

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 515**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**C08L 91/00** (2006.01)

**C08F 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010 E 10783440 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2439215**

54 Título: **Método para producir un copolímero en bloque hidrogenado, copolímero en bloque hidrogenado obtenido por dicho método de producción y su composición**

30 Prioridad:

**03.06.2009 JP 2009134494**

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

**28.04.2014**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)  
1621, Sakazu Kurashiki-shi  
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**NISHIKAWA, TAKAAKI;  
JOGO, YOSUKE;  
MORIGUCHI, NOBUHIRO y  
MAEDA, MIZUHO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 457 515 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**

Método para producir un copolímero en bloque hidrogenado, copolímero en bloque hidrogenado obtenido por dicho método de producción y su composición

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado, a un copolímero en bloque hidrogenado obtenido mediante los métodos y a una composición que contiene el copolímero en bloque hidrogenado.

10

**Antecedentes de la invención**

De forma convencional, como método de producción para un copolímero en bloque hidrogenado, es conocido un método que supone la formación de un copolímero en bloque permitiendo a un polímero vivo que tenga un terminal activo para la polimerización de un anión vivo que reaccione con un agente de acoplamiento y la hidrogenación del copolímero en bloque (Documentos de Patente 1 a 3). Dicho método de producción que usa un agente de acoplamiento tiene la ventaja de que el tamaño del bloque de un polímero se puede controlar fácilmente para realizar la polimerización a una baja viscosidad de la solución. Además, cuando se usa un agente de acoplamiento que tiene tres o más grupos funcionales como agente de acoplamiento, se puede obtener un copolímero en bloque ramificado de tipo radial, y se sabe que el copolímero en bloque de tipo radial es excelente en cuanto a la flotabilidad en comparación con un polímero lineal que tenga el mismo peso molecular.

15

20

**Lista de citación**

25

**Bibliografía de patentes**

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| [Documento de Patente 1] | JP 2006-528721 W |
| [Documento de Patente 2] | JP 2001-163934 A |
| [Documento de Patente 3] | JP 08-208781 A   |

30

**Sumario de la invención****Problema técnico**

35

No obstante, se ha comprobado que el método de producción de un copolímero en bloque de tipo radial mediante una reacción de acoplamiento, como se desvela en cada uno de los Documentos de Patente 1 a 3, tiene el problema de que un copolímero en bloque hidrogenado y aislado es susceptible de contener una gran cantidad de un metal de transición. Si el contenido de metal de transición en el copolímero en bloque hidrogenado es grande, la composición que se ha de obtener a partir de él mediante amasado puede volverse amarilla, lo cual no es preferido. En los documentos de patente mencionados anteriormente, no se ha realizado ningún estudio en cuanto a los medios para reducir el contenido de metales de transición en el copolímero en bloque hidrogenado.

40

**Solución al problema**

45

Los inventores de la presente invención han realizado estudios exhaustivos y como consecuencia han comprobado que, en caso de que hay presentes grupos funcionales sin reaccionar en un residuo de agente de acoplamiento presente en el centro de un copolímero en bloque hidrogenado y aislado, cada uno de los grupos funcionales interacciona con un catalizador metálico usado para la reacción de hidrogenación o similar, con el resultado de que en el copolímero en bloque hidrogenado hay contenido una gran cantidad de metal de transición. Dichos grupos funcionales sin reaccionar se pueden producir, por ejemplo, en caso de que se reduzca el índice de ramificación debido a un gran impedimento estérico de un polímero vivo usado en la reacción de acoplamiento y otras. Además, los inventores de la presente invención han realizado estudios exhaustivos adicionales para resolver el problema, y como consecuencia han comprobado que el problema se puede resolver usando un agente de acoplamiento que tenga una estructura específica para ajustar el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en un copolímero en bloque hidrogenado después de una etapa de aislamiento a 1,5 o inferior por molécula de copolímero en bloque, completando así la presente invención.

50

55

Esto es, la invención de la presente solicitud proporciona los siguientes artículos [1] a [10].

60

[1] Un método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado, que comprende las etapas de:

(a) formar un copolímero en bloque permitiendo que un polímero vivo representado mediante la fórmula (I):

65

$$P-X(I)$$

en la que: P representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de un polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de un polímero de dieno conjugado; y X representa un terminal activo de un polímero de aniones vivos, reaccione con un agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (II):

5



10

en la que: cada uno de los  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno; cada uno de los Y representa independientemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, o un grupo éster de ácido carboxílico; A representa un enlace sencillo o un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1;

15

(b) hidrogenar el copolímero en bloque para formar un copolímero en bloque hidrogenado; y  
(c) aislar el copolímero en bloque hidrogenado resultante,

en el que el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado aislado en la etapa (c) es de 1,5 o inferior por molécula de copolímero en bloque.

20

[2] El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con el artículo [1] mencionado anteriormente, en el que Y representa grupos alcoxi representados por varios  $OR^2$ , en la que cada uno de los  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[3] El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con el artículo [2] mencionado anteriormente, en el que el agente de acoplamiento incluye un bisdialcoxilquilsililalcano.

25

[4] El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con el artículo [3] mencionado anteriormente, en el que el agente de acoplamiento comprende bisdietoximetilsililietano.

[5] El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con uno cualquiera de los artículos [1] a [4] anteriormente mencionados, en el que los grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado comprenden grupos hidroxilo que están unidos directamente a átomos de Si.

30

[6] El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con uno cualquiera de los artículos [1] a [5] anteriormente mencionados, en el que el copolímero en bloque hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o superior.

35

[7] Un copolímero en bloque hidrogenado, que comprende un copolímero representado mediante la fórmula general  $P'$  y/o  $(P')_n-Z$ , en la que:  $P'$  representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de polímero de dieno conjugado e hidrogenado; Z representa parte de un agente de acoplamiento silano representado mediante la fórmula (II):



40

en la que: cada uno de los  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; cada uno de los Y representa independientemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, o un grupo éster de ácido carboxílico; A representa un enlace sencillo o un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1; y n representa un número entero de 1 a 6, en el que el copolímero en bloque hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o superior y un contenido de metal de transición de 100 ppm o inferior.

45

[8] El copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con el artículo [7] mencionado anteriormente, que se obtiene mediante el método de acuerdo con uno cualquiera de los artículos [1] a [6] anteriormente mencionados.

50

[9] Una composición de elastómero termoplástico que comprende: el copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con el artículo [7] u [8] anteriormente mencionados; y un suavizante de caucho no aromático a una relación de 1 a 2000 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del copolímero en bloque hidrogenado.

### Efectos ventajosos de la invención

55

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tenga un bajo contenido de metal de transición y el método para su producción.

### Descripción de realizaciones

60

A continuación, se describe en detalle la presente invención.

Un método de la presente invención es un método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado, que incluye las etapas de:

65

(a) formar un copolímero en bloque permitiendo que un polímero vivo que tiene una estructura específica reaccione con un agente de acoplamiento de bis-silano que tiene una estructura específica;

- (b) hidrogenar el copolímero en bloque para formar un copolímero en bloque hidrogenado; y  
 (c) aislar el copolímero en bloque hidrogenado resultante, en el que el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado aislado en la etapa (c) es de 1,5 o inferior por molécula de copolímero en bloque.

5

[Etapa (a)]

El polímero vivo usado en la etapa (a) de preparación de un copolímero en bloque es un polímero vivo representado mediante la fórmula (I):

10



en la que P representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de un polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de un polímero de dieno conjugado; y X representa un terminal activo de un polímero de aniones vivos.

