

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 306**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08F 8/04** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010 E 10783441 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2439218**

54 Título: **Procedimiento para producir un copolímero de bloques hidrogenado, copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante este procedimiento y composición del mismo**

30 Prioridad:

**03.06.2009 JP 2009134495**

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

**08.05.2014**

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 2 459 306 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

Procedimiento para producir un copolímero de bloques hidrogenado, copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante este procedimiento y composición del mismo

5

### Campo técnico

La presente invención se relaciona con un método para producir un copolímero de bloques hidrogenado, con un copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante el método y con una composición que contiene el copolímero de bloques hidrogenado.

10

### Técnica anterior

Convencionalmente, se conoce, como método de producción de un copolímero de bloques hidrogenado, un método que conlleva la formación de un copolímero de bloques dejando que un polímero vivo que tiene un extremo activo para la polimerización aniónica viva reaccione con un agente de acoplamiento y la hidrogenación del copolímero de bloques (Documentos de patente 1 a 3). Dicho método de producción que utiliza un agente de acoplamiento tiene la ventaja de que el tamaño del bloque polimérico puede ser fácilmente controlado 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 de bloques de tipo radial ramificado, y se sabe que el copolímero de bloques de tipo radial es excelente en cuanto a fluidez en comparación con un polímero lineal con el mismo peso molecular.

15

20

### Lista de citas

25

### Literatura 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

### Resumen de la invención

#### Problema técnico

35

Sin embargo, se vio que el método de producción para un copolímero de bloques de tipo radial mediante una reacción de acoplamiento, como se describe en cada uno de los Documentos de patente 1 a 3, tenía un problema, en el sentido de que era probable que un copolímero de bloques hidrogenado aislado contuviera una gran cantidad de un metal de transición. Si el contenido en metal de transición en el copolímero de bloques hidrogenado es grande, una composición obtenida a partir del mismo por amasado puede volverse amarilla, lo cual no se prefiere. En los Documentos de patente antes mencionados, no se ha hecho ningún estudio sobre medios para reducir el contenido en metal de transición en el copolímero de bloques hidrogenado.

40

#### Solución al problema

45

Los inventores de la presente invención han realizado amplios estudios y, como resultado de los mismos, han visto que, en caso de que haya presencia de grupos funcionales no reaccionados en un residuo de agente de acoplamiento presente en el centro de un copolímero de bloques hidrogenado aislado, los grupos funcionales interactúan cada uno con un catalizador metálico usado para una reacción de hidrogenación o similar, con el resultado de que el copolímero de bloques hidrogenado contiene una gran cantidad de metal de transición. Dichos grupos funcionales no reaccionados pueden producirse, por ejemplo, en caso de que el índice de ramificación disminuya debido a un gran bloqueo estérico de un polímero vivo usado en la reacción de acoplamiento o similar. Los inventores de la presente invención han realizado además amplios estudios para resolver el problema y, como resultado, han visto que el problema puede ser resuelto llevando a cabo una etapa de desactivación de grupos funcionales en un agente de acoplamiento y/o un grupo funcional no reaccionado presente en un residuo de agente de acoplamiento en un copolímero en la producción de un copolímero de bloques hidrogenado, para ajustar el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado tras la etapa aislada a 1,5 o menos por molécula de copolímero de bloques, completando de este modo la presente invención.

50

55

60

Es decir, la invención de la presente solicitud proporciona los siguientes puntos [1] a [9].

[1] Un método para producir un copolímero de bloques hidrogenado, consistente en las siguientes etapas:

(a) formar un copolímero de bloques dejando que un polímero vivo representado por la fórmula (I):

65



donde: P representa una cadena de copolímero que tiene uno o más bloques poliméricos de compuesto vinílico aromático (A) y uno o más bloques poliméricos de dieno conjugado (B), y X representa un extremo activo de un polímero aniónico vivo, reaccione con un agente de acoplamiento de silano tetrafuncional o de funcionalidad superior;

(b) hidrogenar el copolímero de bloques para formar un copolímero de bloques hidrogenado;

(c) aislar el copolímero de bloques hidrogenado resultante, y

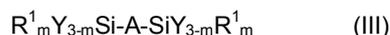
(d) desactivar un grupo funcional en el agente de acoplamiento de silano y/o un grupo funcional no reaccionado presente en un residuo de agente de acoplamiento en el copolímero de bloques o el copolímero de bloques hidrogenado antes de la etapa (c),

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

[2] El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según el punto [1] antes mencionado, en donde el agente de acoplamiento de silano incluye un compuesto representado por la fórmula (II) o (III):



donde los Y representan cada uno 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; o



donde: los  $R^1$  representan cada uno independientemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; los Y representan cada uno 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 de 1 a 20 átomos de carbono; y m representa 0 ó 1.

[3] El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según el punto [2] antes mencionado, en donde los Y en la fórmula (II) o (III) representan grupos alcoxi representados por  $OR^2$ , donde los  $R^2$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono.

[4] El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de los puntos [1] a [3] antes mencionados, en donde los grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado comprenden grupos hidroxilo que se unen directamente a átomos de Si.

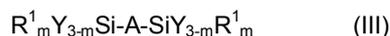
[5] El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de los puntos [1] a [4] antes mencionados, en donde el polímero vivo tiene un peso molecular ponderado medio de 8.000 a 500.000.

[6] El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de los puntos [1] a [5] antes mencionados, en donde la razón molar de la cantidad de reactivo desactivador usado en la etapa (d) a los grupos funcionales Y que quedan en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero tras la reacción de acoplamiento es de 0,5 o más.

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



donde los Y representan cada uno 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, o por la fórmula (III):



donde: los  $R^1$  representan cada uno independientemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; los Y representan cada uno 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 de 1 a 20 átomos de carbono; y m representa 0 ó 1; y n representa un número entero de 1 a 6, en donde el copolímero de bloques hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o más y el número de grupos funcionales derivados de un agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado es de 1,5 o menos por molécula de copolímero de bloques.

[8] El copolímero de bloques hidrogenado según el punto [7] antes mencionado, que se obtiene mediante el método según cualquiera de los puntos [1] a [6] antes mencionados.

[9] Una composición elastomérica termoplástica, que comprende: el copolímero de bloques hidrogenado según el punto [7] o [8] antes mencionado y un ablandador de caucho no aromático en una proporción de 1 a 2.000 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado.

**Efectos ventajosos de la invención**

5 Según la presente invención, es posible proporcionar un copolímero de bloques hidrogenado de tipo radial que tiene un bajo contenido en metales de transición y el método para producirlo.

**Descripción de las realizaciones**

10 De aquí en adelante, se describe la presente invención con detalle.

Un método de la presente invención es un método para producir un copolímero de bloques hidrogenado, que comprende las siguientes etapas:

- 15 (a) formación de un copolímero de bloques dejando que un polímero vivo que tiene una estructura específica reaccione con un agente de acoplamiento de silano tetrafuncional o de funcionalidad superior;  
 (b) hidrogenación del copolímero de bloques para formar un copolímero de bloques hidrogenado;  
 (c) aislamiento del copolímero de bloques hidrogenado resultante, y  
 (d) desactivación de un grupo funcional en el agente de acoplamiento de silano y/o un grupo funcional no reaccionado presente en un residuo de agente de acoplamiento en el copolímero de bloques o el copolímero de bloques hidrogenado antes de la etapa (c), en donde el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado aislado en la etapa (c) es de 1,5 o menos.

