resina bajo una carga de 9,81 N (1 kgf) según ASTM D5125 y se usó como un índice.

15 (8) Resistencia al aceite: Se conformó una composición de resina en una lámina de 1 mm de espesor mediante un extrusor de lámina. Usando la lámina, se conformó un envase de 2 cm de altura x 10 cm de longitud x 10 cm de ancho. Después de aplicación de un aceite de nuez de coco sintético a la superficie interior del envase, se calentó en una estufa durante 1 hora. Se usó una temperatura de calentamiento a la que a que una relación cambiante del volumen interno del envase por el calentamiento ya descrito llegó a ser 10% o más como índice.

20 (8) Estructura de separación de fases: Se cortó de una pieza moldeada por inyección de una composición de resina, una sección ultra delgada a lo largo de una cara paralela a una dirección de flujo, en moldeado o conformación, de la resina mediante un ultra-micrótopo y se tiñó con tetraóxido de rutenio. De la observación de la imagen a aumento de x25.000 bajo un microscopio electrónico de transmisión, se observó la estructura de separación de fases de la fase de resina de estireno y la fase de resina de propileno.

25 (10) Relación existente de copolímero de bloques en la interfase (una relación del copolímero de bloques hidrogenado que existe en la interfase entre la fase de la resina de estireno y la fase de resina de propileno se midió y se calculó basándose en la cantidad total del copolímero de bloques hidrogenado por el método ya descrito y se usó como un índice): Se fotografió una imagen obtenida por la observación (9) ya descrita de la estructura de separación de fases bajo un microscopio electrónico de transmisión. Basado en el análisis de esta imagen fotografiada, se midió un área del copolímero de bloques hidrogenado existente en la fase de resina de estireno o la fase de resina de propileno y se calculó su relación (a) al área total sometida a análisis de la imagen. Suponiendo que una relación en peso del copolímero de bloques hidrogenado calculada de la relación de mezcla de la composición de resina fue (b), una relación (c) del copolímero de bloques hidrogenado que existe en la interfase entre la fase de la resina de estireno y la fase de resina de propileno fue $((b)-(a))/(b) \times 100\%$. Esta relación se usó como índice.

30

Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

35 A una temperatura mantenida a 50°C, se alimentó un autoclave con un volumen de contenido de 5 litros y provisto de agitador y una camisa con 250 g de estireno y 1.250 g de ciclohexano que se habían purificado con anterioridad. La polimerización se inició por adición a la misma de 0,5 g, en términos de butil-litio, de una disolución de hexano de butil litio. Una hora después de la adición del catalizador, se añadieron 250 g de butadieno y 1.250 g de ciclohexano, que se habían purificado y secado con anterioridad y se polimerizaron a 50°C. Después de una hora, se añadieron 250 g de estireno y 1.250 g de ciclohexano y se realizó polimerización durante 1 hora. En la polimerización, se añadió tetrametiletilendiamina para regular el contenido 1,2-ligado del resto del bloque de polibutadieno.

40 Se diluyó la disolución de copolímero de bloques resultante con ciclohexano a una concentración de 5% en peso. A la disolución de copolímero de bloques diluido, se añadieron 1.175 g, en términos de níquel, de una disolución de hexano de octenoato de níquel y 6,85 g, en términos de trietilaluminio, de una disolución de hexano de trietilaluminio como catalizador. Se hizo reaccionar la mezcla resultante a 50°C durante aproximadamente 6 horas bajo presión de hidrógeno. La disolución de copolímero de bloques hidrogenado resultante se lavó tres veces con una disolución de ácido clorhídrico acuosa. De la disolución de copolímero hidrogenado así lavada, se precipitó el copolímero hidrogenado usando metanol en exceso. Se secó el precipitado a presión reducida. Se encontró que el copolímero (I) de bloque hidrogenado resultante presentaba un contenido en estireno de 67%, un contenido 1,2-ligado del bloque de polibutadieno de 41% y una relación de hidrogenación de 97%.

45

50 De una manera similar, se prepararon los copolímeros de bloque (I) a (VII) hidrogenados con una estructura como se describe en la Tabla 1.

