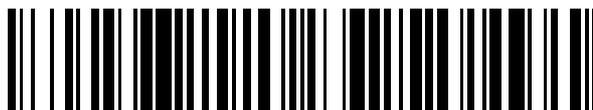


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 694**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2001 E 01978837 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 1258498**

54 Título: **Polímero hidrogenado**

30 Prioridad:

25.10.2000 JP 2000325048

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

23.04.2014

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es:

**SASAGAWA, MASAHIRO;
SASAKI, SIGERU;
TAKAYAMA, SHIGEKI y
SATO, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 694 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

Polímero hidrogenado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un polímero hidrogenado que es excelente en cuanto a resistencia mecánica, resistencia térmica, alterabilidad a la intemperie y capacidad de procesamiento y proporciona composiciones que tienen elevada resistencia frente a impactos y excelente aptitud de moldeado cuando se mezcla con otras resinas termoplásticas o polímeros de caucho. La invención también se refiere a una composición que contiene el polímero y una película o una lámina que contiene el polímero.

Técnica anterior

10 Presentando dobles enlaces insaturados, un polímero de dieno conjugado es inferior en cuanto a estabilidad térmica, alterabilidad a la intemperie y resistencia frente a ozono. Durante mucho tiempo, se han conocido métodos para mejorar estas propiedades por medio de hidrogenación de los dobles enlaces saturados. Dichos métodos se describen, por ejemplo, en el documento JP-A-56-30447 y JP-A-2-36244.

15 Por otra parte, un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un dieno conjugado y un hidrocarburo vinil aromático posee elasticidad a temperatura ambiente sin vulcanizado tal como caucho natural vulcanizado y caucho sintético y exhibe la misma capacidad de procesamiento a temperatura elevada que las resinas termoplásticas y, por tanto, se ha usado ampliamente en los campos de modificación de plásticos, adhesivos sensibles a la presión, partes de automóvil y equipos médicos. Con el fin de conseguir características similares a partir de un polímero que consiste en un compuesto de dieno conjugado, recientemente se ha intentado hidrogenar un polímero de dieno conjugado que tiene un bloque rico en enlace de vinilo y un bloque pobre en enlace de vinilo en la cadena polimérica.

20 Por ejemplo, el documento JP-A-56-30455 describe una composición que comprende (1) un copolímero de dibloques hidrogenado que consiste en un primer bloque que tiene no más que 15 % en peso de una 1,2-microestructura y un segundo bloque que tiene al menos 30 % en peso de una 1,2-microestructura y (2) un polímero de α -olefina. El documento JP-A-3-128957 propone una composición elastomérica termoplástica que comprende (1) un polímero de dieno hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que consiste en segmentos de bloque de polibutadieno que tienen un contenido de enlaces 1,2-vinilo de no más que 20 % en peso y segmentos de bloque de los cuales la parte de unidades de butadieno tiene un contenido de enlaces de 1,2-vinilo de 25 a 95 % en peso en el butadieno y (2) una resina termoplástica y/o un polímero de caucho. El documento JP-A-10-25395 muestra una composición de copolímero de bloques obtenida por medio de hidrogenación de copolímeros de bloques que comprenden bloques poliméricos de dieno conjugado que tienen un contenido de enlaces de vinilo de menos que 90 % en peso y una diferencia de 10 % en peso o más entre los contenidos máximo y mínimo de enlace de vinilo en el polímero de dieno conjugado.

35 No obstante, estos copolímeros de bloques tienen una pobre resistencia mecánica. Los polímeros de dieno conjugado e hidrogenado que tienen además resistencia mecánica mejorada resultan deseados para uso individual o uso combinado con otras resinas termoplásticas o sustancias de caucho.

40 El documento US-5017660 describe un polímero de butadieno selectivo y parcialmente hidrogenado producido por medio de hidrogenación parcial y selectiva de un polímero de butadieno que comprende: (1) un contenido de estireno unido [S] de 0 a 40 % en peso; (2) un contenido de enlaces de vinilo [V] de 1 a 80 % en la parte de butadieno; (3) un peso molecular medio expresado en peso [Mw] de 10.000 a 1.000.000; y (4) una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,2 a 5,0; en la que el polímero de butadieno selectivo y parcialmente hidrogenado producido se caracteriza por (5) una proporción de hidrogenación [A] de 3 a 85 % de la parte de butadieno total; y (6) una proporción de hidrogenación [B] de 20 % o más en el resto de enlace de vinilo de la parte de butadieno; y en el que [A], [B], [S] y [V] satisfacen las relaciones de: (7) $[A]/([S] + [V])^{1/2}$ que es de 2 a 8; y (8) $[B][V]^{1/2} / [A]$ que es de 10 a 16.

45 El documento EP-A-1031586 describe un copolímero de bloques hidrogenado que comprende al menos dos bloques poliméricos A que comprenden cada uno un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos dos bloques B poliméricos hidrogenados, que comprenden cada uno una unidad monomérica de butadieno, de forma que al menos 90 % de los dobles enlaces olefinicamente insaturados de dicho bloque polimérico que comprende principalmente una unidad monomérica de butadieno antes de la hidrogenación se han hidrogenado, en el que al menos uno de los bloques en el extremo del copolímero de bloques hidrogenado es el bloque polimérico B, en el que la proporción de los bloques B poliméricos terminales del copolímero de bloques hidrogenado es al menos 0,1 % en peso pero menos que 9,1 % en peso, en el que la proporción de compuesto de hidrocarburo vinil aromático en el copolímero de bloques hidrogenado es mayor que 10 % pero menor que 25 %, en el que el contenido de enlaces 1,2 de los bloques poliméricos que comprenden principalmente una unidad monomérica de butadieno antes de la hidrogenación es, de media, al menos 62 % en moles pero menos que 99 % en moles, y en el que la diferencia ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$) entre la temperatura de iniciación de cristalización (T_{c1}) del homopolímero isotáctico y la temperatura de inicio de cristalización (T_{c2}) de una de sus mezclas con el copolímero de bloques hidrogenado es de

al menos 1,5 °C. Por medio de incorporación de dicho copolímero de bloques hidrogenado que tiene una estructura específica a la resina de polipropileno, se mejora la composición de resina de polipropileno resultante en el equilibrio entre flexibilidad, propiedad de blanqueo-tensión, turbidez y propiedad de formación de bloques de película.

5 Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un polímero hidrogenado excelente en cuanto a resistencia mecánica, resistencia térmica, alterabilidad a la intemperie y capacidad de procesamiento y adaptación para la producción industrial.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de polímero hidrogenado y otras resinas termoplásticas o polímeros de caucho que sea excelente en cuanto a resistencia frente a impactos y aptitud de moldeo.

Otro objeto de la invención es proporcionar una película o lámina que contenga el polímero hidrogenado que sea excelente en cuanto a resistencia frente a impactos y transparencia.

15 Los presentes inventores han llevado a cabo amplias investigaciones para solucionar los problemas anteriormente descritos y han descubierto, como resultado de ello, que se pueden lograr los objetivos anteriores por medio de un determinado polímero hidrogenado que es un producto de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido específico de enlaces de vinilo, en el que la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados están en una relación específica, y en el cual el peso molecular y la distribución de peso molecular se encuentran en intervalos específicos. La presente invención se ha completado en base a este descubrimiento.

20 La presente invención proporciona un polímero hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido medio de enlace de vinilo determinado por RMN de 20 % en peso o más y menos que 40 % en peso, hasta un grado tal que 85 % o más de los residuos de dobles enlaces de la parte de la unidad de dieno conjugado están hidrogenados, en el que

(1) la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la fórmula:

$$25 \quad -2,8 V + 100 < T < 2,8 V + 130$$

en la que T es la temperatura máxima de cristalización (° C) medida por medio de DSC; y V es el contenido (5) de enlaces de vinilo hidrogenados,

(2) el peso molecular es de 60.000 a 600.000, y

(3) la distribución de peso molecular es de 1,55 a 5,0.

30 La presente invención también proporciona una composición que comprende el polímero hidrogenado y una resina termoplástica y/o un polímero de caucho. La presente invención también proporciona una película o una lámina que contiene el polímero hidrogenado.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es un diagrama que muestra la relación entre temperatura de polimerización y contenido de enlaces de vinilo.

La Figura 2 es un termograma DSC del polímero hidrogenado del Ejemplo 1 que muestra la temperatura máxima de cristalización.

La Figura 3 muestra la relación entre contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y temperatura máxima de cristalización en los polímeros hidrogenados de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

40 Mejor modo de llevar a cabo la invención

El polímero hidrogenado de acuerdo con la presente invención es un producto de hidrogenación de un polímero cuyo contenido de enlaces de vinilo es de 20 % en peso o más y menos que 40 % en peso, preferentemente de 22 a 38 % en peso, todavía preferentemente de 25 a 35 % en peso. La expresión "contenido de enlaces de vinilo", según se usa en la presente memoria, indica la proporción de unidades de dieno conjugadas que constituyen el polímero a través de un enlace 1,2 o un enlace 3,4 en todas las unidades de dieno conjugadas que constituyen el polímero a través de un enlace 1,2, un enlace 3,4 y un enlace 1,4. Un polímero que tiene un contenido medio de enlaces de vinilo menor que 20 % en peso tiene una pobre idoneidad para la producción, ya que apenas se disuelve en un disolvente de hidrocarburo usado en la producción de un polímero hidrogenado. Además, un polímero hidrogenado procedente de dicho polímero tiene un efecto pobre en la mejora de la resistencia frente al impacto cuando se mezcla con resinas termoplásticas. Por otra parte, si el contenido medio de enlaces de vinilo supera 40 % en peso, el polímero hidrogenado tiene una menor resistencia a la tracción.

El polímero hidrogenado de la invención es un producto obtenido por medio de hidrogenación de 85 % o más, preferentemente 90 % o más, todavía preferentemente 92 % o más, de forma particularmente preferida 95 % o más, de los residuos de enlace doble de la parte de dieno conjugado del polímero de dieno conjugado anteriormente especificado. Si el grado de hidrogenación es menor que 85 %, el polímero tiene menor resistencia a la tracción.