[Etapa (a)]

25 El polímero vivo para uso en la etapa (a) de formación de un copolímero de bloques es un polímero vivo representado por la fórmula (I):



30 (donde: P representa una cadena copolimérica que tiene uno o más bloques poliméricos de compuesto vinílico aromático (A) y uno o más bloques poliméricos de dieno conjugado (B), y X representa un extremo activo de un polímero aniónico vivo).

35 El bloque polimérico (A) en la cadena copolimérica P comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático (unidad de compuesto vinílico aromático). En el presente documento, el término "principalmente" significa que la unidad de compuesto vinílico aromático está preferiblemente contenida en una cantidad del 70 % en masa o más, más preferiblemente del 90 % en masa o más, aún más preferiblemente del 100 % en masa, basada en la masa del bloque polimérico (A).

40 Como ejemplos del compuesto vinílico aromático incluido en el bloque polimérico (A), se 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.

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

50 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 vinílico aromático. En este caso, la razón de la unidad estructural derivada del monómero copolimerizable adicional es preferiblemente inferior al 30 % en masa, más preferiblemente inferior al 10 % en masa, basada en la masa del bloque polimérico (A).

55 Como ejemplos del monómero copolimerizable adicional, se incluyen monómeros aniómicamente polimerizables, tales como un éster de ácido metacrílico, un éster de ácido acrílico, 1-buteno, penteno, hexeno, 1,3-butadieno, isopreno y metil vinil éter. La forma de enlace de las unidades basadas en el monómero copolimerizable adicional puede ser cualquiera, tal como una forma aleatoria o ahusada.

60 El bloque polimérico (B) en la cadena copolimérica P comprende principalmente una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (unidad de dieno conjugado (unidad de dieno conjugado). En el presente documento, el término "principalmente" significa que la unidad de dieno conjugado está preferiblemente contenida en una cantidad del 70 % en masa o más, más preferiblemente del 90 % en masa o más, aún más preferiblemente del 100 % en masa, basada en la masa del bloque polimérico (B).

65 Como ejemplos del dieno conjugado incluido en el bloque polimérico (B), se incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

- El bloque polimérico (B) puede comprender sólo una unidad estructural derivada de un tipo de los dienos conjugados o puede comprender unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de los mismos. 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 preferiblemente una unidad estructural derivada 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 enlace de las unidades puede ser una forma aleatoria, de bloques o ahusada, o una combinación de dos o más tipos de éstas.
- 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 no se altere el objeto de la presente invención. En este caso, la razón de la unidad estructural derivada del monómero copolimerizable adicional es preferiblemente inferior al 30 % en masa, más preferiblemente inferior al 10 % en masa, basada en la masa del bloque polimérico (B).
- Como ejemplos del monómero copolimerizable adicional, se incluyen monómeros aniónicamente polimerizables, incluyendo compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno y 4-(fenilbutil)estireno. Esos monómeros copolimerizables adicionales pueden ser usados solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos. 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 vinílico aromático, la forma de enlace de las unidades puede ser cualquiera entre formas aleatorias y ahusadas.
- El bloque polimérico (B) es hidrogenado en la etapa de hidrogenación. Desde el punto de vista de la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie, en el bloque polimérico hidrogenado (B) del copolímero de bloques hidrogenado de la presente invención, los dobles enlaces carbono-carbono derivados del dieno conjugado están hidrogenados en un índice de preferiblemente el 50 % o más, más preferiblemente el 80 % o más, aún más preferiblemente el 90 % o más. Habría que señalar que el grado de hidrogenación puede ser determinado por los valores medidos obtenidos midiendo los contenidos de los dobles enlaces carbono-carbono derivados de la unidad de dieno conjugado del bloque polimérico (B) antes y después de la hidrogenación por medición del valor de yodo, por medio de un espectrofotómetro de infrarrojos, por el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  o similar.
- Las formas de enlace (microestructuras) de la unidad estructural derivada del dieno conjugado en el bloque polimérico (B) y sus razones de abundancia no están particularmente limitadas. Por ejemplo, una unidad derivada de 1,3-butadieno puede tener una forma de enlace de un enlace 1,2 (enlace de vinilo) o un enlace 1,4, y una unidad derivada de isopreno puede tener una forma de enlace de un enlace 1,2 (enlace de vinilo), un enlace 3,4 (enlace de vinilo) o un enlace 1,4. Puede estar presente sólo un tipo de formas de enlace, o pueden estar presentes dos o más tipos de las mismas. Además, cualquiera de las formas de enlace puede estar presente en cualquier proporción. Más aún, en caso de que el bloque polimérico (B) comprenda sólo una unidad estructural derivada de 1,3-butadieno, la cantidad del enlace 1,2 (cantidad del enlace de vinilo) es preferiblemente ajustada a un 25 % o más con objeto de prevenir el deterioro del rendimiento del elastómero por cristalización causada tras la hidrogenación.
- La cadena copolimérica P tiene uno o más bloques poliméricos (A) y uno o más bloques poliméricos (B). La forma de enlace del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) no está particularmente limitada y puede ser cualquiera entre formas lineales, ramificadas y radiales, o una forma de enlace formada por una combinación de dos o más de ellas. El contenido en los bloques poliméricos (A) es preferiblemente del 5 al 70 % en masa, más preferiblemente del 10 al 55 % en masa, en particular preferiblemente del 15 al 45 % en masa, con respecto a la cantidad total del copolímero de bloques hidrogenado. En caso de que el contenido en los bloques poliméricos (A) sea inferior al 5 % en masa, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una escasa resistencia al calor, mientras que, en caso de que el contenido supere el 70 % en masa, es probable que el copolímero de bloques hidrogenado tenga una viscosidad en estado fundido excesivamente alta, que da como resultado una escasa procesabilidad, y la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una escasa flexibilidad, lo que no es deseable.
- Cuando el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) están representados por A y B, respectivamente, como ejemplos específicos de la cadena copolimérica se incluyen un tipo dibloque representado por [A-B] o [B-A], un tipo tribloque representado por [A-B-A] o [B-A-B], un tipo tetrabloque representado por [A-B-A-B] o [B-A-B-A], o un tipo polibloque formado uniendo linealmente 5 o más de A y B. Entre ellos, se prefieren el tipo dibloque representado por [A-B] y el tipo tribloque representado por [A-B-A] o [B-A-B], ya que los bloques poliméricos (A) (bloque duro) se unen mediante el bloque polimérico (B) (bloque blando) en un copolímero de bloques después de una reacción de acoplamiento, lo que da como resultado una excelente elasticidad del caucho.
- La cadena copolimérica 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 que no se eviten el objeto y el efecto de la presente invención.

Habría que indicar que los grupos funcionales pueden ser introducidos en el copolímero de bloques tras una reacción de acoplamiento o una reacción de hidrogenación. Como método de introducción, se cita, por ejemplo, un método que conlleva dejar que el copolímero reaccione con anhídrido maleico.