Tabla 1

Estructura de copolímero hidrogenado	I	II	III	IV	V	VI	VII
Estructura de bloque	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X-Y	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X
Contenido en estireno	67%	70%	50%	67%	35%	68%	67%
Peso molecular de bloque X de poliestireno	15.000	15.000	16.000	15.000	10.000	15.400	15.000
Contenido 1,2-ligado de bloque Y de polibutadieno	40%	65%	40%	40%	41%	20%	40%
Peso molecular de bloque Y de polibutadieno	15.000	13.000	32.000	75.000	37.000	14.500	15.000
Relación de hidrogenación de bloque Y de polibutadieno	97%	98%	97%	97%	96%	96%	20%

5 Se mezcló cada uno de siete copolímeros de bloque hidrogenados así obtenidos con una resina de estireno de resistencia al impacto comercialmente disponible (HIPS, "SR500", producto de Dainippon Ink & Chemicals, Inc.),
 10 resina de estireno (GPPS, "G9305", producto de A & M styrene Co., Ltd.) o resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, "A4130", producto de Asahi Kasei Corporation) y una resina de propileno de bloque (b-PP, "K7019", producto de Chisso Corporation) a una relación como se muestra en la Tabla 2 ó 3, seguido por la mezcla durante aproximadamente 10 minutos en un supermezclador. Se amasó la mezcla resultante en un estado fundido a 210 a 230°C en un extrusor de doble husillo de 30-mmØ, según lo cual se obtuvo una composición en la forma de gránulos. En estos gránulos se midieron varias propiedades. Las relaciones de composición y los resultados de medición se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Estructura de copolímero de bloques hidrogenado	I	I	I	I	II	III	IV	I
Copolímero de bloques hidrogenado (partes)	6	15	6	10	6	6	6	15
HIPS (% en peso)	70	70	50		70	70	70	
GPPS (% en peso)				70				
ABS (% en peso)								70
b-PP (% en peso)	30	30	50	30	30	30	30	30
Alargamiento a la rotura (%)	120	180	300	100	240	100	130	100

(continuación)

Temperatura de deformación por calor (°C)	107	107	112	107	109	108	107	105
Módulo flexural (kN (kgf/cm ²))	175 (17.800)	161 (16.400)	153 (15.600)	216 (22.000)	169 (17.200)	163 (16.600)	170 (17.300)	151 (15.400)
Resistencia al aceite (°C)	105	103	115	105	109	102	108	110
Estructura de separación de fases	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua	Impreg-nación mutua
Relación existente (%) de copolímero de bloques en interfase	85	70	95	83	90	70	87	67

Tabla 3

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Estructura de copolímero de bloques hidrogenado	-	V	VI	VII
Copolímero de bloques hidrogenado (partes)	0	6	6	6
HIPS (% en peso)	70	70	70	70
b-PP (% en peso)	30	30	30	30
Alargamiento a la rotura (%)	3	15	30	21
Temperatura de deformación por calor (°C)	106	106	107	108
Módulo de flexión (MN/m ² (kgf/cm ²))	1.864 (19.000)	1.550 (15.800)	1.619 (16.500)	1.373 (14.000)
Resistencia al aceite (°C)	70	81	86	83
Estructura de separación de fases	mar-isla	Impregna-ción mutua	Impregna-ción mutua	Impregna-ción mutua
Relación (%) existente de copolímero de bloques en la interfase	-	30	45	40

5 Estructura de separación de fases de cada una de las composiciones de resina termoplástica del Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 2 observada en un microscopio electrónico de transmisión como se muestra en las FIGS. 1 y 2, respectivamente. En la FIG. 2, una serie de copolímeros de bloque hidrogenados se dispersa en la fase de resina de propileno (la fase ligera no teñida), mientras que los copolímeros de bloque hidrogenados apenas existen en la interfase entre la fase de resina de estireno (la fase oscura teñida) y la fase de resina de propileno.

10 Las composiciones obtenidas en los Ejemplos de la invención presentarán todos resultados de manera satisfactoria en cualquier punto.