5 La gran característica de la presente invención se basa en que la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la relación: $-2,8V + 100 < T < -2,8V + 130$, preferentemente $-2,8V + 105 < T < -2,8V + 125$, en la que T es la temperatura máxima de cristalización medida por medio de DSC, y V representa el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados. Cuando se observa una pluralidad de temperaturas máximas de cristalización, se toma la mayor de ellas. En el caso de un polímero de dieno conjugado hidrogenado, la temperatura máxima de cristalización está correlacionada con su contenido de enlaces de vinilo hidrogenados. Un polímero hidrogenado que no cumple la relación anterior tiene una menor resistencia a la tracción y, cuando se mezcla con las resinas termoplásticas, proporciona composiciones con rigidez reducida. La relación anterior se considera que se puede atribuir a la distribución del contenido de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación. Es decir, una variación grande del contenido de enlaces de vinilo entre las cadenas poliméricas tiene como resultado una mayor T. Cuando la diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlaces de vinilo es 10 % en peso, T es igual a $-2,8V + 125$. Las cadenas poliméricas pueden tener una distribución ahusada de contenido de enlaces de vinilo, siendo la diferencia máximo-mínimo menor que 10 % en peso. La diferencia máximo-mínimo del contenido de enlaces de vinilo, según se hace referencia en la presente memoria, indica una diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlaces de vinilo que se deciden por medio de las condiciones de polimerización, es decir, el tipo y la cantidad de un modificador de contenido de vinilo y la temperatura de polimerización. La diferencia máximo-mínimo del contenido de enlaces de vinilo en las cadenas poliméricas de dieno conjugado se puede controlar, por ejemplo, por medio de la temperatura de polimerización en la preparación del polímero de dieno conjugado. Con el tipo y la cantidad del modificador de contenido de vinilo, tal como un compuesto de amina terciaria o un compuesto de éter, estando sin modificar, la cantidad de enlaces de vinilo incorporados a la cadena polimérica se decide por medio de la temperatura de polimerización (véase los Ejemplos de Referencia descritos a continuación). Por consiguiente, un polímero producido por medio de polimerización isotérmica tiene enlaces de vinilo uniformemente distribuidos, mientras que un polímero producido a una temperatura creciente tiene una distribución de contenido de enlaces de vinilo tal que una parte obtenida en la etapa inicial (polimerizada a temperaturas más bajas) tiene un contenido de enlaces de vinilo más elevado mientras que una parte obtenida en la etapa última (polimerizado a temperaturas más elevadas) tiene un contenido de enlaces de vinilo más bajo.

El polímero hidrogenado de la presente invención tiene un peso molecular medio expresado en peso de 60.000 a 600.000, preferentemente de 70.000 a 500.000, todavía preferentemente de 80.000 a 400.000, y una distribución de peso molecular de 1,55 a 5,0, preferentemente de 1,6 a 4,5, todavía preferentemente de 1,85 a 4. Un polímero hidrogenado que tiene un peso molecular menor que 60.000 tiene una pobre resistencia a la tracción. Un polímero hidrogenado que tiene un peso molecular mayor que 600.000 tiene pobre capacidad de procesamiento. Un polímero hidrogenado que tiene una distribución de peso molecular menor que 1,55 tiene no solo pobre capacidad de procesamiento cuando se usa solo sino también poca aptitud de moldeado cuando se mezcla con resinas termoplásticas o polímeros de caucho. Un polímero hidrogenado que tiene una distribución de peso molecular mayor que 5 tiene pobre resistencia a la tracción. El polímero hidrogenado puede tener una o más de una partes del peso molecular pero preferentemente tiene un pico para garantizar elevada resistencia a la tracción.

El compuesto de dieno conjugado que constituye el polímero de dieno conjugado de la presente invención es una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados, incluyendo 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. En particular, 1,3-butadieno e isopreno se usan comúnmente. Estos compuestos se pueden usar bien de forma individual o en combinación de dos o más de ellos. Aunque el polímero hidrogenado de la invención está sustancialmente formado por los compuestos de dieno conjugados, se puede copolimerizar un compuesto aromático de vinilo de acuerdo con la necesidad. El compuesto aromático de vinilo incluye estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-diethyl-p-aminoetilestireno. Una proporción recomendada del compuesto aromático de vinilo es menor que 5 % en peso, preferentemente 4 % en peso o menos, todavía preferentemente 3 % en peso o menos.

Un polímero de dieno conjugado objeto de hidrogenación en la presente invención se obtiene por medio de, por ejemplo, polimerización aniónica en desarrollo en un disolvente de hidrocarburo en presencia de un compuesto de metal alcalino orgánico o un iniciador similar. El disolvente de hidrocarburo incluye hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, por ejemplo, ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano; e hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

El iniciador incluye compuestos metálicos alcalinos alifáticos, compuestos metálicos alcalinos de hidrocarburo aromático y compuestos de metal alcalino de amina orgánica, que se conocen por tener generalmente actividad de polimerización aniónica sobre los compuestos de dieno conjugado. El metal alcalino incluye litio, sodio y potasio. Compuestos metálicos alcalinos orgánicos apropiados son compuestos de litio de hidrocarburo alifático y aromático que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, que incluyen compuestos que contienen un átomo de litio por molécula y compuestos que contienen dos o más átomos de litio por molécula, por ejemplo, compuestos de dilitio, compuestos

de trilitio y compuestos de tetralitio. Sus ejemplos específicos son n-propilitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, n-pentillitio, n-hexillitio, bencillitio, fenillitio, toillitio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno y sec-butillitio, y un producto de reacción de divinilbenceno, sec-butillitio y una pequeña cantidad de 1,3-butadieno. Adicionalmente, 1-(t-butoxi)propilitio y uno de sus derivados obtenidos por medio de introducción de una a varias moléculas de un monómero de isopreno para mejorar la solubilidad, que se describen en la patente de Estados Unidos 5.708.092, compuestos de alquillitio que contienen siloxi tales como 1-(t-butildimetilsiloxi)hexillitio divulgado en la patente británica 2.241.239, compuestos de alquillitio que contienen amino divulgados en la patente de Estados Unidos 5.527.753 y compuestos de aminolitio tales como diisopropilamida de litio y hexametildisilazida de litio.

En la polimerización de un compuesto de dieno conjugado usando un compuesto de metal alcalino como iniciador de polimerización, se puede añadir un compuesto de amina terciaria o un compuesto de éter como modificador de contenido de vinilo para aumentar el enlace de vinilo (enlace 1,2 o enlace 3,4) que se origina en el compuesto de dieno conjugado y se incorpora al polímero. El compuesto de amina terciaria incluye los representados por medio de la fórmula general: $R^1R^2R^3N$, en la que R^1 , R^2 y R^3 son cada uno un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo que tiene un grupo amino terciario, tal como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetil anilina, N-etilpiperidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, 1,2-dipeperidinoetano, trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N',N''-pentaetiletientriamina y N,N'-dioctil-p-fenilendiamina.

El compuesto de éter se escoge entre compuesto de éter de cadena lineal y compuesto de éter cíclico. Los compuestos de éter de cadena lineal incluyen éter dimetilico, éter dietílico, éter difenílico, éteres dialquílicos de etilen glicol, por ejemplo, éter dimetilico de etilen glicol, éter dietílico de etilen glicol y éter dibutílico de etilen glicol, y éteres dialquílicos de dietilenglicol, por ejemplo, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol y éter dibutílico de dietilenglicol. Los compuestos de éter cíclico incluyen tetrahidrofurano, dioxano, 2,5-dimetiloxirano, 2,2,5,5-tetrametiloxirano, 2,2-bis(2-oxiarnil)propano y un éter alquílico de alcohol furfurílico.

La polimerización de un compuesto de dieno conjugado en presencia de un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de polimerización se puede llevar a cabo en un sistema continuo o por lotes o una de sus combinaciones. Se prefiere la polimerización continua para el control de la distribución de peso molecular dentro del intervalo especificado en la invención. Normalmente, la temperatura de polimerización es de 0° a 180°C , preferentemente de 30° a 150°C . Se prefiere la polimerización isotérmica para minimizar la diferencia máximo-mínimo del contenido de enlaces de vinilo del polímero. Aunque varían de acuerdo con otras condiciones, el tiempo necesario para la polimerización normalmente está dentro de 48 horas, preferentemente de 0,1 a 10 horas. La atmósfera del sistema de polimerización es preferentemente una atmósfera de gas inerte de gas de nitrógeno. La presión de polimerización no está particularmente limitada con tal de que sea suficiente para mantener el monómero y el disolvente en fase líquida dentro del intervalo de temperatura de polimerización anteriormente descrito. Se debe tener precaución para que ninguna impureza que pueda desactivar el catalizador y el polímero en desarrollo, tal como agua, oxígeno y dióxido de carbono, entre en el sistema de polimerización.

Con el fin de controlar la distribución de peso molecular dentro del intervalo de la invención se puede añadir una cantidad requisito de un agente de acoplamiento que tenga una funcionalidad bi- o más elevada, al final de la polimerización con el fin de inducir la reacción de acoplamiento. Se puede usar cualquier agente de acoplamiento bifuncional conocido sin restricción particular. Ejemplos de agentes de acoplamiento bifuncionales útiles incluyen compuestos de dihalógeno, tales como dimetildiclorosilano y dimetildibromosilano, y ésteres ácidos, tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo y ésteres ftálicos. Se puede usar cualquier agente de acoplamiento tri-funcional o superior sin restricción particular. Agentes de acoplamiento tri-funcionales o superiores útiles incluyen polialcoholes tri-hídricos o superiores; compuestos de poliepoxi, tales como aceite de soja epoxidado, diglicidil bisfenol A y 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano; y compuestos de poli halógeno, tales como compuestos de silicio halogenados representados por medio de la fórmula general: $R_{4-n}SiX_n$ (en la que R representa un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno; y n representa un número entero de 3 ó 4), por ejemplo, tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio y bromuros que corresponden a estos cloruros, y compuestos de estaño halogenados representados por medio de la fórmula general: $R_{4-n}SnX_n$ (en la que R representa un hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X representa un halógeno; y n representa un número entero de 3 ó 4), por ejemplo tricloruro de metilestaño, tricloruro de t-butilestaño y tetracloruro de estaño. También son útiles carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

En la presente invención se puede usar un polímero de dieno conjugado que es un polímero de dieno conjugado que tiene un grupo atómico que contiene un grupo polar unido a al menos uno de sus extremos, como polímero de dieno conjugado. El grupo atómico que contiene grupo polar incluye grupos atómicos que contienen al menos un tipo de grupos polares seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro ácido, un grupo anhídrido ácido, un grupo ácido carboxílico, un grupo de ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo de tioaldehído, un grupo de éster de ácido carboxílico, un grupo amido, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de éster sulfónico, un grupo de ácido fosfónico, un grupo de éster fosfónico, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo tioepoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo de haluro de silicio, un grupo de alcoxisilicio, un grupo de haluro de estaño, un grupo de alcoxiestaño, un grupo de fenilestaño. El polímero de dieno conjugado modificado

terminal se obtiene permitiendo que el compuesto que tiene el grupo atómico que contiene el grupo polar reaccione al final de la polimerización para preparar un polímero de dieno conjugado. El compuesto que tiene un grupo atómico que contiene grupo polar que se puede usar incluye los modificadores terminales descritos en el documento JP-B-4-39594.

5 El polímero hidrogenado de la presente invención se obtiene por medio de hidrogenación del polímero de dieno conjugado obtenido de este modo. Los catalizadores de hidrogenación que se pueden usar no están particularmente limitados e incluyen los que se conocen de forma convencional, tales como (1) tipos de catalizador heterogéneo-sobre soporte formados por Ni, Pt, Pd, Ru sobre un soporte de carbono, sílice, alúmina, tierras raras, (2) los denominados de tipo Ziegler formados por una sal de metal de transición, por ejemplo, una sal de ácido orgánico o una sal de acetilacetona de Ni, Co, Fe, Cr y un agente reductor, por ejemplo, un organoaluminio, y (3) tipos homogéneos, tales como complejos de metal de transición, por ejemplo, compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh, Zr. Más específicamente, se pueden usar los catalizadores de hidrogenación descritos en JP-B-42-8704, JP-B-43-6636, JP-B-63-4841, JP-B-1-37970, JP-B-1-53851 y JP-B-2-9041. Un compuesto de titanoceno y/o una mezcla con un compuesto organometálico reductor son catalizadores de hidrogenación preferidos.