15

El bloque polimérico (A) en la cadena de copolímero P comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinil aromático (unidad de compuesto vinil aromático). En este documento, el término "principalmente" significa que la unidad del compuesto vinil aromático está contenida preferentemente en una cantidad del 70 % en peso o superior, más preferentemente del 90 % en peso o superior, incluso más preferentemente del 100 % en peso basado en el peso del bloque polimérico (A).

20

Los ejemplos del compuesto vinil aromático comprendido en el bloque polimérico (A) incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil) estireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno.

25

El bloque polimérico (A) puede comprender exclusivamente una unidad estructural procedente de un tipo de compuestos vinil aromáticos o puede comprender unidades estructurales derivadas de dos o más tipos. Entre ellos, se prefiere que el bloque polimérico (A) comprenda principalmente una unidad estructural derivada de estireno o  $\alpha$ -metilestireno.

30

El bloque polimérico (A) puede incluir una pequeña cantidad de una unidad estructural derivada de un monómero copolimerizable adicional junto con la unidad estructural derivada del compuesto vinil aromático. En este caso, la cantidad de la unidad estructural derivada del monómero copolimerizable adicional preferentemente es inferior al 30 % en peso, más preferentemente inferior al 10 % en peso basado en el peso del bloque polimérico (A).

35

Los ejemplos de monómeros copolimerizables adicionales incluyen monómeros aniómicamente polimerizables tales como un éster de metacrilato, un éster de acrilato, 1-buteno, penteno, hexeno, 1,3-butadieno, isopreno, y metilviniléter. La forma de unión de las unidades basadas en estos monómeros copolimerizables adicionales puede ser cualquier forma tal como en forma aleatoria o en forma cónica.

40

El bloque polimérico (B) en la cadena de copolímero P comprende principalmente una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (unidad de dieno conjugado). En el presente documento, el término "principalmente" significa que la unidad de dieno conjugado está contenida preferentemente en una cantidad del 70 % en peso o superior, más preferentemente del 90 % en peso o superior, incluso más preferentemente del 100 % en peso basado en el peso del bloque polimérico (B).

45

Los ejemplos de dienos conjugados comprendidos en el bloque polimérico (B) incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

50

El bloque polimérico (B) puede comprender exclusivamente una unidad estructural procedente de un tipo de dienos conjugados o puede comprender unidades estructurales derivadas de dos o más tipos. Entre ellos, se prefiere que el bloque polimérico (B) comprenda principalmente una unidad estructural derivada de 1,3-butadieno, isopreno o una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno, más preferentemente que el bloque polimérico (B) comprenda principalmente unidades estructurales derivadas de una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno. En caso de que el bloque polimérico (B) tenga unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de dienos conjugados, la forma de unión de las unidades puede ser en forma aleatoria, en bloque, o cónica, o una combinación de dos o más tipos anteriores.

55

El bloque polimérico (B) puede incluir una pequeña cantidad de una unidad estructural derivada de un monómero copolimerizable adicional junto con la unidad estructural derivada del dieno conjugado en la medida en que el objeto de la presente invención no se vea perjudicado. En este caso, la cantidad de unidad estructural derivada del monómero copolimerizable adicional preferentemente es inferior al 30 % en peso, más preferentemente inferior al 10 % en peso basado en el peso del bloque polimérico (B).

60

Los ejemplos de monómeros copolimerizables adicionales incluyen monómeros aniómicamente polimerizables que son compuestos vinil aromáticos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-

65

metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno y 4-(fenilbutil)estireno. Estos monómeros copolimerizables adicionales se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. En el caso de la copolimerización de la unidad estructural derivada del dieno conjugado y la unidad estructural derivada del monómero copolimerizable adicional tal como el compuesto vinil aromático, la forma de unión de las unidades puede ser cualquiera de las formas aleatoria y cónica.

El bloque polimérico (B) se hidrogena en la etapa de hidrogenación. Desde el punto de vista de la resistencia térmica y la resistencia a la intemperie, en el bloque polimérico (B) hidrogenado en el copolímero en bloque hidrogenado de la presente invención, los dobles enlaces carbono-carbono derivados del dieno conjugado se hidrogenan preferentemente a una relación del 50 % o superior, más preferentemente del 80 % o superior, incluso más preferentemente del 90 % o superior. En el presente documento, el grado de hidrogenación se puede determinar a partir de valores medidos obtenidos con la medición del contenido de los dobles enlaces carbono-carbono derivados de la unidad de dieno conjugado en el bloque polimérico (B) antes y después de la hidrogenación con la medición del valor de yodo, espectrofotómetro de infrarrojos, espectro de RMN <sup>1</sup>H, o similar.

Las formas de unión (microestructuras) de la unidad estructural derivada del dieno conjugado en el bloque polimérico (B) y sus relaciones de abundancia no están limitadas en particular. Por ejemplo, una unidad derivada de 1,3-butadieno puede tener una forma de unión de un enlace 1,2 (enlace vinílico) o un enlace 1,4, y una unidad derivada del isopreno puede tener una forma de unión de un enlace 1,2 (enlace vinílico), un enlace 3,4 (enlace vinílico), o un enlace 1,4. Pueden estar presentes un único tipo de estas formas de unión, o pueden estar presentes dos o más tipos. Además, cualquiera de las formas de unión puede estar presente en cualquier relación. Por otra parte, en caso de que el bloque polimérico (B) comprenda únicamente una unidad estructural derivada del 1,3-butadieno, la cantidad de enlace 1,2 (cantidad de enlaces vinílicos) preferentemente se ajusta al 25 % o superior con el fin de impedir el deterioro del comportamiento del elastómero por la cristalización provocada después de la hidrogenación.

La cadena de copolímero P tiene uno o más bloques poliméricos (A) y uno o más bloques poliméricos (B). La forma de unión del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) no está limitada en particular y puede ser cualquiera de las formas lineal, ramificada y radial, o una forma de unión de una combinación de dos o más. El contenido de los bloques poliméricos (A) preferentemente es del 5 al 70 % en peso, más preferentemente del 10 al 55 % en peso, en particular preferentemente del 15 al 45 % en peso con respecto a la cantidad total del copolímero en bloque hidrogenado. En caso de que el contenido de los bloques poliméricos (A) sea inferior al 5 % en peso, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una mala resistencia térmica. Mientras que no se prefiere el caso en el que el contenido supere el 70 % en peso, debido a que el copolímero en bloque hidrogenado es susceptible de tener una viscosidad de fusión excesivamente elevada, dando como resultado una mala procesabilidad, y la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una mala flexibilidad, lo cual no es preferido.

Cuando el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) están representados mediante A y B, respectivamente, los ejemplos específicos de la cadena de copolímero incluyen un tipo de dibloque representado mediante [A-B-] o [B-A-], un tipo de tribloque representado mediante [A-B-A] o [B-A-B], un tipo de tetrabloque representado mediante [A-B-A-B-] o [B-A-B-A-], o un tipo de polibloque formado mediante la unión lineal de 5 o más A y B. Entre ellos, se prefieren el tipo de dibloque representado mediante [A-B-] y el tipo de tribloque representado mediante [A-B-A-] o [B-A-B-] en los que los bloques poliméricos (A) (bloque duro) están unidos mediante el bloque polimérico (B) (bloque blando) en un copolímero en bloque después de una reacción de acoplamiento, que produce una elasticidad del caucho excelente.

La cadena de copolímero P puede tener un tipo o dos o más tipos de grupos funcionales tales como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo epoxi en la cadena molecular y/o en el extremo de la cadena molecular siempre y cuando no se impida el objeto y efecto de la presente invención. Además, los grupos funcionales se pueden introducir en el copolímero en bloque después de una reacción de acoplamiento o una reacción de hidrogenación. Como método de producción, se proporciona, por ejemplo, un método para la reacción con anhídrido maleico.