5 En el copolímero de bloques hidrogenado de la presente invención, los pesos moleculares del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) no están particularmente limitados. Sin embargo, desde el punto de vista de la resistencia al calor y la procesabilidad de la composición elastomérica termoplástica resultante, el peso molecular ponderado medio de cada bloque polimérico (A) es preferiblemente de 3.000 a 100.000, más preferiblemente de 5.000 a 70.000, y el peso molecular ponderado medio de cada bloque polimérico (B) es preferiblemente de 5.000 a 400.000, más preferiblemente de 10.000 a 200.000.

15 El peso molecular ponderado medio del polímero vivo antes de la hidrogenación es preferiblemente de 8.000 o más, más preferiblemente de 15.000 o más, aún más preferiblemente de 30.000 o más, más preferiblemente de 60.000 o más. Además, el peso molecular ponderado medio del polímero vivo es preferiblemente de 500.000 o menos, más preferiblemente de 400.000 o menos, aún más preferiblemente de 300.000 o menos. Cuando el peso molecular ponderado medio del polímero vivo es grande, el índice de ramificación tiende a hacerse pequeño para aumentar el número de grupos funcionales no reaccionados. Así, el efecto de la presente invención se ejerce más eficazmente en ese rango. Habría que señalar que se puede estimar que el peso molecular ponderado medio del polímero vivo tiene casi el mismo valor que el peso molecular ponderado medio de un componente polimérico no copulado.

20 El peso molecular ponderado medio de todo el copolímero de bloques hidrogenado es preferiblemente de 16.000 o más, más preferiblemente de 30.000 o más, aún más preferiblemente de 60.000 o más, más preferiblemente de 70.000 o más. Además, el peso molecular ponderado medio de todo el copolímero de bloques hidrogenado es preferiblemente de 1.000.000 o menos, más preferiblemente de 800.000 o menos, más preferiblemente de 600.000 o menos. Si el peso molecular ponderado medio del copolímero de bloques hidrogenado es inferior a 16.000, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una insuficiente resistencia al calor, mientras que, si el peso molecular ponderado medio excede de 1.000.000, la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener una escasa procesabilidad.

30 Habría que señalar que el término "peso molecular ponderado medio", tal como se utiliza en el presente documento, significa un peso molecular ponderado medio en términos de poliestireno determinado por medición mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 El polímero vivo puede ser producido por un método de polimerización conocido. En general, se puede obtener un polímero vivo de interés por polimerización secuencial de monómeros usando un compuesto de alquililitio como iniciador en un solvente inerte.

40 Como ejemplos del compuesto de alquililitio, se incluyen metililitio, etililitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio y pentillitio.

45 La polimerización es preferiblemente realizada en presencia de un solvente. El solvente no está particularmente limitado, en la medida en que sea inerte al iniciador y no tenga efectos adversos sobre la reacción, y como ejemplos del mismo se incluyen hidrocarburos alifáticos saturados e hidrocarburos aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno y xileno. Además, la reacción de polimerización es normalmente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 100 °C durante de 0,5 a 50 horas.

50 Además, se puede usar una base de Lewis como cocatalizador durante la polimerización. Como ejemplos de la base de Lewis, se incluyen: éteres, tales como éter dimetílico, éter dietílico y tetrahidrofurano; éteres de glicol, tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; y aminas, tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina y N-metilmorfolina. Se puede usar sólo un tipo de esas bases de Lewis, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas.

55 El agente de acoplamiento utilizado en el método de producción de la presente invención es un agente de acoplamiento de silano tetrafuncional o de funcionalidad superior, es decir, un agente de acoplamiento de silano que tiene cuatro o más grupos funcionales, siendo cada uno capaz de reaccionar con el extremo activo del polímero vivo.

Como ejemplos del agente de acoplamiento de silano tetrafuncional o de funcionalidad superior, se incluyen un compuesto monosilícico representado por la fórmula (II):



(donde los Y representan cada uno 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) y un compuesto bissilícico representado por la fórmula (III):



(donde: los  $R^1$  representan cada uno independientemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; los Y representan cada uno 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 de 1 a 20 átomos de carbono; y m representa 0 ó 1).

El compuesto monosilílico representado por la fórmula (II) es preferido por ser de fácil adquisición. Al mismo tiempo, cuando se usa el compuesto bisilílico representado por la fórmula (III) como agente de acoplamiento, es posible suprimir los efectos de bloqueo estérico y aumentar el número de grupos funcionales implicados en la reacción de acoplamiento para reducir el número de grupos funcionales no reaccionados.

Como ejemplos del agente de acoplamiento representado por la fórmula (II), se incluyen: agentes de acoplamiento de alcoxisilano, tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano, y agentes de acoplamiento de halosilano, tales como tetraclorosilano, tetrabromosilano y tetrafluorosilano.

Como ejemplos del agente de acoplamiento representado por la fórmula (III), se incluyen: agentes de acoplamiento de alcoxisilano, tales como bisdimetoximetilsililetano, bisdietoximetilsililetano, bisdietoxietilsililpentano, bisdibutoximetilsililetano, bistrimetoxisililhexano, bistrietoxisililetano y bistripropoxisililpentano, y agentes de acoplamiento de halosilano, tales como bisdiclorometilsililetano, bisdibromoetilsililhexano, bisdibromopropilsililheptano, bistriclorosililetano y bistríbromosililhexano.

Desde el punto de vista de la seguridad medioambiental y de la reactividad, el agente de acoplamiento es preferiblemente un compuesto que tiene un grupo alcoxi como grupo funcional. Por lo tanto, en el agente de acoplamiento representado por la fórmula (II) o (III), los Y (a los que de aquí en adelante se hará a veces referencia como grupos funcionales Y) preferiblemente representan grupos alcoxi representados por  $OR^2$  (donde los  $R^2$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono).

Como ejemplos del agente de acoplamiento en el que los grupos funcionales Y representan grupos alcoxi, se incluyen: compuestos tetraalcoxisilano, tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano, y compuestos bisalcoxisililalcano, tales como bisdimetoximetilsililetano, bisdietoximetilsililetano, bisdietoxietilsililpentano, bisdibutoximetilsililetano, bistrimetoxisililhexano, bistrietoxisililetano y bistripropoxisililpentano. Entre ellos, se prefieren el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, el bisdietoximetilsililetano y el bistrietoxisililetano.

El número de los grupos funcionales Y incluidos por molécula del agente de acoplamiento es preferiblemente de 4 a 6, más preferiblemente de 4 a 5. A medida que el número de los grupos funcionales Y se hace mayor, el polímero resultante tiende a formar más fácilmente una estructura radial. Por otro lado, a medida que el número de los grupos funcionales Y se hace menor, disminuye el número de grupos funcionales no reaccionados en un residuo de acoplamiento tras la reacción de acoplamiento. Por lo tanto, el contenido en metal de transición en el copolímero de bloques hidrogenado resultante tiende a disminuir, lo que permite la reducción en la cantidad de reactivo añadido para desactivar los grupos funcionales Y.

Con objeto de ajustar el número de los grupos funcionales Y incluidos por molécula de agente de acoplamiento a un rango preferido, se puede usar un compuesto que tenga inicialmente un número deseado de los grupos funcionales, o se pueden desactivar con anterioridad parte de los grupos funcionales de un compuesto que tiene los grupos funcionales en un número superior al deseado con anterioridad mediante la etapa (d) antes de su uso.