15 El compuesto de titanoceno que se puede usar incluye los compuestos descritos en el documento JP-A-8-109219, tal como los que tienen al menos un ligando que tiene una cadena principal de ciclopentadienilo (sustituido), una cadena principal de indenilo o una cadena principal de fluorenilo, por ejemplo, dicloruro de bisciclopentadieniltitanio y tricloruro de mono pentametilciclopentadieniltitanio. El compuesto organometálico reductor incluye compuestos orgánicos de metal alcalino, por ejemplo, compuestos de organo litio, organomagnesio, organoaluminio, organoboro y organocinc.

20 La reacción de hidrogenación de la presente invención se lleva a cabo generalmente en un intervalo de temperatura de 0 a 200 °C, preferentemente de 30 a 150 °C. Una presión de hidrógeno recomendada usada para la reacción de hidrogenación es de 0,1 a 1,5 MPa, preferentemente de 0,2 a 1,0 MPa, todavía preferentemente de 0,3 a 5 MPa. Normalmente, el tiempo de reacción de hidrogenación es de 3 minutos a 10 horas, preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en cualquiera de un proceso por lotes, un proceso continuo o una de sus combinaciones.

25 Se retira el catalizador de la disolución polimérica resultante si fuese necesario, y se separa el polímero hidrogenado de la disolución. El disolvente se separa, por ejemplo, por medio de un método que comprende la adición de un disolvente polar que es un disolvente pobre para el polímero hidrogenado, tal como acetona o un alcohol, a la disolución de reacción tras la hidrogenación, para precipitar el polímero y recuperar el disolvente, un método que comprende verter la disolución de reacción en agua caliente al tiempo que se agita y se retira y recupera el disolvente por medio de separación de vapor, o un método que comprende calentar directamente la disolución polimérica para evaporar el disolvente. Se pueden añadir, al polímero hidrogenado de la presente invención, estabilizadores de varios tipos, tal como estabilizadores de tipo fenol, estabilizadores de tipo fósforo, estabilizadores de tipo sulfuro y estabilizadores de tipo amina.

30 El polímero hidrogenado de la invención se puede modificar con un ácido carboxílico α,β -insaturado o uno de sus derivados, tal como un anhídrido, un éster, una amida o una imida. Ejemplos de ácido carboxílico α,β -insaturado y sus derivados son anhídrido maleico, maleimida, ácido acrílico o uno de sus ésteres, ácido metacrílico o uno de sus ésteres, y ácido endo-cis-biciclo[2,2,1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico o uno de sus anhídridos. El ácido carboxílico α,β -insaturado o uno de sus derivados normalmente se añaden en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, por cada 100 partes en peso del polímero hidrogenado.

35 Se prefiere que el polímero hidrogenado de la presente invención tenga una proporción de flujo en masa fundida de 4 a 30, preferentemente de 5 a 20, todavía preferentemente de 6 a 20, desde el punto de vista de capacidad de procesado. La expresión "proporción de flujo en masa fundida" según se usa en la presente memoria significa una proporción de flujo en masa fundida (F1) medida a 190 °C y 10 kg de carga con respecto a un flujo en masa fundida (F2) medido a 190 °C y 2,16 kg de carga, F1/F2.

40 El contenido de enlaces de vinilo en el polímero de dieno conjugado antes de la hidrogenación que se origina en el compuesto de dieno conjugado se determina con un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN). Se puede determinar el grado de hidrogenación del polímero hidrogenado con un espectrofotómetro de infrarrojos, un aparato de RMN. En la presente invención, el "peso molecular" del polímero hidrogenado es un peso molecular medio expresado en peso obtenido llevando a cabo cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) y obteniendo el peso molecular del pico del cromatograma usando una curva de calibración preparada a partir de patrones de poliestireno disponibles comercialmente (p reparados por medio de los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno). Cuando el cromatograma tiene una pluralidad de picos, se obtiene un peso molecular medio a partir de los pesos moleculares de los picos y la proporción de composición de los picos (obtenida a partir de la proporción de área de pico del cromatograma). La distribución de peso molecular del polímero hidrogenado se obtiene de forma similar por medio de medición de GPC.

45 Por medio de mezcla de (a) de 1 a 99 partes en peso, preferentemente de 2 a 90 partes en peso, todavía preferentemente de 5 a 70 partes en peso, del polímero hidrogenado de la invención y (b) de 1 a 99 partes en peso,

preferentemente de 10 a 98 partes en peso, todavía preferentemente de 30 a 95 partes en peso, de (b-1) una resina termoplástica y/o (b-2) un polímero de caucho, se proporcionan composiciones apropiadas para varios materiales de moldeado. Cuando, en particular, se desea una composición de resina excelente en cuanto a resistencia frente a impactos, rigidez, es preferible usar al menos 3 partes en peso del componente (b-1). Cuando se combina el componente (a) con el componente (b-2) en lugar de una resina termoplástica, se obtiene una composición de tipo caucho. En este caso, preferentemente se usa el componente (b-2) en una cantidad de al menos 3 partes en peso.

Las resinas termoplásticas incluyen copolímeros de bloques que comprenden un compuesto de dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo; polímeros de los compuestos aromáticos de vinilo descritos anteriormente; resinas copoliméricas de los compuestos aromáticos de vinilo descritos anteriormente y otros monómeros de vinilo, tal como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, ácido acrílico, ésteres acrílicos, por ejemplo, acrilato de metilo, ácido metacrílico, ésteres metacrílicos, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; resinas de estireno modificadas con caucho (HIPS), resinas copoliméricas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas copoliméricas de éster metacrílico-butadieno-estireno (MBS); poli(resinas de polietileno), tales como polietileno, copolímeros que comprenden 50 % en peso o más de etileno y otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butileno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y sus hidrolisatos, ionómeros de ácido etileno-acrílico, y polietileno clorado; poli(resinas de propileno), tales como propileno, copolímeros que comprenden 50 % en peso o más de propileno y otros monómeros polimerizables, por ejemplo, copolímeros de propileno-etileno y copolímeros de propileno-acrilato de etilo, y polipropileno clorado; olefina cíclicas, tales como resinas de etileno-norborneno; poli(resinas de buteno), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), resinas de poli(cloruro de vinilo), resinas de poli(acetato de vinilo) y sus hidrolisatos, polímeros de ácido acrílico o uno de sus ésteres o amidas, polímeros de ácido metacrílico o uno de sus ésteres o amidas, poli(resinas de acrilato, acrilonitrilo y/o polímeros de metacrilonitrilo, resinas de nitrilo que comprenden 50 % en peso o más de estos monómeros de acrilonitrilo y otros monómeros copolimerizables; poli(resinas de amida), por ejemplo, copolímeros de nailon-46, nailon-6, nailon-66, nailon-610, nailon-11, nailon-12 y nailon-6/nailon-12; poli(resinas de éster), poli(resinas de ureta no termoplásticas); poli(resinas de carbonato), por ejemplo, carbonato de poli-4,4'-dihidroxifenil-2,2'-propano; polisulfonas termoplásticas, por ejemplo, poliéter sulfona y polialil sulfona; poli(resinas de oximetileno); poli(resinas de éter de fenileno), por ejemplo, éter poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno); poli(resinas de sulfuro de fenileno), por ejemplo poli(sulfuro de fenileno) y poli-4,4'-sulfuro de difenileno; poli(resinas de arilato); polímeros de poliéter cetona o copolímeros, poli(resinas de cetona), resinas de flúor, polímeros de polihidroxibenzoilo, poli(resina de imida); y poli(resinas de butadieno), por ejemplo, 1,2-polibutadieno y trans-polibutadieno. Estas resinas termoplásticas generalmente tienen un peso molecular medio expresado en número de 1000 o más, preferentemente de 5.000 a 500.000, todavía preferentemente de 10.000 a 1.000.000. Estas resinas termoplásticas se pueden usar como combinación de dos o más de ellas.

Los polímeros de caucho incluyen caucho de butadieno y sus productos de hidrogenación (diferentes del polímero hidrogenado de la invención), caucho de estireno-butadieno y sus productos de hidrogenación, caucho de isopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y sus productos de hidrogenación; caucho de cloropreno; elastómeros de olefina; por ejemplo, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de etileno-buteno-dieno, caucho de etileno-buteno, caucho de etileno-hexeno, caucho de etileno-octeno; caucho de butilo, caucho acrílico, fluorocaucho, caucho de silicona, poli(caucho de etileno clorado), caucho de epiclorohidrina, caucho de copolímero de dieno conjugado nitrilo α,β -insaturado-éster acrílico, caucho de uretano, caucho de polisulfuro; elastómeros de estireno, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno-butadieno y sus productos de hidrogenación y copolímeros de bloques de estireno-isopreno y sus productos de hidrogenación; y caucho natural. Estos polímeros de caucho pueden ser cauchos modificados con grupo funcional.

Si se desea, el polímero hidrogenado y la composición que comprende el polímero hidrogenado y la resina termoplástica y/o el polímero de caucho de acuerdo con la presente invención pueden contener aditivos arbitrarios. Se pueden usar por regla general cualesquiera tipos de aditivos empleados en la formación de compuestos de resinas termoplásticas o polímeros de caucho sin restricción particular. Aditivos útiles incluyen materiales de relleno inorgánicos, tales como sílice, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de bario, talco, mica, ácido silícico (carbono blanco) y óxido de titanio; pigmentos tales como negro de carbono y óxido de hierro; lubricantes o agentes de separación, tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y etil enbisestearamida; plastificantes, tales como organopolisiloxanos y aceite mineral; antioxidantes, tales como antioxidantes de fenol con impedimento estérico y estabilizadores térmicos de fósforo; fotoestabilizadores de amida con impedimento estérico; absorbentes ultravioleta de benzotriazol; retardadores de llama; agentes antiestáticos; agentes de refuerzo, tales como fibras orgánicas, fibra de vidrio, fibras de carbono y fibras cerámicas metálicas; colorantes; y otros; y sus mezclas.

La composición polimérica de la presente invención se puede preparar por medio de técnicas conocidas sin restricción particular. Por ejemplo, un método de amasado en masa fundida por medio del uso de máquinas de amasado comunes, por ejemplo, un mezclador de Banbury, un extrusor de husillo individual, o un método que comprende mezclar disoluciones o dispersiones de cada componente seguido de retirada de disolvente por medio de calentamiento. Se prefiere un método de amasado en masa fundida por medio del uso de un extrusor, desde el punto de vista de productividad y resultados de amasado.