En el copolímero en bloque hidrogenado de la presente invención, los pesos moleculares del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) no están limitados en particular. No obstante, desde el punto de vista de la resistencia térmica y la procesabilidad de la composición elastomérica termoplástica resultante, el peso molecular medio en peso de cada bloque polimérico (A) preferentemente es de 3000 a 100.000, más preferentemente de 5000 a 70.000, y el peso molecular medio en peso de cada bloque polimérico (B) preferentemente es de 5000 a 400.000, más preferentemente de 10.000 a 200.000.

El peso molecular medio en peso del polímero vivo antes de la hidrogenación preferentemente es de 8000 a 500.000, más preferentemente de 15.000 a 300.000. Si el peso molecular medio en peso del polímero vivo es superior que el intervalo, el índice de ramificación se puede volver pequeño para incrementar el número de grupos funcionales sin reaccionar. En el presente documento, el peso molecular medio en peso del polímero vivo se puede estimar para que sea casi del mismo valor que el peso molecular medio en peso de un componente polimérico sin acoplar.

El peso molecular medio en peso de todo el copolímero en bloque hidrogenado es preferentemente de 16.000 o superior, más preferentemente de 30.000 o superior, incluso más preferentemente de 50.000 o superior, lo más preferentemente de 60.000 o superior. Además, el peso molecular medio en peso de todo el copolímero en bloque hidrogenado es preferentemente de 1.000.000 o inferior, más preferentemente de 800.000 o inferior, incluso más preferentemente de 600.000 o inferior. Si el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado es inferior a 16.000, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una resistencia térmica insuficiente, mientras que si el peso molecular medio en peso supera 1.000.000, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una mala procesabilidad.

Cabe señalar que el término "peso molecular medio en peso" como se usa en este documento significa un peso molecular medio en peso en términos de poliestireno determinado por medición en cromatografía de exclusión molecular (GPC).

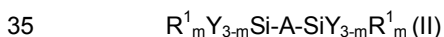
El polímero vivo se puede producir mediante un método de polimerización conocido. En general, un polímero vivo previsto se puede obtener mediante polimerización secuencial de monómeros usando un compuesto de alquil litio como iniciador en un disolvente inerte.

Los ejemplos del compuesto de alquil litio incluyen metil litio, etil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio y pentil litio.

Preferentemente la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente. El disolvente no está limitado en particular siempre y cuando el disolvente sea inerte al iniciador y no tenga efectos adversos sobre la reacción, y sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados e hidrocarburos aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno y xileno. Además, la reacción de polimerización normalmente se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 0 y 100 °C durante 0,5 a 50 horas.

Por otra parte, durante la polimerización se puede usar una base de Lewis como co-catalizador. Los ejemplos de la base de Lewis incluyen: éteres tales como dimetiléter, dietiléter y tetrahidrofurano; glicol éteres tales como etilenglicol dimetiléter y dietilenglicol dimetiléter; y aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina y N-metilmorfolina. Uno de esos tipos de bases de Lewis se pueden usar solas, o se pueden usar dos o más tipos.

El agente de acoplamiento a usar en el método de la presente invención es un agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (II):

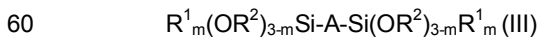


en la que: cada uno de  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; cada uno de Y representa independientemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, o un grupo éster de ácido carboxílico; A representa un enlace sencillo o un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1.

Cuando como agente de acoplamiento se usa un compuesto de bis-sililo representado mediante la fórmula (II) es posible suprimir los efectos del impedimento estérico e incrementar el número de grupos funcionales involucrados en la reacción de acoplamiento para reducir el número de grupos funcionales sin reaccionar.

Los ejemplos del agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (II) incluyen: agentes de acoplamiento de alcoxisilano tales como bisdimetoximetilsililetano, bisdietoximetilsililetano, bisdietoxietilsilipentano, bisdibutoximetilsililetano, bistrimetoxisililhexano, bistrietoxisililetano y bistrispropoxisililpentano; y agentes de acoplamiento de halosilano tales como bisdiclorometilsililetano, bisdibromoetilsililhexano, bisdibromopropilsililheptano, bistriclorosililetano y bistrisbromosililhexano.

Desde el punto de vista de la seguridad medioambiental y la reactividad, el agente de acoplamiento preferentemente es un compuesto que tiene un grupo alcoxi como grupo funcional. Por tanto, entre los agentes de acoplamiento representados mediante la fórmula (II), Y (en lo sucesivo a veces denominados grupos funcionales Y) preferentemente son grupos alcoxi representados mediante  $OR^2$  (en la que cada uno de  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono). Es decir, el agente de acoplamiento preferentemente es un agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (III):



en la que cada uno de  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; cada uno de  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; A representa un enlace sencillo o un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1.

Los ejemplos del agente de acoplamiento en los que los grupos funcionales Y representan grupos alcoxi (agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (III)) incluyen compuestos de bisalcoxisililalcano tales como bisdimetoximetilsililetano, bisdietoximetilsililetano, bisdietoxietilsililpentano, bisdibutoximetilsililetano, bistrimetoxisililhexano, bistrietoxisililetano y bistrispropoxisililpentano. Entre ellos, se prefieren el

5

El número de grupos funcionales Y incluidos por molécula del agente de acoplamiento es preferentemente de 4 a 6, más preferentemente de 4 a 5. A medida que el número de grupos funcionales Y se vuelve más grande, el polímero resultante tiende a formar más fácilmente una estructura radial. Por otra parte, a medida que el número de grupos

10

funcionales Y se vuelve más pequeño, el número de grupos funcional sin reaccionar en el residuo de acoplamiento después de la reacción de acoplamiento se vuelve más pequeño. Por tanto, el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado obtenido como producto final tiende a reducirse, lo que permite prescindir de la etapa de desactivación de los grupos funcionales Y o reducir la cantidad de reactivo añadido para desactivar los grupos funcionales Y.

15

Con el fin de ajustar a un intervalo preferido el número de grupos funcionales Y incluidos por molécula de agente de acoplamiento, se puede usar compuesto que inicialmente tenga un número de grupos funcionales deseado, o se puede desactivar previamente parte de los grupos funcionales de un compuesto que tenga mayor número de grupos funcionales que el número deseado antes de su uso.

20

Los ejemplos del reactivo usado para desactivar previamente parte de los grupos funcionales Y en el agente de acoplamiento incluyen bases de Lewis que incluyen: alquil litios tales como metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio y t-butil litio; alquil sodios tales como metil sodio, etil sodio, n-propil sodio, isopropil sodio, n-butil sodio, sec-butil sodio y terc-butil sodio; alquil potasio tales como metil potasio, etil potasio, n-propil potasio, isopropil potasio, n-butil potasio, sec-butil potasio y terc-butil potasio; haluros de alquil magnesio tales como bromuro de metil magnesio, bromuro de etil magnesio, cloruro de terc-butil magnesio y yoduro de sec-butil magnesio; dialquilos de cobre y litio tales como dimetil cobre y litio, dietil cobre y litio, metil etil cobre y litio, metil n-propil cobre y litio, y etil n-butil cobre y litio; y amidas de litio tales como isopropilamida de litio, diisoeetilamida de litio y di-t-butil-amida de litio.

25

30

Entre ellos, se prefieren el metil litio, el bromuro de metil magnesio y el dimetil cobre y aluminio debido a que el impedimento estérico del agente de acoplamiento después de la desactivación es pequeño en la reacción de acoplamiento.