La cantidad del agente de acoplamiento es muy importante para determinar el número de ramas en la estructura radial. La razón molar del agente de acoplamiento con respecto a un extremo activo es independiente del número de grupos funcionales en el agente de acoplamiento, y es preferiblemente de 0,1 a 0,5, más preferiblemente de 0,2 a 0,4. Si la razón molar del agente de acoplamiento al extremo activo es menor de 0,1, se producen muchas estructuras radiales con muchas ramas, pero la eficacia de acoplamiento disminuye, ya que la cantidad del agente de acoplamiento es pequeña. Por otro lado, si la razón molar del agente de acoplamiento al extremo activo es mayor de 0,5, la eficacia de acoplamiento aumenta, pero apenas se producen polímeros que tengan cada uno la estructura radial, ya que se producen muchos polímeros de dos ramas (polímeros lineales).

Al mismo tiempo, la reacción de acoplamiento es normalmente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 100 °C durante un tiempo de 0,5 a 50 horas. Se puede diluir el agente de acoplamiento antes de su uso, y el solvente para la dilución no está particularmente limitado, siempre que el solvente sea inerte al extremo activo y no tenga efectos adversos sobre la reacción. Como ejemplos del mismo, se 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 como ejemplos de la base de Lewis se incluyen: éteres, tales como éter dimetilico, éter dietílico y tetrahidrofurano; éteres de glicol, tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; y aminas, tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y N-metilmorfolina. Se puede usar sólo un tipo de esas bases de Lewis, o se pueden usar dos

o más tipos de las mismas en combinación.

El índice de acoplamiento en la reacción del polímero vivo con el agente de acoplamiento es preferiblemente del 50 % o más, más preferiblemente del 60 % o más, aún más preferiblemente del 70 % o más. Si el índice de acoplamiento es menor del 50 %, disminuye la resistencia de la composición elastomérica termoplástica resultante, lo cual no es deseable.

Utilizando curvas de elución obtenidas por cromatografía de permeación en gel (GPC), es posible obtener el índice de acoplamiento dividiendo el área pico del polímero producido por acoplamiento por la suma del área pico del polímero producido por acoplamiento y el área pico del polímero no copulado. Es decir, el índice de acoplamiento puede ser determinado mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de acoplamiento (\%)} = (\text{área pico del polímero producido por acoplamiento}) / (\text{suma del área pico del polímero producido por acoplamiento y el área pico del polímero no copulado}) \times 100$$

Se puede aumentar el índice de acoplamiento aumentando la cantidad del agente de acoplamiento añadido, elevando la temperatura de reacción o ralentizando el tiempo de reacción.

El índice de ramificación del copolímero de bloques hidrogenado es preferiblemente de 2,3 o más, más preferiblemente de 2,4 o más, aún más preferiblemente de 2,6 o más. El término "índice de ramificación", tal como se usa en el presente documento, se refiere al índice determinado dividiendo el peso molecular ponderado medio (Mw) de un polímero producido por acoplamiento por el peso molecular ponderado medio (Mw) de un polímero no copulado, los cuales son determinados por medición mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Es decir, que el índice de ramificación puede ser determinado mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de ramificación} = (\text{peso molecular ponderado medio (Mx) del polímero producido por acoplamiento}) / (\text{peso molecular ponderado medio (Mw) del polímero no copulado})$$

Se puede controlar el índice de ramificación por el número de grupos funcionales que son cada uno capaces de reaccionar con el extremo activo de un polímero aniónico vivo de un agente de acoplamiento. En general, cuando se usa un agente de acoplamiento que tiene muchos grupos funcionales que son cada uno capaces de reaccionar con el extremo activo del polímero aniónico vivo, se puede obtener un copolímero de bloques con un elevado índice de ramificación. Cuando se usa un agente de acoplamiento que tiene tres o más grupos funcionales que son cada uno capaces de reaccionar con el extremo activo, el índice de ramificación puede aumentar a 2,3 o más. Cuando se aumenta el índice de ramificación del copolímero de bloques hidrogenado utilizando un agente de acoplamiento que tiene muchos grupos funcionales, el número de grupos funcionales no reaccionados Y normalmente tiende a hacerse grande tras la reacción de acoplamiento. Por lo tanto, en el caso de la producción de un copolímero de bloques hidrogenado que tiene un gran índice de ramificación, se puede ejercer el efecto de la presente invención con mayor eficacia.

[Etapa (b)]

La acoplamiento y la hidrogenación pueden ser realizadas sucesivamente, o la hidrogenación puede ser realizada después de aislar una vez el copolímero de bloques.

En caso de aislar el copolímero de bloques, el copolímero de bloques puede ser aislado, después de llevar a cabo la polimerización mediante el método antes mencionado, vertiendo la solución de la reacción de polimerización en un solvente pobre del copolímero de bloques, tal como metanol, para solidificar el copolímero de bloques, o vertiendo la solución de la reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor para eliminar el solvente por azeotropía (purificación por vapor) y secando el producto resultante.

La reacción de hidrogenación del copolímero de bloques puede ser normalmente llevada a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como: un catalizador Ziegler compuesto por una combinación de un compuesto de 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 de aluminio orgánico, tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio, un compuesto de litio orgánico o similar; o un catalizador metaloceno compuesto por una combinación de un compuesto bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición, tal como titanio, zirconio o hafnio, y un compuesto metálico orgánico que incluye litio, sodio, potasio, aluminio, zinc, magnesio o similar, en condiciones de una 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 realizar la acoplamiento y la hidrogenación sucesivamente, se puede aislar el copolímero de bloques hidrogenado vertiendo la solución de la reacción de hidrogenación en un solvente pobre del copolímero de bloques hidrogenado, tal como metanol, para solidificar el copolímero de bloques hidrogenado, o vertiendo la solución de la reacción de hidrogenación en agua caliente junto con vapor para eliminar el solvente por azeotropía (purificación por

vapor) y secando el producto resultante.

Antes de aislar el copolímero de bloques hidrogenado, se lava la solución de polímero con agua para reducir la cantidad de catalizador metálico en el copolímero de bloques hidrogenado aislado. Cuando se realiza el lavado usando una solución acuosa ácida, se puede mejorar aún más la eficacia del lavado. Son ejemplos preferidos de ácido para ser usado: 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.

10 [Etapa (d)]

El método de producción de la presente solicitud incluye (d) una etapa de desactivación de grupos funcionales en el agente de acoplamiento de silano y/o de grupos funcionales no reaccionados presentes en un residuo de agente de acoplamiento en el copolímero de bloques o el copolímero de bloques hidrogenado antes de la etapa (c) como medio para reducir el número de grupos funcionales residuales en el copolímero de bloques hidrogenado.

Los grupos funcionales no reaccionados presentes en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado pueden reaccionar con un ácido añadido en la etapa de aislamiento (c), para producir grupos hidroxilo, que pueden interactuar con un catalizador metálico. Por lo tanto, la etapa de desactivación (d) necesita ser realizada antes de la etapa de aislamiento (c).