15 En el Ejemplo Comparativo 1 exento de un copolímero de bloques hidrogenado, las propiedades de alargamiento por tracción son inferiores y la resistencia al aceite es insuficiente. En el Ejemplo Comparativo 2 en el que el contenido en estireno en el copolímero de bloques hidrogenado es demasiado pequeño, el copolímero de bloques hidrogenado tiene excesiva afinidad con la resina de propileno, que aumenta la relación existente del copolímero de bloques hidrogenado en la fase de la resina de propileno. Esto significa que la cantidad del copolímero de bloques

5 hidrogenado no es suficiente para reforzar la adhesión en la interfase entre la fase de la resina de estireno y la fase de la resina de propileno, dando como resultado propiedades inferiores de alargamiento por tracción y resistencia al aceite. En el Ejemplo Comparativo 3, como el contenido 1,2-ligado del bloque de polibutadieno del copolímero de bloques hidrogenado es demasiado pequeño, la afinidad con la resina de propileno disminuye, conduciendo a un aumento en la relación existente del copolímero de bloques hidrogenado en la fase de la resina de estireno. Esto hace la adhesión en la interfase insuficiente, según lo cual las propiedades de alargamiento por tracción y resistencia al aceite llegan a ser inferiores. En el Ejemplo Comparativo 4, una relación de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado llega a ser demasiado pequeña y la afinidad con la resina de propileno disminuye, a fin de que la relación existente del copolímero de bloques hidrogenado en la interfase llegue a ser insuficiente, dando como resultado propiedades de alargamiento por tracción y resistencia al aceite inferiores.

10

Aplicabilidad industrial

15 El copolímero (C) de bloque hidrogenado que se tiene que usar en la invención existe en la interfase entre una fase de resina de estireno y una fase de resina de propileno y refuerza esta interfase, que hace posible proporcionar una composición de resina termoplástica con excelente resistencia al calor y resistencia al aceite y con incomparables propiedades de alargamiento por tracción.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina termoplástica que comprende:

(A) una resina de estireno;

(B) una resina de propileno y

5 (C) un copolímero de bloques hidrogenado que comprende al menos dos bloques X de poliestireno y al menos un bloque Y de polibutadieno, en la que el copolímero de bloques hidrogenado es un copolímero tribloque con una estructura X-Y-X o un copolímero de bloques con una estructura X-Y-X-Y o estructura Y-X-Y-X-Y, habiéndose hidrogenado al menos 70% de los dobles enlaces del polibutadieno del bloque Y de polibutadieno,

10 en la que el copolímero (C) de bloque hidrogenado tiene un contenido en estireno que excede de 50% en peso pero no mayor que 80% en peso, una relación en peso del componente (A) al componente (B) es 95:5 a 5:95, un contenido del componente (C) es 2 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de los componentes (A) y (B), y al menos 50% del componente (C) existe en la interfase entre una fase del componente (A) y una fase del componente (B) y

15 en la que en el caso de que el componente (C) sea el copolímero tribloque con una estructura X-Y-X, el contenido 1,2-ligado del bloque Y de polibutadieno es 30 a 80% en peso y

en el caso de que el componente (C) sea el copolímero de bloques con una estructura X-Y-X-Y o estructura Y-X-Y-X-Y, el contenido 1,2-ligado del bloque Y de polibutadieno del componente (C) es al menos 30% en peso pero menor que 60% en peso, midiéndose el contenido 1,2-ligado del bloque Y de polibutadieno por espectroscopía infrarroja y calculándose a partir del método Hampton,

20 siempre que se excluya una composición de resina como a continuación:

una composición de resina que comprende:

(A) 20 a 80 partes en peso de una resina de poliestireno,

(B) 20 a 80 partes en peso de una resina de polipropileno y

25 (C) 1 a 40 partes en peso de un copolímero de bloques hidrogenado que comprende al menos dos bloques A poliméricos, comprendiendo cada uno principalmente una unidad monomérica de compuesto hidrocarbonado vinílico aromático y al menos dos bloques b poliméricos hidrogenados, comprendiendo principalmente cada uno una unidad monomérica de butadieno hidrogenado, habiéndose hidrogenado al menos 90% de los dobles enlaces olefinicamente insaturados en los bloques poliméricos que comprenden principalmente una unidad monomérica de butadieno antes de hidrogenación,

30 en la que al menos uno del bloque en el extremo del copolímero de bloques hidrogenado es el bloque B polimérico,

en la que la proporción de los bloques B terminales en el copolímero de bloques hidrogenado es al menos 0,1% en peso pero menor que 9,1% en peso,

en la que la proporción del compuesto hidrocarbonado vinílico aromático en el copolímero de bloques hidrogenado es al menos 25% en peso pero menor que 80% en peso y

35 en la que el contenido 1,2-ligado de los bloques poliméricos que comprenden principalmente una unidad monomérica de butadieno antes de hidrogenación medida usando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN) es, de promedio, al menos 60% en moles pero menor que 99% en moles.