La cantidad de agente de acoplamiento es muy importante a la hora de determinar el número de brazos en la estructura radial. La relación molar del agente de acoplamiento a un terminal activo es independiente del número de grupos funcionales en el agente de acoplamiento y preferentemente es de 0,1 a 0,5, más preferentemente de 0,2 a 0,4. Si la relación molar del agente de acoplamiento al terminal activo es inferior a 0,1, se producen muchas estructuras radiales que tienen muchos brazos, pero la eficacia de acoplamiento se vuelve baja debido a que la cantidad del agente de acoplamiento es baja. Por otra parte, si la relación molar del agente de acoplamiento al terminal activo es superior a 0,5, la eficacia de acoplamiento se vuelve alta, pero apenas se producen polímeros que tengan la estructura radial debido a que se generan muchos polímeros de dos brazos (polímeros lineales).

35

40

Entretanto, la reacción de acoplamiento normalmente se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 0 y 100 °C durante 0,5 a 50 horas. El agente de acoplamiento se puede diluir antes de su uso, y el disolvente para su dilución no está limitado en particular siempre que el disolvente sea inerte al terminal reactivo y no tenga efectos adversos sobre la reacción. Sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados e hidrocarburos aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno y xileno. Además, en la reacción de acoplamiento se puede añadir una base de Lewis como aditivo, y los ejemplos de bases de Lewis incluyen éteres tales como dimetiléter, dietiléter y tetrahydrofurano; glicol éteres tales como etilenglicol dimetiléter y dietilenglicol dimetiléter; y aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y N-metilmorfolina. Uno de esos tipos de bases de Lewis se pueden usar solas, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

45

50

La relación de acoplamiento en una reacción del polímero vivo con el agente de acoplamiento preferentemente es del 50 % o superior, más preferentemente del 60 % o superior, incluso más preferentemente del 70 % o superior. Si la reacción de acoplamiento es inferior al 50 %, la resistencia de la composición elastomérica termoplástica resultante se reduce, lo cual no es preferido.

55

Mediante el uso de curvas de dilución que se obtienen mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) es posible obtener la relación de acoplamiento dividiendo el área del pico de un polímero producido mediante acoplamiento por la suma del área del pico del polímero producido mediante acoplamiento y el área del pico de un polímero sin acoplar. Es decir, la relación de acoplamiento se puede determinar mediante la siguiente ecuación.

60

$$\text{Relación de acoplamiento (\%)} = \frac{\text{área del pico de un polímero producido mediante acoplamiento}}{\text{suma del área del pico del polímero producido mediante acoplamiento y el área del pico de un polímero sin acoplar}} \times 100$$

65

La relación de acoplamiento se puede incrementar al aumentar la cantidad de agente de acoplamiento añadido, incrementando la temperatura de la reacción, o prolongando el tiempo de reacción.

El índice de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado preferentemente es de 2,3 o superior, más preferentemente de 2,4 o superior, incluso más preferentemente de 2,6 o superior. El término "índice de ramificación" en el presente documento se refiere a un índice determinado al dividir el peso molecular medio en peso (Mw) de un polímero producido mediante acoplamiento por el peso molecular medio en peso (Mw) de un polímero sin acoplar, que se determinan mediante medición con cromatografía de exclusión molecular (GPC). Es decir, el índice de ramificación se puede determinar mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de ramificación} = \frac{\text{peso molecular medio en peso (Mw) de un polímero producido mediante acoplamiento}}{\text{peso molecular medio en peso (Mw) de un polímero sin acoplar}}$$

El índice de ramificación se puede controlar mediante el número de cada uno de los grupos funcionales capaces de reaccionar con el terminal activo de un polímero aniónico vivo de un agente de acoplamiento. En general, cuando se usa un agente de acoplamiento que tienen muchos grupos funcionales, cada uno capaz de reaccionar con el terminal activo del polímero aniónico vivo, se puede obtener un copolímero en bloque que tiene un índice de ramificación elevado. Cuando se usa un agente de acoplamiento que tiene tres o más grupos funcionales, cada uno capaz de reaccionar con el terminal activo, el índice de ramificación se puede incrementar hasta 2,3 o superior. Cuando el índice de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado se incrementa mediante el uso de un agente de acoplamiento que tiene muchos grupos funcionales, el número de grupos funcionales Y sin reaccionar normalmente tiende a incrementarse después de la reacción de acoplamiento. Por tanto, en el caso de la producción de un copolímero en bloque hidrogenado que tenga un índice de ramificación grande, el efecto de la presente invención se puede ejercer de forma más eficaz.

[Etapa (b)]

El acoplamiento y la hidrogenación se pueden llevar a cabo de forma sucesiva, o la hidrogenación se puede realizar después de que el copolímero en bloque se aisle.

En caso de que se aisle el copolímero en bloque, el copolímero en bloque se puede aislar después de realizar la polimerización mediante el método anteriormente mencionado, vertiendo la solución de la reacción de polimerización en un mal disolvente del copolímero en bloque tal como metanol para solidificar el copolímero en bloque, o vertiendo la solución de la reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor para retirar el disolvente mediante el azeótropo (arrastre de vapor) y secando el producto resultante.

La reacción de hidrogenación del copolímero en bloque normalmente se puede realizar en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como un catalizador de Ziegler compuesto de una combinación de un compuesto de un metal de transición (tal como octilato de níquel, neodecanoato de níquel, naftenato de níquel, acetilacetato de níquel, octilato de cobalto, neodecanoato de cobalto, naftenato de cobalto o acetilacetato de cobalto) y un compuesto orgánico de aluminio tal como trietil aluminio o triisobutil aluminio o un compuesto orgánico de litio; o un catalizador de metaloceno compuesto de una combinación de compuestos de bis (ciclopentadienilo) de un metal de transición tal como titanio, circonio o hafnio y un compuesto metálico orgánico que incluye litio, sodio, potasio, aluminio, cinc, magnesio o similar, en unas condiciones de temperatura de reacción de 20 a 200 °C, una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa, y un tiempo de reacción de 0,1 a 100 horas.

[Etapa (c)]

En caso de que el acoplamiento y la hidrogenación se lleven a cabo de forma consecutiva, el copolímero en bloque hidrogenado se puede aislar vertiendo la disolución de la reacción de hidrogenación en un mal disolvente del copolímero en bloque hidrogenado tal como metanol para solidificar el copolímero en bloque, o vertiendo la solución de la reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor para retirar el disolvente mediante el azeótropo (arrastre de vapor) y secando el producto resultante.

Antes de aislar el copolímero en bloque hidrogenado, la solución polimérica se lava con agua para reducir la cantidad de catalizador metálico en el copolímero en bloque hidrogenado y aislado. Cuando el lavado se lleva a cabo usando una solución acuosa ácida, se puede mejorar adicionalmente la eficacia de lavado. Un ácido a usar está ilustrado preferentemente mediante un ácido fuerte monovalente o polivalente tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico; un ácido carboxílico monovalente o polivalente tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico o ácido cítrico; y un ácido débil monovalente o polivalente tal como ácido carbónico o ácido fosfórico.

[Etapa (d)]

El método de producción de la presente solicitud puede incluir (d) la etapa de desactivación de grupos Y funcionales sin reaccionar presentes en un residuo del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque o el copolímero en bloque hidrogenado antes de la etapa (c) como medio para reducir el número de grupos funcionales presentes en el



copolímero en bloque hidrogenado.

Los grupos Y funcionales sin reaccionar presentes en el residuo del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado pueden reaccionar con agua o un ácido añadido en la etapa de aislamiento (c) para producir grupos hidroxilo, que pueden interactuar con un catalizador metálico. Por tanto, la etapa de desactivación (d) preferentemente se lleva a cabo antes de la etapa de aislamiento (c).