Es decir, en el método de producción de la presente invención, en caso de que se desactiven parte de los grupos funcionales de un compuesto que tiene grupos funcionales en un número mayor que el número deseado como agente de acoplamiento antes de su uso, se puede adoptar el orden de "etapa (d) → etapa (a) → etapa (b) → etapa (c)", o, en caso de que se desactiven los grupos funcionales no reaccionados Y presentes en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero tras la reacción de acoplamiento, se puede adoptar el orden de "etapa (a) → etapa (d) → etapa (b) → etapa (c)" o "etapa (a) → etapa (b) → etapa (d) → etapa (c)".

Como ejemplos del reactivo usado para desactivar los grupos funcionales Y (al que de ahora en adelante se hará a veces referencia como reactivo desactivante), se incluyen bases de Lewis, incluyendo: alquililitios, tales como metililitio, etililitio, n-propililitio, isopropililitio, n-butililitio, sec-butililitio y t-butililitio; alquilsodios, tales como metilsodio, etilsodio, n-propilsodio, isopropilsodio, n-butilsodio, sec-butilsodio y t-butilsodio; alquilpotasios, tales como metilpotasio, etilpotasio, n-propilpotasio, isopropilpotasio, n-butilpotasio, sec-butilpotasio y t-butilpotasio; haluros de alquilmagnesio, tales como bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de t-butilmagnesio, cloruro de t-butilmagnesio y yoduro de sec-butilmagnesio; dialquilmagnesio litio, tales como dimetilcobre litio, dietilcobre litio, metiletilcobre litio, metil-n-propilcobre litio y etil-n-butilcobre litio; y amiduros de litio, tales como diisopropilamiduro de litio, diisobutilamiduro de litio y di-t-butilamiduro de litio.

Entre ellos, en caso de que se desactiven parte de los grupos funcionales de un compuesto que tiene grupos funcionales en un número mayor del número deseado como agente de acoplamiento antes de su uso, se prefieren el metililitio, el bromuro de metilmagnesio y el dimetilcobre litio, ya que el bloqueo estérico del agente de acoplamiento tras la desactivación es pequeño en la reacción de acoplamiento.

Al mismo tiempo, en caso de que se desactiven los grupos funcionales no reaccionados Y presentes en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero tras la reacción de acoplamiento, se prefieren el metililitio, el bromuro de metilmagnesio y el dimetilcobre litio, ya que el bloqueo estérico es deseablemente pequeño para que la reacción de desactivación progrese rápidamente.

La razón molar de la cantidad del reactivo desactivante usado en la etapa (d) con respecto a los grupos funcionales Y que quedan en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero tras la reacción de acoplamiento es preferiblemente de 0,5 o más, más preferiblemente de 1,0 o más, y es preferiblemente de 100 o menos, más preferiblemente de 50 o menos. En caso de que la cantidad del reactivo desactivante sea insuficiente, el número de los grupos funcionales residuales tiende a no hacerse de 1,5 o menos, lo que da lugar a un aumento en el contenido en metal de transición en un copolímero de bloques hidrogenado obtenido como producto final.

La reacción de desactivación de los grupos funcionales Y es normalmente llevada a cabo a una temperatura de 0 a 100 °C durante un tiempo de 0,1 a 50 horas. Se puede diluir el reactivo desactivante antes de su uso, y el solvente para la dilución no está particularmente limitado, en la medida en que sea inerte al reactivo desactivante y no tenga efectos adversos sobre la reacción. Como ejemplos del mismo, se 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 funcionales Y, se puede añadir una base de Lewis como aditivo, y como ejemplos de la base de Lewis se incluyen: éteres, tales como éter dimetílico, éter dietílico y tetrahidrofurano; éteres de glicol, tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; y aminas, tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina y N-metilmorfolina. Se puede usar sólo un tipo de esas bases de Lewis, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación.

[Copolímero de bloques hidrogenado]

El copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante el método de producción de la presente invención es un copolímero de bloques hidrogenado que incluye un copolímero representado por la fórmula general  $P'$  y/o  $(P')_n-Z$ , en donde el copolímero de bloques hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o más y el número de grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado es de 1,5 o menos por molécula de copolímero de bloques. En el presente documento,  $P'$  representa una cadena copolimérica que tiene uno o más bloques poliméricos de compuesto vinílico aromático (A) y uno o más bloques poliméricos de dieno conjugado hidrogenado (B), Z representa parte de un agente de acoplamiento de silano representado por la fórmula (II) o (III) y n representa un número entero de 1 a 6.

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

- (1) un copolímero de bloques hidrogenado de tipo radial que tiene seis ramas, que está representado por la fórmula general  $(P')_6-Z$ ;
- (2) un copolímero de bloques hidrogenado de tipo radial que tiene cinco ramas, que está representado por la fórmula general  $(P')_5-Z$ ;
- (3) un copolímero de bloques hidrogenado de tipo radial que tiene cuatro ramas, que está representado por la fórmula general  $(P')_4-Z$ ;
- (4) un copolímero de bloques hidrogenado de tipo radial que tiene tres ramas, que está representado por la fórmula general  $(P')_3-Z$ ;
- (5) un copolímero de bloques hidrogenado lineal que tiene dos ramas, que está representado por la fórmula general  $(P')_2-Z$ ;
- (6) un copolímero de bloques hidrogenado lineal que tiene una rama, que está representado por la fórmula general  $P'-Z$ ; y
- (7) un copolímero de bloques hidrogenado lineal representado por la fórmula general  $P'$ . Habría que señalar que las proporciones de los componentes de los copolímeros (1) a (7) en el copolímero de bloques hidrogenado de la presente invención pueden ser apropiadamente determinadas dependiendo de los tipos del polímero vivo usado como materia prima y del agente de acoplamiento de silano y de las condiciones de reacción.

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

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 de bloques hidrogenado resultante (grupos funcionales residuales) sea de 1,5 o menos, preferiblemente de 1,3 o menos, por molécula de copolímero de bloques. La expresión "grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento", tal como se emplea en el presente documento, comprende los grupos funcionales que quedan en el agente de acoplamiento sin ninguna reacción y los grupos hidroxilo producidos por hidrólisis de los grupos funcionales en el agente de acoplamiento. Si el número de los grupos funcionales residuales es de 1,5 o menos, se puede suprimir la interacción entre cada uno de los grupos funcionales residuales y el catalizador metálico usado para la reacción de hidrogenación o similares, lo que permite la producción de un copolímero de bloques hidrogenado que tiene un bajo contenido en metal de transición. Se puede reducir el número de los grupos funcionales residuales usando un agente de acoplamiento con un pequeño número de grupos funcionales o desactivando los grupos funcionales no reaccionados tras la reacción de acoplamiento.

En caso de que, de los grupos funcionales residuales, los grupos hidroxilo que están directamente unidos a átomos de Si producidos por hidrólisis de los grupos funcionales Y (grupos silanol) interaccionen cada uno con un metal de transición, el metal de transición está particularmente estéricamente restringido, y por ello el contenido en metal de transición en el copolímero de bloques hidrogenado obtenido como producto final resulta afectado. Por lo tanto, es importante que el número de los grupos silanol en el copolímero de bloques hidrogenado resultante sea de 1,5 o menos, preferiblemente de 1,3 o menos, por molécula de copolímero de bloques.