40 2. La composición de resina termoplástica según la reivindicación 1, en la que en el componente (C), el bloque X de poliestireno tiene un peso molecular de 5.000 a 50.000 y el bloque Y de polibutadieno tiene un peso molecular de 5.000 a 70.000.

3. La composición de resina termoplástica según la reivindicación 1 ó 2, en la que una relación en peso del componente (A) al componente (B) es 80:20 a 40:60.

Fig. 1

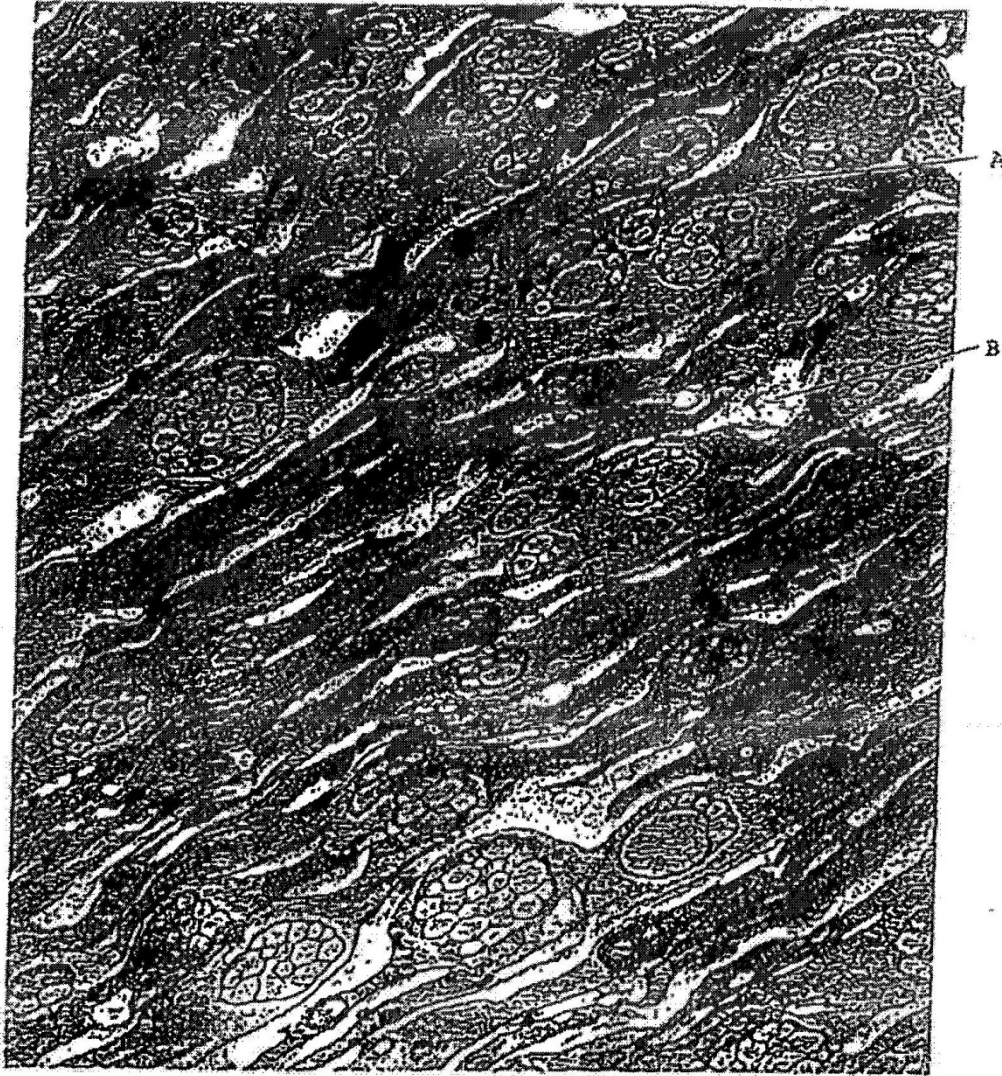


Fig. 2