Es decir, en el método de producción de la presente invención, la etapa (d) se puede omitir siempre que el número de grupos Y funcionales sin reaccionar presentes en el residuo del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado aislado en la etapa de aislamiento (c) (grupos funcionales residuales) sea de 1,5 o inferior. En caso de que el método incluya la etapa (d), se puede adoptar el orden de "etapa (a) → etapa (d) → etapa (b) → etapa (c)", o se puede adoptar el orden de "etapa (a) → etapa (b) → etapa (d) → la etapa (c)".

Los ejemplos del reactivo usado para desactivar los grupos Y funcionales (en lo sucesivo, a veces denominado reactivo de desactivación) incluyen bases de Lewis que incluyen: alquil litios tales como metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio y t-butil litio; alquil sodios tales como metil sodio, etil sodio, n-propil sodio, isopropil sodio, n-butil sodio, sec-butil sodio y terc-butil sodio; alquil potasios tales como metil potasio, etil potasio, n-propil potasio, isopropil potasio, n-butil potasio, sec-butil potasio y terc-butil potasio; haluros de alquil magnesio tales como bromuro de metil magnesio, bromuro de etil magnesio, bromuro de terc-butil magnesio, cloruro de terc-butil magnesio y yoduro de sec-butil magnesio; dialquilos de cobre y litio tales como dimetil cobre y litio, dietil cobre y litio, metil etil cobre y litio, metil n-propil cobre y litio, y etil n-butil cobre y litio; y amidas de litio tales como isopropilamida de litio, diisooetilamida de litio y di-t-butil-amida de litio.

Entre ellos, se prefieren el metil litio, el bromuro de metil magnesio y el dimetil cobre y aluminio debido a que el impedimento estérico es deseablemente pequeño para proseguir rápidamente con la reacción de desactivación.

La relación molar de la cantidad del reactivo de desactivación usado en la etapa (d) a los grupos Y funcionales que permanecen en el residuo del agente de acoplamiento en el copolímero después de la reacción de acoplamiento preferentemente es de 0,5 o superior, más preferentemente de 1,0 o superior y es preferentemente de 100 o inferior, más preferentemente de 50 o inferior. En caso de que la cantidad del reactivo de desactivación sea insuficiente, el número de grupos funcionales residuales tiende a no llegar a 1,5 o inferior, lo que produce un incremento en el contenido de metales de transición en un copolímero en bloque hidrogenado obtenido como producto final.

La reacción de desactivación de los grupos Y funcionales normalmente se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 0 y 100 °C durante 0,1 a 50 horas. El reactivo de desactivación se puede diluir antes de su uso, y el disolvente para su dilución no está limitado en particular siempre que el disolvente sea inerte al reactivo de desactivación y no tenga efectos adversos sobre la reacción. Sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados e hidrocarburos aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno y xileno. Además, en la reacción de desactivación de los grupos Y funcionales, se puede añadir una base de Lewis como aditivo, y los ejemplos de bases de Lewis incluyen: éteres tales como dimetiléter, dietiléter y tetrahidrofurano; glicol éteres tales como etilenglicol dimetiléter y dietilenglicol dimetiléter; y aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina y N-metilmorfolina. Uno de esos tipos de bases de Lewis se pueden usar solas, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

[Copolímero en bloque hidrogenado]

El copolímero en bloque hidrogenado obtenido mediante el método de producción de la presente invención es un copolímero en bloque hidrogenado que incluye un copolímero representado mediante la fórmula general P' y/o (P')<sub>n</sub>-Z y que tiene un índice de ramificación de 2,3 o superior y un contenido de metal de transición de 100 ppm o inferior. En este documento, P' representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de polímero de dieno conjugado e hidrogenado; Z representa parte de un agente de acoplamiento silano representado mediante la fórmula (II), y n representa un número entero de 1 a 6.

Es decir, el copolímero en bloque hidrogenado de la presente invención es una mezcla de:

- (1) un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tiene seis brazos, que está representado por la fórmula general (P')<sub>6</sub>-Z;
- (2) un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tiene cinco brazos, que está representado por la fórmula general (P')<sub>5</sub>-Z;
- (3) un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tiene cuatro brazos, que está representado por la fórmula general (P')<sub>4</sub>-Z;
- (4) un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tiene tres brazos, que está representado por la fórmula general (P')<sub>3</sub>-Z;
- (5) un copolímero en bloque hidrogenado lineal que tiene dos brazos, que está representado por la fórmula general (P')<sub>2</sub>-Z;

(6) un copolímero en bloque hidrogenado lineal que tiene un brazo, que está representado por la fórmula general P'-Z; y

(7) un copolímero en bloque hidrogenado lineal representado por la fórmula general P'. Cabe señalar que las relaciones de los componentes de los copolímeros (1) a (7) en el copolímero en bloque hidrogenado de la presente invención se pueden determinar de forma apropiada dependiendo de los tipos del polímero vivo usado como materia prima y el agente de acoplamiento silano, y las condiciones de reacción.

[Número de grupos funcionales residuales en el copolímero en bloque hidrogenado]

10 En el método de producción de la presente invención, es importante que el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado resultante (grupos funcionales residuales) sea de 1,5 o inferior, preferentemente de 1,3 o inferior por molécula de copolímero en bloque. La frase "grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento" como se usa en este documento incluye grupos funcionales que permanecen en el agente de acoplamiento sin ninguna reacción y grupos hidroxilo producidos mediante hidrólisis de los grupos funcionales en el agente de acoplamiento. Si el número de grupos funcionales residuales es de 1,5 o inferior, se puede suprimir la interacción entre cada uno de los grupos funcionales residuales y el catalizador metálico usado para la reacción de hidrogenación y otras, permitiendo la producción de un copolímero en bloque hidrogenado que tiene un bajo contenido de metales de transición. El número de grupos funcionales residuales se puede reducir mediante el uso de un agente de acoplamiento que tenga un número bajo de grupos funcionales o mediante la desactivación de los grupos funcionales sin reaccionar después de la reacción de acoplamiento. Además, el número de grupos funcionales residuales se puede ajustar al reducir la cantidad del agente de acoplamiento con respecto al polímero vivo. En caso de que la cantidad del agente de acoplamiento con respecto al polímero vivo sea baja, la relación del polímero vivo al número de los grupos funcionales se vuelve mayor, permitiendo la producción de un copolímero en bloque hidrogenado que tiene un gran índice de ramificación, es decir, permitiendo la reducción del número de grupos funcionales residuales derivados del agente de acoplamiento. En este caso, la eficacia de acoplamiento es susceptible de volverse más baja. Además, en el caso del acoplamiento de un polímero vivo que tenga un bajo peso molecular medio en peso, el impedimento estérico en la reacción de acoplamiento se vuelve pequeño, permitiendo la producción de un copolímero en bloque que tiene un índice de ramificación elevado, es decir, permitiendo la reducción del número de grupos funcionales residuales derivados del agente de acoplamiento. En caso de que se produzca un copolímero en bloque que tiene un índice de ramificación elevado mediante la reacción de acoplamiento, si el número de grupos funcionales residuales derivados del agente de acoplamiento es de 1,5 o inferior, mediante el efecto de la presente invención se puede producir un copolímero en bloque hidrogenado de tipo radial que tenga un bajo contenido de metales de transición sin la etapa de desactivación.