El polímero hidrogenado y la composición que comprende el polímero hidrogenado y la resina termoplástica y/o el polímero de caucho de acuerdo con la presente invención se usan tal y como están o en forma de mezcla con varios aditivos en la fabricación de una amplia variedad de moldes y conformaciones de varias formas, incluyendo láminas, películas, artículos moldeados por inyección o moldeados por soplado, artículos conformados por presión o a vacío, artículos sometidos a extrusión, materiales textiles no tejidos y artículos fibrosos. Estos moldes y conformaciones se pueden usar como materiales para el envasado de alimentos, materiales para equipos médicos, electrodomésticos y partes para los mismos, materiales para partes de automóviles, partes industriales, utensilios, juguetes, materiales para calzado, materiales para adhesivos y modificadores de asfalto.

En particular, las láminas o películas que contienen el polímero hidrogenado específico de la invención son especialmente excelentes en cuanto a resistencia frente a impactos a baja temperatura y propiedades de película tales como transparencia. En el caso de una película preparada a partir de polipropileno que tiene un polímero añadido, la película resulta excelente en cuanto a resistencia frente a impactos y transparencia, cuando el polímero hidrogenado añadido es uno preparado a partir de un polímero cuyo contenido de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación es menor que 40 % en peso como en la presente invención. Similarmente, cuando el polímero hidrogenado es uno cuya temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la relación especificada en la presente invención, la película será satisfactoria en cuanto a resistencia frente a impactos y transparencia.

Por consiguiente, la película o lámina de la presente invención se adapta para aplicaciones amplias tales como películas para envasado para varios bienes, utensilios o artículos personales, y revestimientos, por ejemplo, camisas, películas protectoras, una base de adhesivos sensibles a la presión, y laminados para recipientes para alimentos congelados.

Ahora se ilustra la presente invención con mayor detalle con referencia a los siguientes Ejemplos, pero no debe interpretarse que la presente invención se encuentra limitada a los mismos. En los Ejemplos, se muestran las características y las propiedades físicas de los polímeros como se muestra a continuación.

1. Características y propiedades físicas de los polímeros

(1) Contenido de vinilo y grado de hidrogenación:

Medido con un aparato de resonancia magnética nuclear DPX-4000 suministrado por Bruker.

(2) Peso molecular y distribución de peso molecular:

Se analizó un polímero antes de la hidrogenación por medio de GPC usando un aparato suministrado por Waters. Se usó tetrahidrofurano como disolvente. La medición se llevó a cabo a una temperatura de 35 °C. El peso molecular es un peso molecular medio expresado en peso obtenido a partir del peso molecular máximo del cromatograma por medio del uso de la curva de calibración obtenida a partir de las mediciones con patrones de poliestireno disponibles comercialmente (preparados por medio del uso de los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno). Cuando el cromatograma tiene una pluralidad de picos, se obtiene un peso molecular medio a partir de los pesos moleculares de los picos y la proporción de composición de los picos (obtenida a partir de la proporción de área de pico del cromatograma).

(3) Temperatura máxima de cristalización:

Medida con un DSC (DSC 3200S, suministrado por MA CK Science Co., Ltd.). Se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C a una tasa de 30 °C/min y posteriormente se dejó caer a una tasa de 10 °C/min para medir la curva de cristalización, a partir de la cual se obtuvo la temperatura pico de cristalización (T).

(4) Resistencia a la tracción del polímero hidrogenado:

Medida de acuerdo con JIS K6251.

(5) Capacidad de procesado del polímero hidrogenado:

Tasa de flujo en masa fundida (MFR): una tasa de flujo en masa fundida medida a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con JIS K6758.

Proporción de flujo en masa fundida: una proporción de flujo en masa fundida medida a 190 °C y 10 kg de carga con respecto a la medida a 190 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con JIS K6758.

Se juzgó que los polímeros con elevada tasa de flujo en masa fundida y elevada proporción de flujo en masa fundida tenían buena capacidad de procesado.

2. Propiedades físicas de la composición resinosa polimérica hidrogenada

Se amasaron un polímero hidrogenado, una resina termoplástica, un polímero de caucho, en un extrusor de doble

husillo (PCM 30) y se sometieron a formación de pellas para preparar una composición. Se llevó a cabo la extrusión a 210 °C y 200 rpm.

Los componentes usados fueron los siguientes.

Resina termoplástica:

- 5 Poli(resina de propileno) (1) disponible comercialmente
PP en forma de bloques (MR711, disponible en Montel SDK Sunrise Co., Ltd.)
Poli(resina de amida) disponible comercialmente, nailon 6 (Amilan CM1017, disponible en Toray Industries, Inc.)

Polímero de caucho (1):

- 10 Copolímero de bloques hidrogenado disponible comercialmente (Tuftec H1 062, disponible en Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)
Caucho de etileno-propileno disponible comercialmente (EP02P, disponible en JSR Corp.)

Aditivo:

Talco (Micro-Ace P-4, disponible en Nippon Talc K.K.)

- 15 (6) Rigidez:

Se sometió una muestra de ensayo moldeada por inyección a ensayo de plegado de acuerdo con ASTM D790 para medir el módulo flexural.

(7) Resistencia frente a impactos:

- 20 Se midió la resistencia frente a impactos de Izod (dentada) de una muestra de ensayo moldeada por inyección de acuerdo con JIS K7110. La temperatura de medición fue de -30 °C para las composiciones de poli(resina de propileno) y 23 °C para las composiciones de resina de poliamida.

(8) Resistencia al curado térmico:

- 25 Se sometió a curado una muestra de ensayo moldeada por inyección de una composición polimérica a 135 °C durante 200 horas. Posteriormente, se midió el estiramiento hasta rotura en tensión de la muestra de ensayo moldeada por inyección de acuerdo con ASTM D638. La velocidad de arrastre fue de 20 mm/min. Se obtuvo una retención de estiramiento con referencia al estiramiento de una muestra que no se había curado a 135 °C durante 200 horas. Se juzgó que las muestras con retención elevada tenían una resistencia al curado térmico elevada.

(9) Características de procesado:

- 30 Se observó el aspecto del artículo moldeado por inyección a simple vista y se evaluó de acuerdo con el siguiente patrón.

A: un artículo moldeado por inyección tiene un aspecto satisfactorio.

B: un artículo moldeado por inyección tiene marcas de flujo.

C: un artículo moldeado por inyección tiene un aspecto pobre con marcas de flujo y rugosidad superficial.

3. Propiedades físicas de la película

- 35 Se sometió a extrusión una resina termoplástica o una mezcla de resina termoplástica y polímero hidrogenado a partir de un troquel con forma de T para preparar una película. Se usó un extrusor de troquel con forma de T que tenía un husillo de 30 mm de diámetro (L/D= 28) y una dimensión de troquel de 200 x 0,5 mm. Las condiciones de extrusión fueron de 230 °C en cuanto a temperatura de extrusión y 30 °C en cuanto a temperatura del rodillo. El espesor de película resultante fue de 50 µm.

- 40 Los componentes usados fueron los siguientes.

Resina termoplástica:

Poli(resina de propileno) (2) disponible comercialmente:

Homo PP (PC 600S, disponible en Sun Allome Co., Ltd.)

(10) Impacto de película:

Medida con un dispositivo de ensayo de impacto de película (de Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd.) con un diámetro de cabecera de 1/2 pulgada a una temperatura de medición de 0 °C.

(11) Turbidez:

- 5 Medida en un dispositivo de ensayo de turbidez (ND H-1001DP, de Nippon Densohoku Industries Co., Ltd.) de acuerdo con JIS K6782. Se tomó una turbidez baja como medida de una transparencia elevada.

4. Propiedades físicas de la composición de caucho polimérica hidrogenada

Se alimentaron un polímero hidrogenado y un polímero de caucho en rodillos de calandria para preparar una lámina de 0,5 mm de espesor. La temperatura del rodillo fue de 200 °C.

- 10 Los componentes usados fueron los siguientes.

Polímero de caucho (2):

Copolímero de bloques hidrogenado disponible comercialmente (Tuftec H1052, de Asahi Chemical)

Caucho de etileno-octeno disponible comercialmente (KC8850, de The Dow Chemical Co.)

(12) Dureza:

- 15 Medida con un durómetro de tipo A de acuerdo con JIS K6253.

(13) Resistencia a la tracción y estiramiento de la lámina:

Medida de acuerdo con JIS K6251.

Los catalizadores de hidrogenación usados para la reacción de hidrogenación se prepararon como se muestra a continuación.

- 20 (I) Catalizador de Hidrogenación I:

Se colocó un litro de ciclohexano purificado en un recipiente de reacción que se había purgado con nitrógeno, y se añadieron al mismo 100 mmol de dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio. Se añadió una disolución de n-hexano que contenía 200 mmol de trimetilaluminio al tiempo que se agitaba vigorosamente y se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 3 días.

- 25 (II) Catalizador de hidrogenación II:

Se colocaron dos litros de ciclohexano purificado en un recipiente de reacción que se había purgado con nitrógeno, y se añadieron 40 mmol de bis(η^5 -ciclopentadienil)di-(p-tolil)titanio y se añadieron 150 g de 1,2-polibutadieno (contenido de enlaces de vinilo-1,2: aproximadamente 85 %) que tenía un peso molecular de 1000 y se disolvió. Se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 60 mmol de n-butilitio y se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Inmediatamente después, se añadieron a 40 mmol de n-butanol, seguido de agitación, y se almacenó la mezcla resultante a temperatura ambiente.

Ejemplos de Referencia

Con el fin de aclarar la relación entre temperatura de polimerización y contenido medido de enlaces de vinilo o distribución del contenido de enlaces de vinilo, se llevó a cabo la polimerización por lotes para recoger los datos básicos.

Ejemplo de Referencia 1

En un reactor de tanque de 10 litros de volumen (L/D = 4) con camisa equipado con un agitador, se colocaron 3,3 l de ciclohexano, 5,0 ml de disolución de n-butilitio de 15 % en ciclohexano, y 0,25 mol, por mol de n-butilitio, de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. Se ajustó la temperatura interna del reactor a 85 °C, y se alimentó una disolución de butadieno de 10 % en peso en ciclohexano al reactor a un caudal de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización. Se controló la temperatura interna del reactor en $85 \pm 1^\circ\text{C}$ por medio de la temperatura de camisa. Al alimentar 250 g de butadieno al reactor, se detuvo la alimentación de la disolución de ciclohexano de butadieno. La conversión de butadieno tras los 15 minutos fue de aproximadamente 100 %.

45 El polímero resultante presentó un contenido de enlaces de vinilo de 28 % en peso. El contenido de enlaces de vinilo del polímero medido durante el progreso de la polimerización (inmediatamente después y 5 minutos tras detener la adición de butadieno) fue de 28 % en peso y 29 % en peso, respectivamente.

Ejemplo de Referencia 2

Se llevaron a cabo la polimerización, la toma de muestras y la medición del contenido de enlaces de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 1, exceptuando que se controló la temperatura interna dentro de 90 ± 1 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla de Referencia 1, y la relación entre la temperatura de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo se muestra en la Figura 1.