El número de los grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento (grupos funcionales residuales) puede ser determinado por los resultados de la medición por  $^{29}\text{Si}$ -RMN de una solución del polímero en cloroformo deuterado. Específicamente, se puede calcular el número sumando los valores obtenidos multiplicando los valores integrados de Si que no tiene grupos funcionales residuales, de Si que tiene un grupo funcional residual, de Si que tiene dos grupos funcionales residuales, etc. por el número de los grupos funcionales y comparando la suma con la simple suma de los valores integrados. Habría que señalar que los resultados de la medición por  $^{29}\text{Si}$ -RMN apenas resultan afectados por un cambio en el número de protones por hidrogenación, y por ello se calcula que el número de grupos funcionales Y antes de la hidrogenación es casi el mismo que el número de grupos funcionales residuales tras la hidrogenación.

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

Según el método de producción de la presente invención, es posible producir un copolímero de bloques hidrogenado que tenga un bajo contenido en metal de transición. Específicamente, el contenido en metal de transición medido por un método de absorción atómica es preferiblemente de 100 ppm o menos, más preferiblemente de 80 ppm o menos,

aún más preferiblemente de 50 ppm o menos. Si el contenido en metal de transición excede del rango antes mencionado, en caso de que se prepare una composición elastomérica termoplástica amasando el copolímero de bloques hidrogenado junto con otro componente, la composición elastomérica termoplástica resultante puede volverse amarilla, lo cual no es deseable.

5

[Composición elastomérica termoplástica]

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención incluye el copolímero de bloques hidrogenado antes mencionado y un ablandador de caucho no aromático. El término "ablandador de caucho no aromático", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un ablandador de caucho en el que el número de átomos de carbono en el anillo aromático representa menos de un 35 % del número de átomos de carbono en la totalidad de la molécula.

10

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede incluir un tipo del copolímero de bloques hidrogenado o una mezcla de dos o más tipos de los copolímeros de bloques hidrogenados.

15

Como ejemplos del ablandador de caucho no aromático, se incluyen: aceites minerales, tales como un aceite de proceso basado en parafina y un aceite de proceso nafténico; aceites vegetales, tales como aceite de cacahuate y colofonia; ésteres de 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, polibuteno líquido, poliisopreno líquido o un producto hidrogenado del mismo y polibutadieno líquido o un producto hidrogenado del mismo. Entre ellos, considerando la compatibilidad con el copolímero de bloques hidrogenado, se usa adecuadamente un aceite de parafina, tal como un aceite de proceso basado en parafina o una parafina líquida. El término "aceite de parafina", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un aceite en el que el número de átomos de carbono en la cadena de parafina representa un 50 % o más del número de átomos de carbono en la totalidad de la molécula. El aceite de parafina tiene una viscosidad cinética a 40 °C preferiblemente de 10 a 500 mm<sup>2</sup>/s, más preferiblemente de 15 a 400 mm<sup>2</sup>/s, aún más preferiblemente de 20 a 300 mm<sup>2</sup>/s. Se puede usar un solo tipo de esos ablandadores, o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

20

25

El contenido en ablandador de caucho no aromático en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención es preferiblemente de 1 a 2.000 partes en masa, más preferiblemente de 25 a 1.500 partes en masa, aún más preferiblemente de 100 a 1.300 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado. En caso de que el contenido exceda de 2.000 partes en masa, es probable que la resistencia de la composición elastomérica termoplástica resultante se haga significativamente inferior.

30

Además, con respecto al contenido en ablandador de caucho no aromático en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, el contenido en ablandador de caucho no aromático con respecto a la totalidad de la composición elastomérica termoplástica es preferiblemente del 1 % en masa o más, más preferiblemente del 20 % en masa o más, aún más preferiblemente del 50 % en masa o más. En caso de que el contenido en ablandador de caucho no aromático sea menor del 1 % en masa, es probable que la moldeabilidad de la composición elastomérica termoplástica resultante se vuelva más baja.

35

En la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, se puede mezclar una resina termoplástica adicional dependiendo del uso pretendido. Como ejemplos de la resina termoplástica, se incluyen: resinas basadas en poliolefinas, incluyendo 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 de ácido acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico, un copolímero de etileno-éster de ácido metacrílico y resinas obtenidas por modificación de esos polímeros con anhídrido maleico y similares; resinas basadas en poliestireno, tales como poliestireno, poli- $\alpha$ -metilestireno, poliparametilestireno, una resina de acrilonitrilo-estireno, una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, una resina de anhídrido maleico-estireno y éter polifenilénico; y elastómeros termoplásticos, tales como un elastómero basado en olefina, un elastómero basado en estireno, un elastómero basado en uretano, un elastómero basado en amida y un elastómero basado en poliéster. Se puede usar sólo un tipo de esas resinas termoplásticas, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación. En caso de que se mezcle la resina termoplástica adicional, desde el punto de vista de la flexibilidad, la cantidad de la resina mezclada es preferiblemente de 1 a 900 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado.

45

50

55

60

En la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, se pueden mezclar una variedad de aditivos dependiendo del uso pretendido además de los componentes antes mencionados. Como ejemplos de los aditivos, se incluyen un antioxidante, un estabilizador frente a la luz, un absorbedor ultravioleta, un lubricante, diversos rellenos, un agente antiempañante, un agente antibloqueante, un colorante, un pirorretardante, un antiestático, un agente entrecruzante, un agente para impartir conductividad, un agente antibacteriano, un agente antifúngico y un agente espumante. Se puede usar cualquier tipo de esos aditivos solo, o se pueden usar dos o más tipos

65

cualesquiera de los mismos en combinación. En caso de mezclar el aditivo, la cantidad del aditivo mezclado es, desde el punto de vista de la resistencia a la tracción, preferiblemente de 10 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa en total del copolímero de bloques hidrogenado y el ablandador de caucho no aromático.

- 5 La composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede ser producida mezclando el copolímero de bloques hidrogenado, el ablandador de caucho no aromático y los componentes adicionales. Se puede realizar la mezcla por un método convencional, por ejemplo, mezclando los componentes homogéneamente mediante el uso de un dispositivo de mezcla, tal como una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta o una mezcladora en forma de V, y amasando luego en estado fundido la mezcla mediante el uso de un dispositivo de amasado, tal como un rodillo de mezcla, una amasadora, una mezcladora Banbury, una mezcladora Brabender o un extrusor de una sola o de doble hélice. En general, se realiza el amasado a una temperatura de 120 a 300 °C.

### Ejemplos

- 15 De ahora en adelante, se describe la presente invención con más detalle por medio de ejemplos, pero ésta no se limita a los ejemplos. Habría que señalar que, en los ejemplos y en los ejemplos comparativos que se dan a continuación, se evaluaron las propiedades físicas de los copolímeros de bloques hidrogenados y de las composiciones elastoméricas termoplásticas mediante los métodos siguientes.

- 20 (1) Grado de hidrogenación, contenido en estireno y cantidad de enlaces de vinilo

Se calcularon los valores a partir de espectros de <sup>1</sup>H-RMN.