35 En caso de que, de los grupos funcionales residuales, los grupos hidroxilo que están unidos directamente a los átomos de Si producidos mediante hidrólisis de los grupos Y funcionales (grupos silanol) interaccionen con un metal de transición, el metal de transición está estéricamente restringido en particular, y por tanto el contenido de metal de transición en el copolímero en bloque hidrogenado obtenido como producto final se ve afectado. Por tanto, es importante que el número de grupos silanol en el copolímero en bloque hidrogenado resultante sea de 1,5 o inferior, preferentemente de 1,3 o inferior por molécula de copolímero en bloque.

45 El número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento (grupos funcionales residuales) se puede determinar a partir de los resultados de las mediciones de RMN <sup>29</sup>Si de una solución del polímero en cloroformo deuterado. Específicamente, el número se puede calcular sumando los valores obtenidos al multiplicar los valores integrados de Si que no tiene grupo funcional residual, Si que tiene un grupo funcional residual, Si que tiene los grupos funcionales residuales, etc. por el número de grupos funcionales, y comparando la suma con la suma simple de los valores integrados. Cabe señalar que los resultados de las mediciones de RMN <sup>29</sup>Si no se ven sustancialmente afectados por un cambio del número de protones por hidrogenación, de forma que el número de grupos Y funcionales antes de la hidrogenación se calcula para que sea casi idéntico al número de grupos funcionales residuales después de la hidrogenación.

[Contenido de metal de transición en el copolímero en bloque hidrogenado]

55 De acuerdo con el método de producción de la presente invención, es posible producir un copolímero en bloque hidrogenado que tenga un bajo contenido de metal de transición. Específicamente, el contenido de metal de transición medido mediante un método de absorción atómico preferentemente es de 100 ppm o inferior, más preferentemente de 80 ppm o inferior, aún más preferentemente de 50 ppm o inferior. Si el contenido de metal de transición supera el intervalo mencionado anteriormente, en caso de que se prepare una composición de elastómero termoplástico mediante el amasado del copolímero en bloque hidrogenado junto con otro componente, la composición de elastómero termoplástico resultante se puede volver amarilla, lo que no es preferido.

[Composición de elastómero termoplástico]

65 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención incluye el copolímero en bloque hidrogenado anteriormente mencionado y un suavizante de caucho no aromático. El término "suavizante de caucho no aromático"

como se usa en este documento se refiere a un suavizante de caucho en el que el número de átomos de carbono en el anillo aromático supone menos del 35 % del número de átomos de carbono en toda la molécula.

5 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede comprender un tipo de copolímero en bloque hidrogenado o una mezcla de dos o más tipos de copolímeros en bloque hidrogenados.

10 Los ejemplos del suavizante de caucho no aromático incluyen: aceites minerales tales como un aceite de tratamiento a base de parafina y un aceite de tratamiento nafténico; aceites vegetales tales como aceite de cacahuete y una colofonia; ésteres del ácido fosfórico; polietilenglicol de bajo peso molecular; parafinas líquidas; y aceites sintéticos tales como etileno de bajo peso molecular, un oligómero de copolimerización de etileno/ $\alpha$ -olefina, polibutileno líquido, poliisopreno líquido o uno de sus productos hidrogenados, y polibutadieno líquido o uno de sus productos hidrogenados. Entre ellos, en vista de la compatibilidad con el copolímero en bloque hidrogenado, de forma conveniente se usa un aceite de parafina tal como un aceite de tratamiento a base de parafina o una parafina líquida. El término "aceite de parafina" como se usa en el presente documento se refiere a un aceite en el que el número de átomos de carbono en una cadena parafínica supone el 50 % o superior del número de átomos de carbono de toda la molécula. El aceite de parafina tiene una viscosidad cinética a 40 °C preferentemente en el intervalo de 10 a 500 mm<sup>2</sup>/s, más preferentemente de 15 a 400 mm<sup>2</sup>/s, aún más preferentemente de 20 a 300 mm<sup>2</sup>/s. Uno de estos tipos de suavizantes se puede usar solo, o dos o más tipos se pueden usar en combinación.

20 El contenido de suavizante de caucho no aromático en la composición de elastómero termoplástico de la presente invención está preferentemente en el intervalo de 1 a 2000 partes en peso, más preferentemente de 25 a 1500 partes en peso, aún más preferentemente de 100 a 1300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del copolímero en bloque hidrogenado. En caso de que el contenido supere las 2000 partes en peso, la resistencia de la composición de elastómero termoplástico resultante es susceptible de volverse significativamente más baja.

25 Además, con respecto al contenido de suavizante de caucho no aromático en la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, el contenido de suavizante de caucho no aromático con respecto a toda la composición de elastómero termoplástico es preferentemente del 1 % en peso o superior, más preferentemente del 20 % en peso o superior, aún más preferentemente del 50 % en peso o superior. En caso de que el contenido de suavizante de caucho no aromático sea inferior al 1 % en peso, la moldeabilidad de la composición de elastómero termoplástico resultante es susceptible de volverse más baja.

30 En la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, dependiendo del uso previsto se puede mezclar una resina termoplástica adicional. Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen: resinas a base de poliolefina que incluyen polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina tales como un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de etileno-1-hexeno, un copolímero de etileno-1-hepteno, un copolímero de etileno-1-octeno, un copolímero de etileno-4-metil-1-penteno, un copolímero de etileno-1-noneno y un copolímero de etileno-1-deceno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-éster del ácido acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico, un copolímero de etileno-éster del ácido metacrílico, y resinas obtenidas al modificar esos polímeros con anhídrido maleico y similares; resinas a base de poliestireno tales como poliestireno, poli- $\alpha$ -metilestireno, poli-p-metilestireno, una resina de acrilonitrilo-estireno, una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, una resina de anhídrido maleico-estireno y polifeniléneter; y elastómeros termoplásticos tales como un elastómero a base de olefina, un elastómero a base de estireno, un elastómero a base de uretano, un elastómero a base de amida y un elastómero a base de poliéster. Uno de esos tipos de resinas termoplásticas se puede usar solo, o se pueden usar dos o más tipos en combinación. En caso de que se mezcle resina termoplástica adicional, desde el punto de vista de la flexibilidad, la cantidad de resina mezclada preferentemente es de 1 a 900 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del copolímero en bloque hidrogenado.

50 En la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, además de los componentes anteriormente mencionados, se pueden mezclar varios aditivos dependiendo del uso previsto. Los ejemplos de los aditivos incluyen un antioxidante, un estabilizante frente a la luz, un absorbente ultravioleta, un lubricante, diversos agentes de relleno, un agente anti-empañamiento, un agente anti-bloqueo, un colorante, un retardante de la llama, un agente antiestático, un agente de reticulación, un agente que confiere conductividad, un agente antibacteriano, un agente antifúngico y un agente espumante. Cualquier tipo de esos aditivos se puede usar solo, o se pueden usar dos o más tipos en combinación. En caso de que se mezcle aditivo, la cantidad de aditivo mezclado es preferentemente, desde el punto de vista de la resistencia a la tracción, de 10 partes en peso o inferior con respecto a 100 partes en peso en el total del copolímero en bloque hidrogenado y del suavizante de caucho no aromático.

60 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención se puede producir al mezclar copolímero en bloque hidrogenado, suavizante de caucho no aromático y componentes adicionales. La mezcla se puede llevar a cabo mediante un método convencional, por ejemplo, mediante la mezcla homogénea de los componentes usando un dispositivo de mezcla tal como un mezclador Henschel, un mezclador de cinta o un mezclador en forma de V, y el amasado en estado fundido de la mezcla usando un dispositivo de amasado tal como un rodillo de mezcla, una amasadora, un mezclador Banbury, un mezclador Brabender, o un extrusor de tal solo tornillo o de doble tornillo. En

general, el amasado se lleva a cabo de 120 a 300 °C.