Ejemplo de Referencia 3

Se llevaron a cabo la polimerización, la toma de muestras y la medición del contenido de enlaces de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 1, exceptuando que se controló la temperatura interna dentro de 95 ± 1 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla de Referencia 1, y la relación entre la temperatura de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo se muestra en la Figura 1.

Ejemplo de Referencia 4

Se llevaron a cabo la polimerización, la toma de muestras y la medición del contenido de enlaces de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 1, exceptuando que se añadió N,N,N',N'-tetrametilendiamina en una cantidad de 0,35 mol por mol de n-butillitio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla de Referencia 1, y la relación entre la temperatura de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo se muestra en la Figura 1.

Ejemplo de Referencia 5

Se llevaron a cabo la polimerización, la toma de muestras y la medición del contenido de enlaces de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 4, exceptuando que se controló la temperatura interna dentro de 90 ± 1 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla de Referencia 1, y la relación entre la temperatura de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo se muestra en la Figura 1.

Ejemplo de Referencia 6

Se llevaron a cabo la polimerización, la toma de muestras y la medición del contenido de enlaces de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 4, exceptuando que se controló la temperatura interna dentro de 95 ± 1 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla de Referencia 1, y la relación entre la temperatura de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo se muestra en la Figura 1.

Se puede observar a partir de los resultados anteriores que la temperatura de polimerización y el contenido de vinilo están sustancialmente en una relación lineal y que los enlaces de vinilo pueden estar distribuidos de manera uniforme en la cadena polimérica cuando la temperatura no se modifica durante la polimerización.

TABLA DE REFERENCIA 1

Ejemplo de Referencia Nº.	Cantidad de diamina (mol/Li)	Temp. Polimerización (°C)	Contenido de Enlaces de Vinilo (%)		
			Muestra 1 ^{*1}	Muestra 2 ^{*2}	Muestra 3 ^{*3}
1	0,25	85 28	29	28	
2	0,25	90 25	25	25	
3	0,25	95 22	23	22	
4	0,35	85 33	33	33	
5	0,35	90 29	30	30	
6	0,35	95 27	28	28	

*1: Inmediatamente después de detener la alimentación de butadieno
 *2: Después de 5 minutos desde la detención de la alimentación de butadieno
 *3: Producto final

Ejemplo 1

Se añadió una disolución de 20 % en peso de butadieno en ciclohexano con una tasa de alimentación de 6,19 l/h, una disolución que contenía n-butillitio en una concentración ajustada para proporcionar 0,145 g de n-butillitio por cada 100 g de butadieno, con una tasa de alimentación de 2 l/h, y una disolución de ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametilendiamina con una tasa de alimentación ajustada, a un reactor de tanque con camisa de 10 litros de volumen (L/D = 4), equipado con un agitador magnético, para permitir 0,25 mol de soluto por mol de n-butillitio para llevar a cabo la polimerización continua a 90 °C. Se controló la temperatura de reacción por medio de la temperatura de la camisa para que las temperaturas del sistema de reacción cerca de la parte inferior, la parte media y la parte

superior del reactor fueran de 88 °C, 90 °C y 90 °C, respectivamente. El tiempo medio de retención en el recipiente de reacción fue de 45 minutos, y la conversión de butadieno fue de aproximadamente 100 %.

5 El polímero obtenido por medio de la polimerización continua tuvo un contenido de enlaces de vinilo de 25 % en peso. Se comprobó que en una muestra sacada de las proximidades de la parte inferior del reactor durante la polimerización continua tenía un contenido de enlaces de vinilo de 26 % en peso. La diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlaces de vinilo en el polímero obtenido por medio de polimerización continua no es mayor que 2 % en peso, como se calculó a partir de los resultados de los Ejemplos de Referencia. Como resultado de GPC, el peso molecular medio fue de 201.000. Había un pico individual, y la distribución de peso molecular fue de 1,9.

10 Se añadió el catalizador de hidrogenación al polímero obtenido por medio de polimerización continua en una cantidad de 100 ppm en términos de Ti por cada 100 partes en peso del polímero, y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una presión elevada de 0,7 MPa y una temperatura de 65 °C. El termograma DSC del polímero hidrogenado resultante se muestra en la Figura 2.

15 La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 1), en el que el "contenido medio de enlace de vinilo" y la "diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlace de vinilo" son denominados simplemente como "contenido de vinilo" y "diferencia max-min de vinilo", respectivamente. La relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización se muestra en la Figura 3.

Ejemplo 2

20 Se llevó a cabo la polimerización continua de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la alimentación de n-butillitio por 0,10 g por 100 g de butadieno y se modificó la alimentación de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina hasta 0,35 mol/Li. Se hidrogenó el polímero resultante de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando el uso del catalizador de hidrogenación II, para obtener un polímero hidrogenado (polímero 2). La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado. La relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización se muestra en la Figura 3.

Ejemplo Comparativo 1

30 Se llevó a cabo la polimerización continua de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se usó N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, y se hidrogenó el polímero resultante de la misma forma que en el Ejemplo 1 en un intento para obtener un polímero hidrogenado (polímero 3). No obstante, la viscosidad aumentó de manera anormal durante la reacción de hidrogenación, imposibilitando la agitación y dando como resultado el fallo para llevar a cabo la reacción normal de hidrogenación.

Ejemplo Comparativo 2

35 Se llevaron a cabo la polimerización continua y la reacción de hidrogenación posterior de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la alimentación de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 4).

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo un polímero hidrogenado (polímero 5) de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó el grado de hidrogenación hasta 70 %. La Tabla 1 muestra las características del polímero. La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

Ejemplos Comparativos 4 y 5

Se llevó a cabo la polimerización continua de la misma manera que en el Ejemplo 2, exceptuando que se modificaron las alimentaciones de n-butillitio y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 2. La Tabla 1 muestra las características de los polímeros hidrogenados resultantes (polímeros 6 y 7).

Ejemplo 3

45 Se llevó a cabo la polimerización continua por medio del uso de reactores de tanque con camisa de 5 litros de volumen (L/D = 4) e equipados con un agitador magnético. Se introdujeron en la parte inferior del primer reactor una disolución de butadieno de 20 % en peso a una tasa de alimentación de 3,1 l/h, una disolución de ciclohexano que contenía 0,145 g, por cada 100 g de butadieno, de n-butillitio a una tasa de alimentación de 2 l/h y una disolución de ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina a una tasa de alimentación de 0,25 mol de soluto por mol de n-butillitio, y se llevó a cabo la polimerización de forma continua a 90 °C. Se controló la temperatura de reacción por medio de la temperatura de la camisa de manera que las temperaturas del sistema de reacción en las proximidades de la parte inferior del reactor y en la parte superior fueran de 88 °C y 90 °C, respectivamente. La conversión de butadieno en la salida del primer reactor fue de aproximadamente 100 %. Una muestra tomada a la salida del

reactor presentó un contenido de enlaces de vinilo de 25 % en peso. Se alimentó la disolución polimérica procedente del primer reactor en la parte inferior del segundo reactor. De forma simultánea, se alimentó una disolución de butadieno de 20 % en peso en ciclohexano en la parte inferior del segundo reactor a una tasa de alimentación de 3,1 l/h, y se polimerizó el sistema de forma continua a 90 °C. Las temperaturas en las proximidades de la parte inferior y la parte superior del segundo reactor fueron de 89 °C y 90 °C, respectivamente. La conversión de butadieno en la salida del segundo reactor fue de casi 100 %. El polímero resultante presentó un contenido de vinilo de 24 % en peso. El contenido de vinilo del polímero formado en el segundo reactor fue de 23 % en peso.

Se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 8) se muestran en la Tabla 1. La relación entre contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y temperatura máxima de cristalización se muestra en la Figura 3.

Ejemplo 4

En un reactor de tanque con camisa de 10 litros de volumen ($L/D = 4$) equipado con un agitador magnético se colocaron 3,3 l de ciclohexano, 14,1 ml de una disolución de 15 % en peso de n-butillitio en ciclohexano, y 0,27 mol, por cada mol de n-butillitio, de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. Se ajustó la temperatura interna del reactor en 90 °C, y se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano al reactor a una tasa de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización. Se controló la temperatura interna del reactor por medio de la temperatura de la camisa para que se encontrara dentro de 90 ± 3 °C. Tras alimentar 395 g de butadieno al reactor, se detuvo la alimentación de la disolución de ciclohexano. Transcurridos 15 minutos, la conversión de butadieno sustancialmente alcanzó 100 %. En este momento, se introdujo tetracloruro de silicio en el reactor en una cantidad de 1/8 mol por cada mol de n-butillitio para llevar a cabo la reacción de acoplamiento. Diez minutos más tarde, se ajustó de nuevo la temperatura interna del reactor a 90 °C, y se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en ciclohexano en el reactor a una tasa de 120 ml/min para reanudar la polimerización. Se controló la temperatura interna del reactor en un intervalo de 90 ± 3 °C por medio de la temperatura de la camisa. Cuando la cantidad de butadieno introducido de manera adicional en el reactor alcanzó 395 g, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. Transcurridos 15 minutos, la conversión de butadieno fue de casi 100 %. Tras completar la reacción de polimerización, se introdujeron 1/8 mol, por mol de n-butillitio, de tetracloruro de silicio en el reactor para llevar a cabo la reacción de acoplamiento.

El polímero resultante tenía un contenido medio de enlace de vinilo de 27 % en peso. La diferencia entre los contenidos de enlace de vinilo de las muestras poliméricas recogidas durante la reacción de polimerización y el contenido de enlaces de vinilo obtenido a partir de la conversión polimérica (grado de conversión hasta un polímero basado en el butadieno final que finalmente se introduce), que se calcula a partir de la alimentación de butadieno en el momento de la toma de muestra y la velocidad de reacción, no fue mayor que 5 % en peso.

Se llevó a cabo la reacción de hidrogenación por medio del uso de un catalizador de hidrogenación de la misma forma que en el Ejemplo 1.

La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 9). La relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización se muestra en la Figura 3.

Ejemplo Comparativo 6

Se obtuvo un polímero hidrogenado (polímero 10) de la misma forma que en el Ejemplo 4, exceptuando que se modificó la cantidad de n-butillitio añadida, y no se llevó a cabo la reacción de acoplamiento. La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante.

Ejemplo Comparativo 7

Se llevaron a cabo la reacción de polimerización y la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 4, exceptuando que se modificaron las cantidades totales de n-butillitio y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y que se añadieron tetracloruro de silicio y butadieno en un número mayor de partes divididas, para obtener el polímero hidrogenado (polímero 11). La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante.