Dispositivo: AVANCE 400 Nanobay (denominación de producto, fabricado por BRUKER)

Solvente: cloroformo deuterado

- 25 Temperatura de medición: 320°K

- (2) Peso molecular ponderado medio (Mw) y distribución de peso molecular (Mw/Mn)

- 30 Se determinaron el peso molecular ponderado medio (Mw), el peso molecular medio numérico (Mn) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de un total de un componente polimérico copulado y un componente polimérico no copulado en términos de poliestireno por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Dispositivo: GPC-8020 (denominación de producto, fabricado por Tosoh Corporation)

Detector: IR (índice de refracción)

Solvente: tetrahidrofurano

- 35 Temperatura de medición: 40 °C, Velocidad de flujo: 1 ml/min.

Volumen de inyección: 150 µl

Concentración: 5 mg/10 cc (copolímero de bloques hidrogenado/THF)

- (3) Índice de acoplamiento

- 40 Se determinó el índice de acoplamiento a partir del área pico del componente polimérico copulado y el área pico del componente polimérico no copulado, obtenidas por GPC.

- (4) Índice de ramificación

- 45 Se calculó el índice de ramificación dividiendo el peso molecular ponderado medio del componente polimérico copulado por el peso molecular ponderado medio del componente polimérico no copulado, obtenidos por GPC.

- (5) Número de grupos hidroxilo contenidos en el polímero

- 50 Se realizó la medición por <sup>29</sup>Si-RMN para el copolímero de bloques hidrogenado resultante y se calculó el número de grupos hidroxilo en el polímero a partir de la razón de los valores integrados de una señal de silicio unido a un grupo hidroxilo y una señal de silicio no unido a un grupo hidroxilo.

- 55 (6) Contenido en metal de transición

Se pesó cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos que se dan a continuación y se calentaron a 600 °C durante 3 horas para descomponer la materia orgánica, y se disolvió el residuo en una solución acuosa de ácido clorhídrico, seguido de medición usando un fotómetro de absorción atómica.

- 60 Dispositivo: Z-6100 (denominación de producto, fabricado por Hitachi, Ltd.)

- (7) Amarilleamiento

- 65 Se confirmó el amarilleamiento de una composición elastomérica termoplástica obtenida por amasado por observación visual.

O: No se observa amarilleamiento

x: Se observa amarilleamiento

#### (8) Deformación por compresión

5 Se midió la deformación por compresión según JIS K 6262. Se comprimió una pequeña pieza de ensayo en un 25 % y se calentó a 40 °C durante 22 horas. Después de haber liberado la compresión, se dejó que la pieza de ensayo reposara quieta durante 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de medición del grosor de la muestra para calcular la deformación por compresión.

#### 10 (9) MFR

15 Se midió el valor de MFR según JIS K 7210. Se mantuvieron cada una de las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos que se dan a continuación a 160 °C durante 4 minutos y se extruyó la muestra aplicando una carga de 21,2 N, seguido de medición de la cantidad de muestra extruida en 10 minutos.

#### Ejemplo 1

20 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 5,1 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron entonces 90 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 150 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 212 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó entonces la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 5,65 g de una solución al 5 % en peso de tetraetoxisilano (TEOS) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Se añadieron después 4,1 ml de bromuro de t-butilmagnesio a una concentración de 1 mol/l (solución en THF) para llevar a cabo una reacción durante 4 horas. Se añadieron luego 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (R-1)).

35 Se vio que el copolímero de bloques hidrogenado (R-1) tenía un contenido en estireno del 39 % en masa, un grado de hidrogenación del 98,3 %, una cantidad de enlaces de vinilo del 5,1 %, un peso molecular ponderado medio de 233.600, un índice de acoplamiento del 82 %, un índice de ramificación de 2,30, un contenido en metal de transición de 8 ppm y un número de grupos hidroxilo de 0,5.

#### Ejemplo 2

45 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 6,2 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron entonces 80 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 233 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 402 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 13,5 g de una solución al 5 % en peso de bistríetoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 7,0 ml de sec-butillitio a la misma concentración que la mencionada anteriormente para llevar a cabo una reacción durante 6 horas. Se añadieron luego 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (R-2)).

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

## Ejemplo 3

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 7,3 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C.

5 Se añadieron luego 156 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 257 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 378 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 15,0 g de una solución al 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una

10 reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 6,6 ml de bromuro de t-butilmagnesio a una concentración de 1 mol/l (solución en THF) para llevar a cabo una reacción durante 4 horas. Se añadieron entonces 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 100 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a

15 cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (R-3)).

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

## Ejemplo 4

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 6,2 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron luego 104 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar

30 a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 184 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 271 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 10,5 g de una solución al 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una

35 reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 0,20 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una

40 presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Se añadieron además 6,6 ml de bromuro de t-butilmagnesio a una concentración de 1 mol/l (solución en THF) para llevar a cabo una reacción durante 2 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de

aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (R-4)).

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

## Ejemplo comparativo 1

50 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 7,2 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron entonces 151 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 249 ml de estireno para llevar a

55 cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 366 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 16,6 g de una solución al 5 % en peso de tetraetoxisilano (TEOS) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

60 Se añadieron a la mezcla de reacción 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el

65 producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (H-1)).

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

5

## Ejemplo comparativo 2

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 6,2 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron entonces 130 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 221 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 326 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 12,9 g de una solución al 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 0,3 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 101 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (H-2)).

10

15

20

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

25

## Ejemplo comparativo 3

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó un recipiente de presión seco con 3.400 ml de ciclohexano como solvente y 6,2 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador, y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadieron entonces 80 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron 233 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y se añadieron 402 ml de una mezcla que incluía isopreno y butadieno en una razón de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. Se calentó luego la mezcla hasta 70 °C y se añadieron 13,5 g de una solución al 5 % en peso de bistrictoxisililetano (BESE) en THF para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. A continuación, se añadieron 1,8 ml de sec-butillitio a una concentración del 10,5 % en peso para llevar a cabo una reacción durante 6 horas. Se añadieron luego 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización, para obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques. Se añadieron a la mezcla de reacción 60 ml de neodecanoato de cobalto-trietilaluminio (solución en ciclohexano a razón de 0,0962 mol/l) como catalizador de hidrogenación para llevar a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, se añadió una solución acuosa de ácido fosfórico bajo una atmósfera de aire, seguido de lavado con agua. Se secó además el producto resultante a vacío, para obtener un copolímero de bloques hidrogenado (al que en adelante se hará referencia como copolímero de bloques hidrogenado (H-3)).

30

35

40

45

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

50

En la siguiente Tabla 1 se muestran las propiedades físicas de los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3.