### Ejemplos

5 A continuación la presente invención se describe con mayor detalle a modo de ejemplo, pero no está limitada a los ejemplos. Cabe señalar que, en los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes, las propiedades físicas de los copolímeros en bloque hidrogenados y las composiciones del elastómero termoplástico se evaluaron mediante los métodos siguientes.

10 (1) Grado de hidrogenación, contenido de estireno y cantidad de enlaces de vinilo  
Los valores se calculan a partir de los espectros de RMN <sup>1</sup>H.

Dispositivo: AVANCE 400 Nanobay (nombre del producto, fabricado por Bruker)

Disolvente: cloroformo deuterado

15 Temperatura de medición: 320 K

(2) Peso molecular medio en peso (Mw) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)

El peso molecular medio en peso (Mw), el peso molecular numérico medio (Mn), y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de un total de un componente de polímero acoplado y de un componente de polímero sin acoplar se determinaron en términos de poliestireno por cromatografía de exclusión molecular (GPC).

20

Dispositivo: GPC-8020 (nombre del producto, fabricado por Tosoh Corporation)

Detector: IR

Disolvente: tetrahidrofurano

25 Temperatura de medición: 40 °C, Caudal: 1 ml/min

Volumen de inyección: 150 µl

Concentración: 5 mg/10 cm<sup>3</sup> (copolímero en bloque hidrogenado/THF)

(3) Relación de acoplamiento

30 La relación de acoplamiento se determina a partir del área del pico del componente de polímero acoplado y del área del pico del componente del polímero sin acoplar, obtenidas mediante GPC.

(4) Índice de ramificación

El índice de ramificación se calcula dividiendo el peso molecular medio en peso del componente de polímero acoplado por el peso molecular medio en peso del componente de polímero sin acoplar, obtenidos mediante GPC.

35

(5) Número de grupos hidroxilo contenidos en el polímero

Se lleva a cabo la medición de RMN <sup>29</sup>Si para el copolímero en bloque hidrogenado resultante, y se calcula el número de grupos hidroxilo en el polímero a partir de una relación de los valores integrados de una señal de silicio unido a un hidroxilo grupo y una señal de silicio no unido a un grupo hidroxilo.

40

(6) Contenido de metal de transición

Los copolímeros en bloque hidrogenados obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación se pesan y se calienta a 600 °C durante 3 horas para descomponer la materia orgánica, y el residuo se disuelve en una solución de ácido clorhídrico acuoso, seguido de la medición usando un fotómetro de absorción atómica.

45 Dispositivo: Z-6100 (nombre del producto, fabricado por Hitachi, Ltd.)

(7) Amarilleamiento

El amarilleamiento de la composición de elastómero termoplástico obtenida por amasado se confirma por observación visual.

50

○: No se observa amarilleamiento

×: Se observa amarilleamiento

(8) Deformación por compresión

55 La deformación por compresión se mide de acuerdo con JIS K 6262. Una pieza de ensayo pequeña se comprime un 25 % y se calienta a 40 °C durante 22 horas. Después de liberar la compresión, la pieza de ensayo se deja en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de la medición del espesor de la muestra para calcular la deformación por compresión.

(9) MFR

60 Se mide el valor de MFR de acuerdo con JIS K 7210. Las composiciones de elastómeros termoplásticos obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación se mantuvieron a 160 °C durante 4 minutos, y a continuación la muestra se extruye aplicando una carga de 21,1 N, seguido de la medición de la cantidad de muestra extruida en 10 minutos.

65

## Ejemplo 1

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 6,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 107,6 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 177 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 260 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 8,5 g de una solución del 5 % en peso de bisdietoximetilsililetano (BEMSE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 5 horas. Posteriormente, se añadieron 0,30 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (R-1)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (R-1) tiene un contenido de estireno del 39 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,3 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 5,1 %, un peso molecular medio en peso de 289.000, una relación de acoplamiento del 70 %, un índice de ramificación de 2,50, un contenido de metal de transición de 10 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 1,2.

## Ejemplo 2

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 6,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 80 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 233 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 402 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, se añadieron 13,5 g de una solución del 5 % en peso de bistrietoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 7,0 ml de sec-butil litio a la misma concentración mencionada anteriormente para llevar a cabo una reacción durante 6 horas. A continuación, se añadieron 0,35 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (R-2)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (R-2) tiene un contenido de estireno del 40 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,8 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 4,1 %, un peso molecular medio en peso de 346.000, una relación de acoplamiento del 83 %, un índice de ramificación de 3,14, un contenido de metal de transición de 20 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 0,7.

## Ejemplo 3

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,3 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 156 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 257 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 378 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 15,0 g de una solución del 5 % en peso de bistrietoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 6,6 ml de bromuro de t-butil magnesio a una concentración de 1 mol/l (solución de THF) para llevar a cabo una reacción durante 4 horas. A continuación, se añadieron 0,35 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 100 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero

en bloque hidrogenado (R-3)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (R-3) tiene un contenido de estireno del 44 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,0 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 3,8 %, un peso molecular medio en peso de 339.000, una relación de acoplamiento del 85 %, un índice de ramificación de 2,76, un contenido de metal de transición de 88 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 0,8.

#### Ejemplo 4

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 6,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 104 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 184 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 27 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 10,5 g de una solución del 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 0,20 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Además, se añadieron 6,6 ml de bromuro de t-butil magnesio a una concentración de 1 mol/l (solución de THF) para llevar a cabo una reacción durante 2 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (R-4)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (R-4) tiene un contenido de estireno del 40 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,8 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 4,5 %, un peso molecular medio en peso de 267.700, una relación de acoplamiento del 80 %, un índice de ramificación de 2,62, un contenido de metal de transición de 49 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 1,3.

#### Ejemplo Comparativo 1

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 6,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 130 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 221 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 326 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 12,9 g de una solución del 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 0,3 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 101 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (H-1)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (H-1) tiene un contenido de estireno del 40 % en peso, un grado de hidrogenación del 96,5 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 5,4 %, un peso molecular medio en peso de 339.000, una relación de acoplamiento del 85 %, un índice de ramificación de 2,70, un contenido de metal de transición de 466 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 3,4.

#### Ejemplo Comparativo 2

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 6,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 80 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 233 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 402 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 13,5 g de una solución del 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 1,8 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso para llevar a cabo una reacción durante 6 horas. A continuación, se añadieron 0,35 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la

reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (H-2)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (H-2) tiene un contenido de estireno del 40 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,8 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 4,1 %, un peso molecular medio en peso de 346.000, una relación de acoplamiento del 83 %, un índice de ramificación de 3,14, un contenido de metal de transición de 586 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 1,7.

Ejemplo comparativo 3

En atmósfera de nitrógeno, un recipiente secado a presión se cargó con 3400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,2 ml de sec-butil litio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y la mezcla se calentó a 50 °C. A continuación, se añadieron 151 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 249 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora, y se añadieron 366 ml de una mezcla que contiene isopreno y butadieno en una relación ponderal de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, la mezcla se calentó a 70 °C, y se añadieron 16,6 g de una solución del 5 % en peso de tetraetoxisilano (TEOS) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 0,35 ml de metanol para terminar la polimerización, para obtener de ese modo una solución para la reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque. A la mezcla de reacción se le añadieron 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietil aluminio (0,0962 mol/l en solución de ciclohexano) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico en atmósfera de aire, seguido del lavado con agua. El producto resultante se secó adicionalmente al vacío para obtener un copolímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo, denominado copolímero en bloque hidrogenado (H-3)).

Se comprobó que el copolímero en bloque hidrogenado (H-3) tiene un contenido de estireno del 41 % en peso, un grado de hidrogenación del 97,4 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 5,1 %, un peso molecular medio en peso de 252.700, una relación de acoplamiento del 77 %, un índice de ramificación de 2,38, un contenido de metal de transición de 518 ppm, y un número de grupos hidroxilo de 1,6.

Las propiedades físicas de los copolímeros en bloque hidrogenados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Tabla 1

|  | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Copolímero en bloque hidrogenado   | R-1       | R-2       | R-3       | R-4       | H-1                   | H-2                   | H-3                   |
| Agente de acoplamiento   | BEMSE     | BESE      | BESE      | BESE      | BESE                  | BESE                  | TEOS                  |
| Etapas *   | $\alpha$  | $\beta$   | $\beta$   | $\gamma$  | $\alpha$              | $\beta$               | $\alpha$              |
| Relación molar de reactivo de desactivación / grupo funcional Y que queda después de la reacción de acoplamiento | -         | 1,5       | 1,0       | 1,4       | -                     | 0,39                  | -                     |
| Relación de acoplamiento (%)   | 70        | 83        | 85        | 80        | 85                    | 83                    | 77                    |
| Índice de ramificación (-)   | 2,50      | 3,14      | 2,76      | 2,62      | 2,70                  | 3,14                  | 2,38                  |
| Número de grupos hidroxilo (grupo(s)/molécula)   | 1,2       | 0,7       | 0,8       | 1,3       | 3,4                   | 1,7                   | 1,6                   |

|   |    |    |    |    |     |     |     |
|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| Contenido de metales de transición (ppm)  | 10 | 20 | 88 | 49 | 466 | 586 | 518 |
| * Etapas ••• α: Etapa (a) → Etapa (b) → Etapa (c)<br>β: Etapa (a) → Etapa (d) → Etapa (b) → Etapa (c)<br>γ: Etapa (a) → Etapa (b) → Etapa (d) → Etapa (c) |    |    |    |    |     |     |     |

Como se muestra en la Tabla 1, en cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4, el número de grupos hidroxilo es de 1,5 o inferior, y el contenido de metal de transición es de 100 ppm o inferior. Por otro lado, en cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, el número de grupos hidroxilo es de 1,5 o superior, por lo que el contenido de metal de transición es alto.

Ejemplos 5 a 8 y Ejemplos Comparativos 4 a 6

Los copolímeros en bloque hidrogenados (R-1) a (R-4) y (H-1) a (H-3) obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 se mezclaron cada uno con un suavizante de caucho no aromático y un antioxidante de manera que se mezclaron 500 partes en peso del suavizante de caucho no aromático con respecto a 100 partes en peso del copolímero en bloque hidrogenado y el antioxidante se mezcló en una relación ponderal mostrada en la Tabla 2, y los componentes se pre-mezclaron y a continuación se amasaron en estado fundido a 170 °C durante 5 minutos usando un mezclador Brabender. Después de eso, la mezcla se comprimió en una pieza de ensayo para la medición de la deformación por compresión usando una máquina de moldeo por presión. El rendimiento de la composición de elastómero termoplástico resultante se evaluó de acuerdo con los métodos de (7) a (9) anteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Cabe señalar que como suavizante de caucho no aromático y antioxidante se usaron los siguientes productos.

- Suavizante de caucho no aromático: aceite de tratamiento a base de parafina, nombre del producto: aceite de tratamiento Diana PW-32, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad cinemática a 40 °C: 30,98 mm<sup>2</sup>/s
- Antioxidante: antioxidante a base de fenol impedido, nombre del producto: IRGANOX 1010, fabricado por Ciba Specialty Chemicals

[Tabla 2]

Tabla 2

|   | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo Comparativo 6 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Copolímero en bloque hidrogenado                    | R-1       | R-2       | R-3       | R-4       | H-1                   | H-2                   | H-3                   |
| Cantidad de aditivo antioxidante (parte(s) en peso) | 0,6       | 0,3       | 0,5       | 0,4       | 1,4                   | 1,5                   | 1,5                   |
| Amarilleamiento                                     | ○         | ○         | ○         | ○         | ×                     | ×                     | ×                     |
| Deformación por compresión (40 °C, 22 h) (%)        | 22        | 17        | 9         | 20        | 11                    | 19                    | 16                    |
| MFR (160 °C, 21,2 N) (g/10 min)                     | 178       | 411       | 286       | 520       | 331                   | 457                   | 490                   |

Como se muestra en la Tabla 2, las composiciones de elastómeros termoplásticos obtenidos por amasado en los Ejemplos 5 a 8 no se volvieron de color amarillo debido a que los copolímeros en bloque hidrogenados usados tenían bajos contenidos de metales de transición. Por otro lado, en los Ejemplos Comparativos 4 a 6, las composiciones de elastómeros termoplásticos obtenidos por amasado se volvieron de color amarillo debido a que los copolímeros en bloque hidrogenados usados tenían altos contenidos de metales de transición.

### Aplicabilidad industrial

Cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados obtenidos por el método de producción de la presente invención y la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero no incluye ninguna sustancia que provoque contaminación ambiental o deterioro de la composición, tal como un metal de transición, y por lo tanto se pueden usar de manera efectiva en un amplio espectro de aplicaciones tales como materiales tamponantes, materiales amortiguadores, precintos, agarres, juguetes y artículos varios.



## REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado, que comprende las etapas de:

5 (a) formar un copolímero en bloque permitiendo que un polímero vivo representado mediante la fórmula (I):



10 en la que: P representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de un polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de un polímero de dieno conjugado; y X representa un terminal activo de un polímero de aniones vivos, reaccione con un agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (II):



15 en la que: cada uno de los  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno; cada uno de los Y representa independientemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un grupo éster de ácido carboxílico; A representa un enlace sencillo o un grupo alqueno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1;

20 (b) hidrogenar el copolímero en bloque para formar un copolímero en bloque hidrogenado; y  
(c) aislar el copolímero en bloque hidrogenado resultante,

25 en el que el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado aislado en la etapa (c) es de 1,5 o inferior por molécula de copolímero en bloque.

30 2. El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los Y representan grupos alcoxi representados por los  $OR^2$ , en donde cada uno de los  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

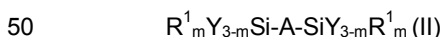
35 3. El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el agente de acoplamiento incluye un bisdialcoxilquilsililalcano.

4. El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el agente de acoplamiento comprende bisdióximetilsililietano.

40 5. El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero en bloque hidrogenado comprenden grupos hidroxilo que están unidos directamente a átomos de Si.

6. El método de producción de un copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el copolímero en bloque hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o superior.

45 7. Un copolímero en bloque hidrogenado, que comprende un copolímero representado mediante la fórmula general  $P'$  y/o  $(P')_n-Z$ , en la que:  $P'$  representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques (A) de polímero de un compuesto vinil aromático y uno o más bloques (B) de polímero de dieno conjugado e hidrogenado; Z representa parte de un agente de acoplamiento silano representado mediante la fórmula (II):



50 en la que: cada uno de los  $R^1$  representa independientemente un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; cada uno de los Y representa independientemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un grupo éster de ácido carboxílico; A representa un enlace sencillo o un grupo alqueno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y m representa 0 o 1; y n representa un número entero de 1 a 6, en el que el copolímero en bloque hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o superior y un contenido de metal de transición de 100 ppm o inferior.

60 8. El copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 7, que se obtiene mediante el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

65 9. Una composición de elastómero termoplástico que comprende: el copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8; y un suavizante de caucho no aromático a una relación de 1 a 2000 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del copolímero en bloque hidrogenado.