Ejemplo Comparativo 8

Se introdujeron 3,3 l de ciclohexano, 14,1 mol de una disolución de 15 % en peso de n-butillitio en ciclohexano y 0,22 mol, por cada mol de n-butillitio, de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina en un reactor de tanque con camisa de 10 litros de volumen ($L/D = 4$) equipado con un agitador magnético. Se ajustó la temperatura interna del reactor en 40 °C, y se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano al reactor para llevar a cabo la polimerización de proceso discontinuo. Se tomó una alícuota de la disolución polimérica un minuto después del comienzo de la alimentación, y se midió el contenido de enlaces de vinilo del polímero. En este momento, el contenido de enlaces de vinilo fue de 44 % en peso, y la temperatura de polimerización fue de 50 °C. Tras alimentar 790 g de butadieno al reactor, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. El tiempo de alimentación fue de 5 minutos, y la temperatura más elevada que se alcanzó durante la polimerización fue de 90 °C. Transcurridos 15 minutos, la conversión de butadieno alcanzó casi 100 %.

El polímero resultante tuvo un contenido de enlaces de vinilo de 29 % en peso.

Posteriormente, se hidrogenó el polímero de la misma forma que en el Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 12). La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

5 Ejemplo 5

Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 4 para obtener un polímero, exceptuando que se modificó la cantidad de n-butillitio añadido hasta 7,9 ml y que no se llevó a cabo la reacción de acoplamiento. El polímero resultante tuvo un contenido medio de enlace de vinilo de 28 % en peso, y la diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlace de vinilo en el polímero estuvo dentro de 5 % en peso. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 4, para obtener un polímero hidrogenado (polímero 13). El polímero hidrogenado tuvo un peso molecular medio expresado en peso de 72.000 y una distribución de peso molecular de 1,1. El grado de hidrogenación fue de 99 %.

Se repitió el mismo procedimiento exceptuando que se modificó la cantidad de n-butillitio añadido hasta 2,8 ml para obtener un polímero hidrogenado de alto peso molecular (polímero 14). El polímero tenía un peso molecular medio expresado en peso de 310.000 y una distribución de peso molecular de 1,1. El grado de hidrogenación fue de 99 %.

Se mezclaron una disolución de polímero 13 en ciclohexano y una disolución de polímero 14 en ciclohexano en una proporción de 50 %/50 % y se retiró el disolvente. Se midieron las propiedades físicas del polímero. La Tabla 1 muestra los resultados. La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

20 Ejemplo Comparativo 9

Se obtuvo un polímero hidrogenado por medio del siguiente método. El polímero estaba formado por segmentos que tienen diferentes contenidos de enlace de vinilo, superando la diferencia en el contenido de enlaces de vinilo el intervalo de la presente invención.

En una primera etapa de reacción, se introdujeron 3,3 l de ciclohexano, 13,4 ml de una disolución de n-butillitio de 15 % en peso en ciclohexano y 0,02 mol, por cada mol de n-butillitio, de N,N,N',N'-tetraetilendiamina en un reactor de tanque con camisa de 10 litros de volumen (L/D = 4) equipado con un agitador magnético. Posteriormente, se ajustó la temperatura interna en 90 °C y se alimentó una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano al reactor a una tasa de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización. Se controló la temperatura interna del reactor por medio de la temperatura de la camisa para que se encontrara dentro de 90 ± 3 °C. Cuando la cantidad de butadieno introducida en la reacción alcanzó 395 g, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. Transcurridos 15 minutos, la conversión de butadieno sustancialmente alcanzó 100 %. El polímero resultante tuvo un contenido de enlaces de vinilo de 15 % en peso.

En una segunda etapa de reacción, se añadió N,N,N',N'-tetraetilendiamina a la disolución polimérica preparada anteriormente en una cantidad de 0,5 mol por cada mol de n-butillitio. Posteriormente, se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano en el reactor a una tasa de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización, al tiempo que se mantenía la temperatura interna del reactor en 90 ± 3 °C. Cuando la cantidad de butadieno introducida de forma adicional en el reactor alcanzó 395 g, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. La conversión de butadieno alcanzó casi 100 % trascurridos 15 minutos. El polímero resultante tuvo un contenido medio de enlace de vinilo de 28 % en peso. Se comprobó que el contenido de vinilo de la parte de butadieno formada en la segunda etapa fue de 41 % en peso.

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 4 para obtener un polímero hidrogenado (polímero 15). El polímero hidrogenado tuvo un peso molecular medio expresado en peso de 76.000 y una distribución de peso molecular de 1,1. El grado de hidrogenación fue de 99 %.

Se obtuvo un polímero hidrogenado de alto peso molecular (polímero 16) de la misma manera, exceptuando que se modificó la cantidad de n-butillitio añadido. El polímero hidrogenado resultante tuvo un peso molecular medio expresado en peso de 316.000 y una distribución de peso molecular de 1,1. El grado de hidrogenación fue de 99 %.

Se mezclaron una disolución de polímero 15 en ciclohexano y una disolución de polímero 16 en ciclohexano en una proporción de 50 %/50 %, y se retiró el disolvente. Se midieron las propiedades físicas del polímero. La Tabla 1 muestra los resultados. La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y temperatura máxima de cristalización.

Ejemplo Comparativo 10

En una primera etapa de reacción, se introdujeron 3,7 l de ciclohexano, 13,4 ml de una disolución de n-butillitio de 15 % en peso en ciclohexano, y 0,02 mol, por mol de n-butillitio, de N,N,N',N'-tetraetilendiamina en un reactor de tanque con camisa de 10 litros de volumen (L/D = 4) equipado con un agitador magnético. Posteriormente, se ajustó

la temperatura interna del reactor en $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano en el reactor a una tasa de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización. Se controló la temperatura interna del reactor en $90 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por medio de la temperatura de la camisa. Cuando la cantidad de butadieno introducido en la reacción alcanzó 395 g, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. Trascurridos 15 minutos, la conversión de butadieno alcanzó casi 100 %. El polímero resultante tuvo un contenido de enlaces de vinilo de 15 % en peso.

En una segunda etapa de reacción, se añadió N,N,N',N'-tetraetilendiamina a la disolución polimérica preparada anteriormente en una cantidad de 0,5 mol por cada mol de n-butillitio. Posteriormente, se introdujo una disolución de butadieno de 30 % en peso en ciclohexano en el reactor a una tasa de 120 ml/min para llevar a cabo la polimerización, al tiempo que se mantenía la temperatura interna del reactor en $90 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando la cantidad de butadieno introducida de forma adicional en el reactor alcanzó 395 g, se detuvo la alimentación de la disolución de butadieno en ciclohexano. La conversión de butadieno alcanzó casi 100 % trascurridos 15 minutos. Tras completar la reacción de polimerización, se añadió tetracloruro de silicio en una cantidad de 1/4 mol por cada mol de n-butillitio para llevar a cabo la reacción de acoplamiento.

El polímero resultante tuvo un contenido medio de enlace de vinilo de 29 % en peso. El contenido de vinilo de la parte de butadieno formada en la segunda etapa fue de 43 % en peso.

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 4 para obtener un polímero hidrogenado (polímero 17). Las características del polímero hidrogenado se muestran en la Tabla 1. La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo la polimerización continua de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se modificó la alimentación de n-butillitio hasta 0,42 g por cada 100 g de butadieno. Tras completar la reacción de polimerización, se añadió de forma continua tetracloruro de silicio a la disolución polimérica en una cantidad de 1/4 mol por mol de n-butillitio para llevar a cabo la reacción de acoplamiento. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación usando el catalizador de hidrogenación I de la misma forma que en el Ejemplo 1. Las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 18) se muestra en la Tabla 1. La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

Ejemplo 7

Se llevaron a cabo la polimerización continua y la hidrogenación de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se sustituyó la disolución de butadieno de 20 % en peso en ciclohexano por una disolución que contenía, en ciclohexano, butadieno y estireno en una proporción en peso de 97,5/2,5 (concentración total de monómero: 20 % en peso), modificando la cantidad de n-butillitio añadido hasta 0,09 g por cada 100 g de butadieno, y modificando la cantidad de N,N,N',N'-tetraetilendiamina añadida hasta 0,20 mol/Li. La Tabla 1 muestra las características del polímero hidrogenado resultante (polímero 19). La Figura 3 muestra la relación entre el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados y la temperatura máxima de cristalización.

TABLA 1: Características del Polímero Hidrogenado

Ejemplo	Muestra	Estructura Polimérica						Después de la Hidrogenación		Caract. del Polímero	Propiedades Físicas Poliméricas		
		Antes de la Hidrogenación			Distribución de peso molecular (%)	Grado de hidrogenación (%)	Contenido de Vinilo o Hidrogenado (%)	Resistencia de tracción (kg/cm ²)	Capacidad de procesamiento				
		Contenido de Vinilo (% en peso)	Diferencia Max-Min de Vinilo (% en peso)	Agente de Acoplamiento					Peso molecular (x 10 ⁴)		MFR (g/10 min)	Proporción en Masa Fundida	
Ej. 1	polímero 1	25	≤ 2	ninguno 20,1		1,9	98	25	48	360	2,7	7,3	
Ej. 2	polímero 2	30	≤ 2	ninguno 23,3		1,9	100	30	34	140	2	8,2	
Ej. Comp. 1	polímero 3	13	≤ 2	ninguno	20,3	1,9	fallo de hidrogenación normal						
Ej. Comp. 2	polímero 4	50	≤ 2	ninguno 21,1		1,9	98	50	-	10	3,6	7	
Ej. Comp. 3	polímero 5	25	≤ 2	ninguno 21,4		1,9	70	25	22	10	5,3	9,3	
Ej. Comp. 4	polímero 6	30	≤ 2	ninguno 5,5		2	100	30	35	40	80	8,6	
Ej. Comp. 5	polímero 7	30	≤ 2	ninguno 65		1,9	100	30	33	150	0,01	4,7	
Ej. 3	polímero 8	24 2		ninguno	21	2	100	24	50	350	2,2	7,5	
Ej. 4	polímero 9	27	≤ 5	SiCl ₄ 20,3		1,6	99	27	45	180	1,5	15	
Ej. Comp. 6	polímero 10	27	≤ 5	ninguno 22,7		1,1	99	27	43	200	1,9	3,8	
Ej. Comp. 7	polímero 11	27	≤ 5	SiCl ₄ 22,1		7	99	27	44	50	1,4	10	
Ej. Comp. 8	polímero 12	29	≤ 15	ninguno 23		1,1	99	29	49	100	1,2	3,6	
Ej. 5	polímero 13 / polímero 14 = 50/50	28	≤ 5	(mezcla) 19,1		1,6	99	28	42	140	1,5	6,5	
Ej. Comp. 9	polímero	28	26	(mezcla)	19,6	1,6	99	28	70	50	1,1	5,1	

Ejemplo 8

Se obtuvo un polímero hidrogenado (polímero 20) de la misma forma que en el Ejemplo 4, exceptuando que se usó 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano como agente de acoplamiento. El polímero resultante fue excelente en cuanto a rendimiento como el polímero del Ejemplo 4.

5 Ejemplos 9 a 13 y Ejemplos Comparativos 11 a 13

Se preparó una composición polimérica a partir de un 15 % en peso del polímero hidrogenado mostrado en la Tabla 2, 75 % en peso de la resina (1) de polipropileno disponible comercialmente y 10 % en peso de talco. Se midieron las propiedades físicas de muestras moldeadas por inyección pre paradas a partir del mismo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

10 Ejemplos 14 y 15

Se preparó una composición polimérica a partir de un 10 % en peso del polímero hidrogenado mostrado en la Tabla 3, 70 % en peso de la resina (1) de polipropileno disponible comercialmente, 10 % en peso del polímero de caucho y 10 % en peso de talco. Se midieron las propiedades de las muestras de ensayo moldeadas por inyección obtenidas a partir de la misma. La Tabla 3 muestra los resultados.

15 Ejemplo Comparativo 14

Se preparó una composición polimérica a partir de 70 % en peso de la resina (1) de polipropileno disponible comercialmente mostrada en la Tabla 3, 20 % en peso del polímero de caucho, y 10 % en peso de talco. Se midieron las propiedades físicas de las muestras de ensayo moldeadas por inyección. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20

TABLA 2: Propiedades Físicas de la Composición Polimérica

Ejemplo	Constitución de la Composición		Propiedades Físicas de la Composición				Características de Procesado
	Polímero hidrogenado	Resina Termoplástica	Aditivo Modu	lo Flexural (MPa)	Resistencia al Impacto de Izod (-30 °C) (J/m)	Resistencia al Curado Térmico (%)	
Ejemplo 9	polímero 1	PP en forma de bloques	talco 190	0	48	82	A
Ejemplo 10	polímero 2	PP en forma de bloques	talco 185	0	52	87	A
Ejemplo Comparativo 11	polímero 4	PP en forma de bloques	talco 165	0	50	80	A
Ejemplo 11	polímero 9	PP en forma de bloques	talco 192	0	48	85	A
Ejemplo Comparativo 12	polímero 10	PP en forma de bloques	talco 182	0	48	82	C
Ejemplo Comparativo 13	polímero 17	PP en forma de bloques	talco 170	0	45	82	B
Ejemplo 12	polímero 18	PP en forma de bloques	talco 188	0	54	85	A
Ejemplo 13	polímero 19	PP en forma de bloques	talco 186	0	52	90	A

(Polímero hidrogenado/resina termoplástica/talco= 15/75/10)

TABLA 3: Propiedades Físicas de la Composición Polimérica

Ejemplo	Constitución de la Composición				Propiedades Físicas de la Composición		
	Polímero Hidrogenado (% en peso)	Resina Termoplástica (% en peso)	Polímero de Caucho (% en peso)	Aditivo (% en peso)	Módulo Flexural (MPa)	Resistencia al Impacto de Izod (-30 °C) (J/m)	Resistencia al Curado Térmico
Ejemplo 14	polímero 18	PP en forma de bloques	H1062 ta	lco	1700	72	80
	10 70	10		10			
Ejemplo 15	polímero 18	PP en forma de bloques	EP02P talco		1680	70	77
	10 70	10		10			
Ejemplo Comparativo 14	-	PP en forma de bloques	EP02P talco		1600	52	75
	- 70		20	10			

Ejemplo 16

Se modificó un polímero 1 con anhídrido maleico como se muestra a continuación para preparar el polímero modificado.

5 Se mezclaron cien partes en peso de polímero 1 con 2,5 partes en peso de anhídrido maleico y 0,2 partes en peso de 2,5- dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (Perhexa 25B, disponible en NOF Corp.) Se transfirió la mezcla a un dispositivo de extrusión de doble husillo venteadado que tenía un diámetro de 30 mm y se sometió a reacción de modificación a una temperatura de 230 °C. Se comprobó que el polímero modificado resultante (designado como polímero 21) tenía anhídrido maleico añadido en una cantidad de 1,5 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

10 Se amasaron noventa partes en peso del polímero modificado resultante (polímero 21) y 10 partes en peso de la resina de poliamida disponible comercialmente en un dispositivo de extrusión de doble husillo para preparar una composición polimérica. La resistencia al impacto de Izod de la composición resultante fue de 225 J/m.

Ejemplo 17 a 19

15 Se añadió 1,3-dimetil-1,2-imidazolidinona, anhídrido maleico u óxido de etileno como modificador terminal a un polímero en desarrollo obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 1 en una cantidad de 1 mol por cada mol de n-butillitio usado para modificar el polímero en desarrollo. El polímero modificado se hidrogenó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener un polímero hidrogenado modificado terminal (polímero 22, 23 ó 24).

Ejemplo 20 y 21 y Ejemplos Comparativos 15 a 18

20 Se preparó una película a partir de una composición que consistía en el polímero hidrogenado que se muestra en la Tabla 4 y la resina (2) de polipropileno disponible comercialmente. Se midieron las propiedades físicas de la película. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4: Propiedades Físicas de Película del Polímero Hidrogenado

(Polímero Hidrogenado/ Resina Termoplástica = 20/80)

Ejemplo Polímero	Constitución de la Composición de Película		Propiedades Físicas de Película	
	Hidrogenado	Resina Termoplástica	Impacto de Película (kg·cm/cm)	Turbidez (%)
Ejemplo 20	polímero 1	homo PP	1350	8,8
Ejemplo 21	polímero 2	homo PP	1260	9,5
Ejemplo Comparativo 15	- homo	PP*	80	6
Ejemplo Comparativo 16	polímero 4	homo PP	1080	16
Ejemplo Comparativo 17	polímero 12	homo PP	1100	10
Ejemplo Comparativo 18	polímero 17	homo PP	1010	24

*: PP 100%

25 **Ejemplo 22**

30 Se preparó una lámina a partir de 30 partes en peso de polímero 2 (polímero hidrogenado) y los polímeros de caucho (2) disponibles comercialmente anteriormente descritos formados por 40 partes en peso del copolímero de bloques hidrogenado y 30 partes en peso del caucho de etileno-octeno, y se midieron las propiedades físicas de la lámina. Como resultado de ello, la lámina presentó una dureza de 73, una resistencia a la tracción de 260 kg/cm², un estiramiento de 800 %, y un turbidez de 2,0 %.

Susceptibilidad de Aplicación Industrial

35 El polímero hidrogenado de la presente invención se adapta a la producción industrial y es excelente en cuanto a resistencia mecánica, resistente térmica, alterabilidad a la intemperie y capacidad de procesado. Las composiciones obtenidas por medio de mezcla del polímero hidrogenado de la invención con otras resinas termoplásticas o polímeros de caucho son excelentes en cuanto a resistencia al impacto y capacidad de moldeado. Aprovechando estas características, el polímero hidrogenado y sus composiciones se preparan para dar lugar a artículos de varias formas por medio de moldeo por inyección o extrusión, que tienen uso como partes de automóvil (partes interiores y exteriores), diferentes recipientes, electrodomésticos, partes de equipos médicos, partes industriales y juguetes.

Las películas o láminas que comprenden el polímero hidrogenado de la invención tienen una elevada resistencia frente a impactos y excelente transparencia. Estas características se pueden usar en amplias aplicaciones como películas para el envasado de alimentos, películas para el envasado de artículos personales, películas para el envasado de prendas de ropa y láminas para recipientes de alimentos congelados.

REIVINDICACIONES

1.- Un polímero hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido medio de enlace de vinilo determinado por medio de RMN de 20 % en peso o más y menos que 40 % en peso hasta un grado tal que 85 % o más de los residuos de enlace doble de la parte de unidad de dieno conjugado está hidrogenado, en el que

(1) la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la fórmula:

$$-2,8 V + 100 < T < -2,8 V + 130$$

en la que T es la temperatura máxima de cristalización (°C) medida por medio de DSC; y V es el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados (%),

(2) el peso molecular medio expresado en peso es de 60.000 a 600.000, y

(3) la distribución de peso molecular es de 1,55 a 5,0.

2.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la fórmula:

$$-2,8 V + 105 < T < -2,8 V + 125.$$

3.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 2, que es un producto de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido medio de enlace de vinilo de 20 % en peso o más y menos que 40 % en peso y que tiene una diferencia entre los contenidos máximo y mínimo de enlace de vinilo entre las cadenas poliméricas que es menor que 10 % en peso.

4.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una proporción de flujo en masa fundida de 4 a 30.

5.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene unido al mismo un grupo atómico que contiene al menos un grupo polar.

6.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene unido al mismo un grupo atómico que contiene al menos un grupo polar seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo anhídrido ácido, un grupo amido, un grupo amino, un grupo imino, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo de haluro de silicio y un grupo de alcoxisilicio.

7.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho grupo atómico que contiene al menos un grupo polar está conectado a un extremo de su cadena polimérica.

8.- El polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene unido al mismo un ácido carboxílico α,β -insaturado o uno de sus derivados.

9.- Una composición polimérica que comprende:

(a) de 1 a 99 partes en peso de un polímero hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido medio de enlace de vinilo determinado por medio de RMN de 20 % en peso o más y menos que 40 % en peso hasta un grado tal que 85 % o más de los residuos de enlaces dobles de la parte unitaria de dieno conjugado está hidrogenado, en el que:

(i) la temperatura máxima de cristalización y el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados cumplen la fórmula:

$$-2,8 V + 100 < T < -2,8 V + 130$$

en la que T es la temperatura máxima de cristalización (°C) medida por medio de DSC; y V es el contenido de enlaces de vinilo hidrogenados (%),

(2) el peso molecular medio expresado en peso es de 60.000 a 600.000, y

(3) la distribución de peso molecular es de 1,55 a 5,0, y

(b) de 99 a 1 parte en peso de (b-1) una resina termoplástica y/o (b-2) un polímero de caucho.

10.- La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 9, que contiene al menos 3 partes en peso de la resina termoplástica (b-1).

- 11.- La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el componente (b) es el polímero de caucho (b-2) y dicho polímero de caucho está presente en una cantidad de al menos 3 partes en peso.
- 5 12.- Una composición polimérica que comprende (a) de 1 a 99 partes en peso de un polímero hidrogenado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 y (b) de 99 a 1 parte en peso de (b-1) una resina termoplástica y/o (b-2) un polímero de caucho, tomada la cantidad total de dichos componentes (a) y (b) como 100 partes en peso.
- 10 13.- Una película o una lámina que contiene un polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1

RELACIÓN ENTRE TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN Y CONTENIDO DE ENLACE DE VINILO

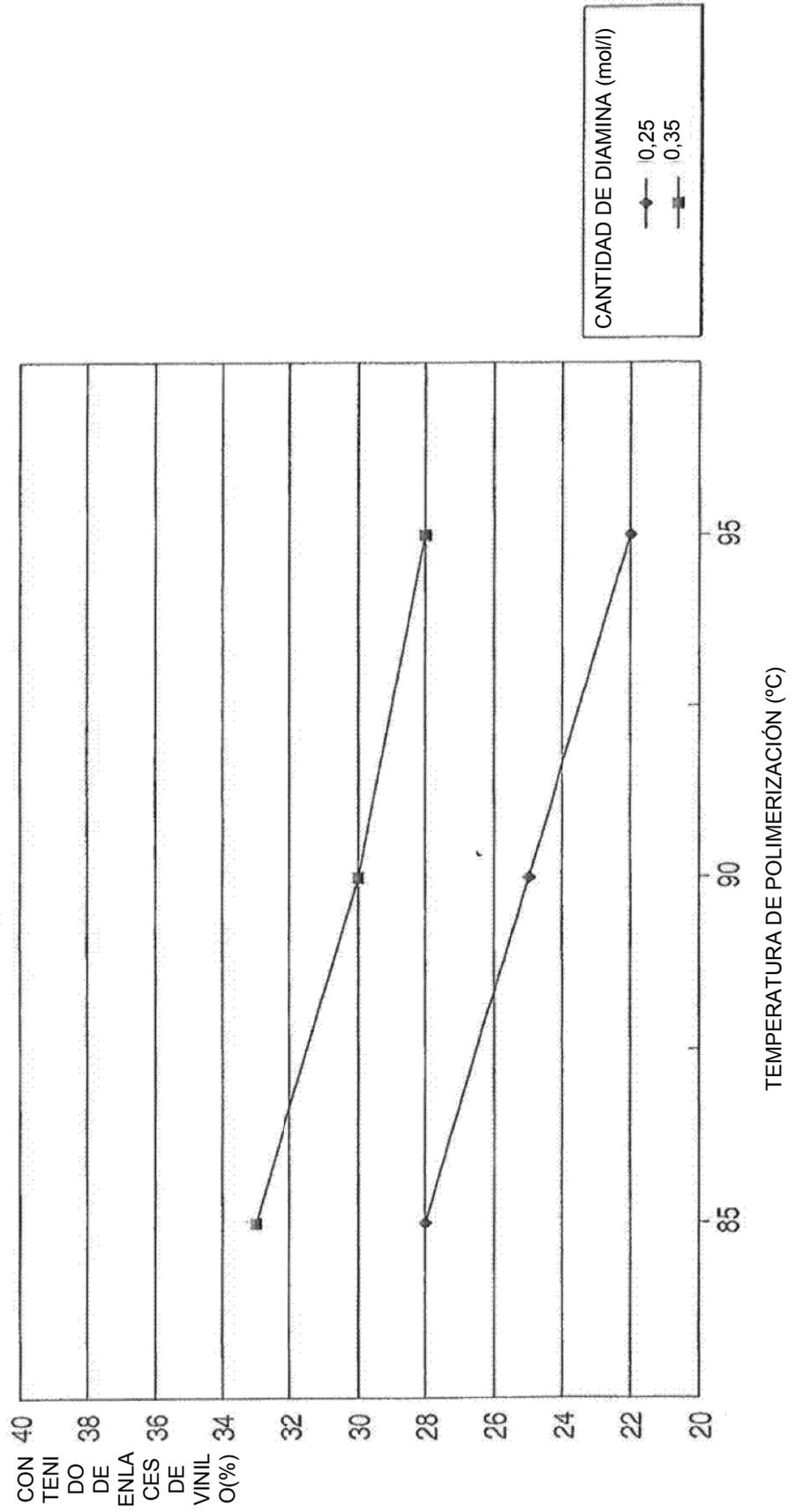


FIG. 2

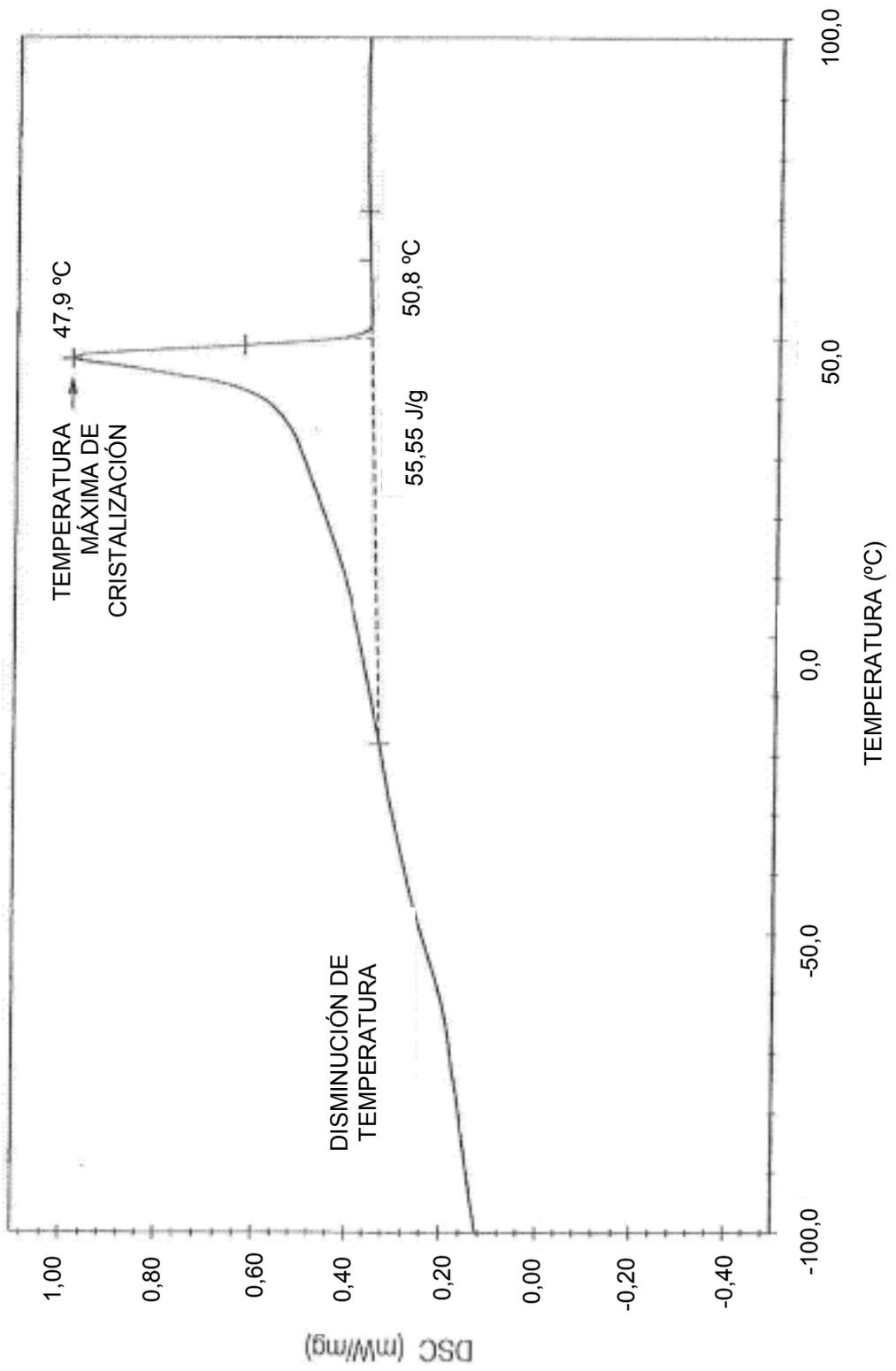
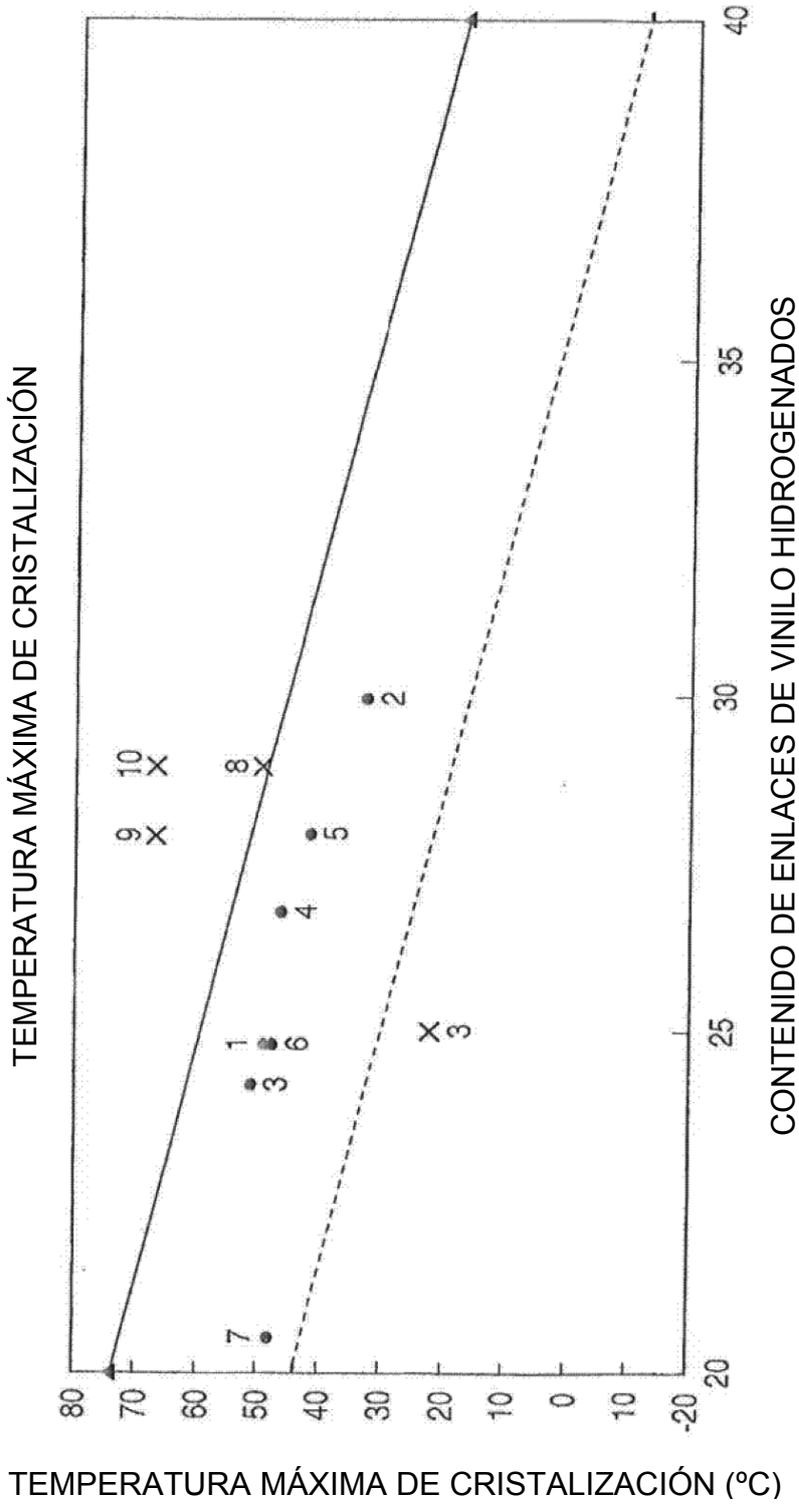


FIG. 3

RELACIÓN ENTRE CONTENIDO DE VINILO HIDROGENADO Y TEMPERATURA MÁXIMA DE CRISTALIZACIÓN



$T = -2,8 V + 130$
 $T = -2,8 V + 100$

● : EJEMPLO
 X : EJEMPLO COMPARATIVO
 < SUFIZO REPRESENTE NÚMERO DE EJEMPLO >