55

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Copolímero de bloques hidrogenado	R-1	R-2	R-3	R-4	H-1	H-2	H-3
Agente de acoplamiento	TEOS	BESE	BESE	BESE	TEOS	BESE	BESE
Etapas*	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$
Razón molar de reactivo desactivante/grupo funcional Y que queda tras la reacción de acoplamiento	1,8	1,5	1,0	1,4	-	-	0,39
Peso molecular ponderado medio del componente polimérico no copulado antes de la hidrogenación	93.200	108.100	112.220	105.500	103.900	120.200	108.100
Índice de acoplamiento (%)	82	83	85	80	77	85	83
Índice de ramificación (-)	2,30	3,14	2,76	2,62	2,38	2,70	3,14
Número de grupos hidroxilo/molécula	0,5	0,7	0,8	1,3	1,6	3,4	1,7
Contenido en metal de transición (ppm)	8	20	88	49	518	466	586
* Etapas $\alpha$ : Etapa (a) $\rightarrow$ Etapa (b) $\rightarrow$ Etapa (c) $\beta$ : Etapa (a) $\rightarrow$ Etapa (d) $\rightarrow$ Etapa (b) $\rightarrow$ Etapa (c) $\gamma$ : Etapa (a) $\rightarrow$ Etapa (b) $\rightarrow$ Etapa (d) $\rightarrow$ Etapa (c)							

5 Tal como se muestra en la Tabla 1, los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 por métodos que incluyen la etapa (d) de desactivación de los grupos funcionales en el agente de acoplamiento, en donde los números de grupos hidroxilo son de 1,5 o menos, tienen contenidos en metal de transición de 100 ppm o menos. Por otro lado, los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos en los Ejemplos comparativos 1 a 2 por métodos que no incluyen la etapa (d), en donde los números de grupos hidroxilo son de 1,5 o más, tienen grandes contenidos en metal de transición. El Ejemplo comparativo 3 incluye la etapa de desactivación de los grupos

10 funcionales en el agente de acoplamiento, pero el copolímero de bloques hidrogenado tiene un gran contenido en metal de transición porque el número de los grupos funcionales es de 1,5 o más.

Ejemplos 5 a 8 y Ejemplos comparativos 4 a 6

15 Se mezclaron cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados (R-1) a (R-4) y (H-1) a (H-3) obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 con un ablandador de caucho no aromático y un antioxidante, de tal forma que se mezclaron 500 partes en masa del ablandador de caucho no aromático con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado y se mezcló el antioxidante en la razón de masa mostrada en la Tabla 2, y se premezclaron los componentes y se amasaron luego en estado fundido a 170 °C durante 5 minutos usando una mezcladora Brabender. Después de eso, se prensó la mezcla para obtener una pieza de ensayo para la medición de la deformación por compresión usando una máquina de moldeo de prensa. Se evaluó el rendimiento de la composición elastomérica termoplástica resultante según los métodos (7) a (9) anteriores. En la Tabla 2 se muestran los resultados. Habría que señalar que se utilizaron los siguientes productos como ablandador

20 de caucho no aromático y antioxidante.

25 · Ablandador de caucho no aromático: aceite de proceso basado en parafina, denominación de producto: Diana process oil PW-32, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad cinética a 40 °C: 30,98 mm<sup>2</sup>/s  
· Antioxidante: antioxidante basado en fenol bloqueado, denominación de producto: IRGANOX 1010, fabricado por Ciba Specialty Chemicals

30

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Copolímero de bloques hidrogenado	R-1	R-2	R-3	R-4	H-1	H-2	H-3
Cantidad de aditivo de antioxidante (parte(s) en masa)	0,6	0,3	0,5	0,4	1,5	1,4	1,5
Amarilleamiento	○	○	○	○	×	×	×
Deformación por compresión (40 °C, 22 h) (%)	31	17	9	20	16	11	19
MFR (160 °C, 21,2 N) (g/10 min.)	430	411	286	520	490	331	457

5 Tal como se muestra en la Tabla 2, las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas por amasado en los Ejemplos 5 a 8 no se volvieron amarillas, ya que los copolímeros de bloques hidrogenados utilizados tenían bajos contenidos en metal de transición. Por otro lado, en los Ejemplos comparativos 4 a 6, las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas por amasado se volvieron amarillas, ya que los copolímeros de bloques hidrogenados utilizados tenían altos contenidos en metal de transición.

10

**Aplicabilidad industrial**

El copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante el método de producción de la presente invención y la composición elastomérica termoplástica que contiene el copolímero no incluyen cada uno sustancia alguna que cause contaminaciones ambientales o deterioro de la composición, tal como un metal de transición, y por ello pueden ser usados eficazmente en una amplia gama de aplicaciones, tales como materiales protectores, materiales amortiguadores, sellantes, agarraderas, juguetes y artículos varios.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero de bloques hidrogenado, que comprende las siguientes etapas de:

5 (a) formación de un copolímero de bloques dejando que un polímero vivo representado por la fórmula (I):



10 donde: P representa una cadena copolimérica que tiene uno o más bloques poliméricos de compuesto vinílico aromático (A) y uno o más bloques poliméricos de dieno conjugado (B), y X representa un extremo activo de un polímero aniónico vivo, reaccione con un agente de acoplamiento de silano tetrafuncional o de funcionalidad superior;

(b) hidrogenación del copolímero de bloques para formar un copolímero de bloques hidrogenado;

(c) aislamiento del copolímero de bloques hidrogenado resultante; y

15 (d) desactivación de un grupo funcional en el agente de acoplamiento de silano y/o un grupo funcional no reaccionado presente en un residuo de agente de acoplamiento en el copolímero de bloques o en el copolímero de bloques hidrogenado antes de la etapa (c),

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

20 2. El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 1, donde el agente de acoplamiento de silano incluye un compuesto representado por las fórmulas (II) o (III) siguientes:



25 donde los Y representan cada uno 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; o



30 donde: los R<sup>1</sup> representan cada uno independientemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; los Y representan cada uno 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 de 1 a 20 átomos de carbono; y m representa 0 ó 1.

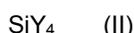
35 3. El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 2, donde los Y en la fórmula (II) o (III) representan grupos alcoxi representados por OR<sup>2</sup>, donde los R<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono.

40 4. El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los grupos funcionales derivados del agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado incluyen grupos hidroxilo que se unen directamente a átomos de Si.

45 5. El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero vivo tiene un peso molecular ponderado medio de 8.000 a 500.000.

50 6. El método para producir un copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la razón molar de la cantidad de reactivo desactivante usado en la etapa (d) con respecto a los grupos funcionales Y que quedan en el residuo de agente de acoplamiento en el copolímero tras la reacción de acoplamiento es de 0,5 o más.

55 7. Un copolímero de bloques hidrogenado, que comprende un copolímero representado por la fórmula general P' y/o (P')<sub>n</sub>-Z, donde: P' representa una cadena copolimérica que tiene uno o más bloques poliméricos de compuesto vinílico aromático (A) y uno o más bloques poliméricos de dieno conjugado hidrogenado (B); Z representa parte de un agente de acoplamiento de silano representado por la fórmula (II):



60 donde los Y representan cada uno 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, o por la fórmula (III):



65 donde: los R<sup>1</sup> representan cada uno independientemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; los Y representan cada uno

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 de 1 a 20 átomos de carbono; y m representa 0 ó 1; y n representa un número entero de 1 a 6, donde el copolímero de bloques hidrogenado tiene un índice de ramificación de 2,3 o más y el número de grupos funcionales derivados de un agente de acoplamiento en el copolímero de bloques hidrogenado es de 1,5 o menos por molécula de copolímero de bloques.

5

8. El copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 7, que se obtiene por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10

9. Una composición elastomérica termoplástica, que comprende: el copolímero de bloques hidrogenado según las reivindicaciones 7 u 8 y un ablandador de caucho no aromático en una proporción de 1 a 2.000 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado.