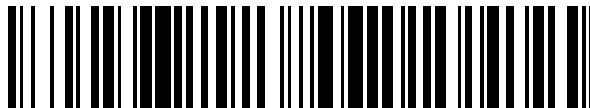


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 819**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/02** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2009 E 09709376 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2239299**

54 Título: **Composición de elastómero termoplástico y método para producción de la misma**

30 Prioridad:

**08.02.2008 JP 2008028373**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2014**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION  
(100.0%)  
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku  
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, DAISUKE;  
KUSANOSE, YASUHIRO;  
ARAKI, YOSHIFUMI y  
FUJIWARA, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 478 819 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de elastómero termoplástico y método para producción de la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de elastómero termoplástico y a un método para la producción de la misma.

**Técnica anterior**

10 En los últimos años, con frecuencia se ha usado un elastómero termoplástico que tiene elasticidad de caucho, no requiere etapa de vulcanizado, y se puede moldear y reciclar similar a una resina termoplástica, en el campo de las partes para automóvil, partes de electrodomésticos, recubrimientos para cables, componentes médicos, diferentes bienes, calzado y similares.

15 Especialmente, un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que contiene un bloque polimérico basado en dieno como segmento blando en una cadena polimérica (en lo sucesivo, denominado como copolímero de bloques hidrogenado) tiene elasticidad y sensación próxima a la del caucho vulcanizado convencional. Por tanto, cabe esperar la aplicación en forma de materia prima para artículos moldeados en los cuales se había usado caucho vulcanizado hasta el momento.

20 No obstante, aunque el copolímero de bloques hidrogenado anterior tiene una elasticidad de caucho a temperatura ordinaria y se puede moldear fácilmente por medio de plastificado y fundir por medio de calentamiento, no se puede decir que su resistencia térmica, resistencia frente a aceite y elasticidad de caucho a temperaturas elevadas sea satisfactoria. Por tanto, existe un problema de que no se puede utilizar el copolímero de bloques hidrogenado para aplicaciones en las cuales dichas propiedades son altamente requeridas.

A la vista del problema, se han llevado a cabo varias propuestas sobre una composición elastomérica usando el copolímero de bloques hidrogenado.

25 Por ejemplo, se ha propuesto una técnica para mejorar la deformación permanente por compresión a temperaturas elevadas por medio de reticulación de una composición elastomérica en la que se mezcla el copolímero de bloques hidrogenado con un aceite de hidrocarburo, un polímero basado en olefina y similar, usando un agente de reticulación tal como un peróxido orgánico y una sustancia auxiliar de reticulación (por ejemplo, en referencia a los Documentos de Patente 1 a 3).

30 También se ha propuesto una técnica para mejorar la resistencia frente a aceite y la elasticidad de caucho a temperaturas elevadas por medio de reticulación de una composición elastomérica en la cual se mezclan un copolímero de bloques hidrogenado, un copolímero de bloques hidrogenado funcionalizado, una poli(resina de amida) y un aceite de hidrocarburos y similares unos con otros, usando un agente de reticulación tal como un peróxido orgánico y una sustancia auxiliar de reticulación (por ejemplo, en referencia al Documento de Patente 4).

35 No obstante, aunque las composiciones elastoméricas reticuladas que contienen copolímero de bloques hidrogenado convencional descritas anteriormente tienen una aptitud de reciclado que es una característica de un elastómero termoplástico, un segmento blando formado por un bloque monomérico de dieno conjugado del copolímero de bloques hidrogenado se encuentra excesivamente reticulado. Como resultado de ello, existe el problema de que se reduce de manera significativa el estiramiento de la composición resultante, lo cual supone un problema para el desarrollo de elevada elasticidad de caucho.

40 Por otra parte, el Documento de Patente 5 descrito anteriormente propone un copolímero de bloques hidrogenado que tiene un bloque que contiene un grupo insaturado en un extremo de cadena molecular, y describe, a modo de Ejemplo, una composición copolimérica de bloques hidrogenada que tiene un bloque copolimérico de estireno/isopreno en un extremo molecular.

45 No obstante, de acuerdo con esta técnica, el tamaño del bloque que contiene unidades monoméricas de estireno se diseña para que sea muy pequeño, lo cual supone un problema para reducir la cohesión de los bloques de estireno y aumentar la deformación permanente por compresión del copolímero de bloques hidrogenado.

El Documento de Patente 6 describe una composición de elastómero termoplástico obtenida por medio de fusión y reticulación de una mezcla que comprende los siguientes componentes (I)- (V) en la proporción de mezcla específica:

50 (I) un copolímero de bloques que tiene un bloque polimérico que contiene unidades monoméricas aromáticas de vinilo y un bloque polimérico que contiene unidades monoméricas de dieno conjugado, o un producto hidrogenado del copolímero de bloques,

(II) un copolímero de bloques funcionalizado que tiene un bloque polimérico que contiene unidades monoméricas aromáticas de vinilo y un bloque polimérico que contiene unidades monoméricas de dieno conjugado, o un

producto hidrogenado del copolímero de bloques funcionalizado,  
(III) una poliamida termoplástica,  
(IV) un agente de reticulación; y  
(V) un agente de reblandecimiento para caucho.

5 El Documento de Patente 6 describe que la composición de elastómero termoplástico que exhibe propiedades tales como elasticidad de caucho y resistencia térmica en un buen equilibrio.

No obstante, la composición de elastómero termoplástico descrita en el Documento de Patente 6 tiene espacio de mejora en cuando a propiedades tales como elasticidad de caucho y resistencia térmica.

Documento de Patente 1

10 Solicitud de Patente Japonesa Abierta e Inspección Pública N°. de Publicación 59-131613.

Documento de Patente 2

Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N°. de Publicación 08-225713.

Documento de Patente 3

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. de Publicación 2000-109640.

15 Documento de Patente 4

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. de Publicación 2004-197035.

Documento de Patente 5

Solicitud de Patente Japonesa Examinada N°. de Publicación 07-116271.

Documento de Patente 6

20 JP-2004-197035.

### **Divulgación de la invención**

#### **Problemas a solucionar por medio de la invención**

25 De este modo, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de elastómero termoplástico que tiene buena resistencia térmica, buena resistencia frente a aceite, y elasticidad de caucho elevada a temperaturas elevadas, y también que es excelente en cuanto a aptitud de procesado de moldeo.

#### **Medios para solucionar los problemas**

30 Como resultado de la investigación intensa para solucionar los problemas anteriores, los presente inventores han completado la presente invención descubriendo que se pueden solucionar estos problemas por medio de reticulación dinámica de un copolímero de bloques (I) que tiene una estructura de bloques específica con una resina polar (II) y un polímero modificado (III) al tiempo que se amasan estos componentes.

Específicamente, la presente invención es como se describe a continuación.

La invención de acuerdo con la reivindicación 1 proporciona una composición de elastómero termoplástico obtenida por medio de reticulación dinámica, bajo la condición de fusión, de

35 100 partes en masa de copolímero de bloques (I),

de 1 a 1.000 partes en masa de una resina polar (II),

de 1 a 500 partes en masa de un polímero modificado (III),

y de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV),

en la que el copolímero de bloques (I) comprende

al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileno, y/o

40 al menos un bloque copolimérico (B) que comprende como componentes principales una unidad de alquileno (b-1) y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo y comprende

al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo,

5 en la que la unidad de alquileo de bloque polimérico (A) y/o bloque copolimérico (B) es una unidad monomérica obtenida por medio de hidrogenación de un dieno conjugado seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-decadieno,

10 en la que la unidad monomérica de dieno conjugado del bloque (C) está seleccionada entre el grupo que consiste en isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno,

en la que el contenido de bloque insaturado (C) del copolímero de bloques (I) es de 0,1 a 20 % en masa,

15 en la que el copolímero de bloques (I) además comprende 2 ó más bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo, y

en la que, en la estructura de bloques de copolímero de bloques (I), el bloque más externo y un bloque unido internamente al mismo se definen colectivamente como un extremo.

La invención de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 14 proporciona:

20 2. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo en al menos un extremo.

3. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero de bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo en cada uno de ambos extremos.

25 4. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de bloques (I) comprende el bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo en un extremo del copolímero de bloques (I), y

al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono está unido internamente al bloque aromático de vinilo (D).

30 5. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de bloques (I) comprende los bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal un monómero de vinilo aromático en ambos extremos del copolímero de bloques (I), y

el bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 ó más átomos de carbono está unido internamente a cada uno de los bloques aromáticos de vinilo (D).

35 6. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que un dieno conjugado del bloque insaturado (C) es isopreno.

7. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero de bloques (I) es un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por medio de reacción de hidrogenación de un copolímero de bloques no hidrogenado.

40 8. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 7, en la que un contenido de enlace vinílico de todos los dienos conjugados presentes en el copolímero de bloques es de 15 a 80 %.

9. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que un contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloques (I) es de 5 a 70 % en masa.

45 10. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el polímero modificado (III) es un polímero modificado que tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo de anhídrido maleico, un grupo epoxi, grupos amina primarios a terciarios, un grupo carboxilo, y un grupo hidroxilo.

50 11. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la resina polar (II) es al menos una resina termoplástica polar seleccionada entre el grupo que consiste en una resina basada en poliéster, una resina basada en poliamida, una resina basada en policarbonato, una resina basada en poliuretano, una resina basada en poli(éter de fenileno) y una resina basada en polioximetileno.

12. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el agente de reticulación (IV) es un agente de reticulación basado en resina de fenol o un agente de reticulación basado en un peróxido orgánico.

5 13. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende de 0 a 300 partes en masa de un agente de reblandecimiento de caucho (V).

14. Un método para producir una composición de elastómero termoplástico que comprende una etapa de reticular de forma dinámica, en condiciones de fusión, usando un extrusor de doble husillo,

100 partes en masa de un copolímero de bloques (I),

de 1 a 1000 partes en masa de una resina polar (II),

10 de 1 a 500 partes en masa de un polímero modificado (III),

y

de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV),

15 en la que el copolímero de bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileno, y/o al menos un bloque copolimérico (B), que comprende como componentes principales una unidad de alquileno (b-1), y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo, y comprende al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo,

20 en la que la unidad de alquileno de bloque polimérico (A) y/o bloque copolimérico (B) es una unidad monomérica obtenida por medio de hidrogenación de un dieno conjugado seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-decadieno,

25 en la que la unidad monomérica de dieno conjugado del bloque polimérico (C) está seleccionada entre el grupo que consiste en isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno,

en la que el contenido de bloque insaturado (C) en el copolímero de bloques (I) es de 0,1 a 20 % en masa,

30 en la que el copolímero de bloques (I) además comprende 2 o más bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo, y

en la que, en la estructura de bloques del copolímero de bloques (I), el bloque más externo y un bloque unido internamente al mismo se definen de forma colectiva como un extremo.

### Ventajas de la invención

35 La presente invención proporciona una composición de elastómero termoplástico que tiene buena resistencia térmica, resistencia frente a aceite, y elasticidad de caucho a temperaturas elevadas y también tiene una buena aptitud de procesamiento de moldeo, es flexible y tiene buenas propiedades de caucho.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se describe con detalle el mejor modo de llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo " la presente realización").

40 Nótese que, en la presente memoria descriptiva, la nomenclatura de cada unidad monomérica que constituye un copolímero sigue la nomenclatura de un monómero a partir del cual procede la unidad monomérica.

45 Por ejemplo, una "unidad de alquileno" se refiere a una unidad de monoolefina tal como una unidad de etileno, una unidad de propileno, una unidad de butileno, una unidad de hexileno, y una unidad de octileno. Especialmente, se prefieren una unidad de etileno, una unidad de propileno y una unidad de butileno en términos de ahorro. Estas se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más. La "unidad de alquileno" también incluye una unidad monomérica obtenida por medio de hidrogenación de una unidad monomérica de dieno conjugado.

50 Una "unidad monomérica aromática de vinilo" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de una polimerización de un compuesto aromático de vinilo que es un monómero. La estructura es una estructura molecular en la cual 2 carbonos de un grupo etileno sustituido procedente de un grupo de vinilo sustituido sirven como sitio de unión.

Una "unidad monomérica de dieno conjugado" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de una polimerización de un dieno conjugado que es un monómero. La estructura es una estructura molecular en la cual dos carbonos de olefina procedentes de un monómero de dieno conjugado sirven como sitio de unión.

- 5 En la presente memoria descriptiva, "comprender como componente principal" significa que contiene 60 % en masa o más de una unidad monomérica en un copolímero. Es preferible que contenga 80 % en masa o más de una unidad monomérica, más preferentemente 90 % en masa o más, aún más preferentemente 95 % en masa o más.

Además, en un "copolímero" de la presente memoria descriptiva, se pueden distribuir de manera uniforme 2 ó más tipos de unidades monoméricas, o se puede distribuir con forma ahusada, escalera, convexa o cóncava.

- 10 Además, puede estar presente una parte de cristal en un bloque polimérico, y también puede estar presente una pluralidad de segmentos en los cuales el contenido de una o más unidades monoméricas es diferente.

- 15 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención es una composición de elastómero termoplástico obtenida por medio de reticulación de forma dinámica, en condiciones de fusión, de una composición que comprende 100 partes en masa de un copolímero de bloques (I), de 1 a 1000 partes en masa de una resina polar (II), de 1 a 500 partes en masa de un polímero modificado (III), y de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV).

- 20 El copolímero de bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileno, y/o al menos un bloque copolimérico (B) que comprende como componentes principales una unidad de alquileno (b-1) y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo, y comprende al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo.

El copolímero de bloques (I) además comprende 2 o más bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo, que se usa preferentemente en términos de aptitud de procesado de moldeo.

- 25 [Copolímero de bloques (I)]

Por ejemplo, el copolímero de bloques (I) es un copolímero de bloques lineal representado por medio de la fórmula general:  $H-(S-H)_n$ ,

o un copolímero de bloques lineal o un copolímero de bloques radial representado por medio de las fórmulas generales:

- 30  $[(H-S)_{kjm}-X, [H-(S-H)_{kj}]_m-X$ .

En las fórmulas anteriores, H representa un homobloque de C, un homobloque de D, un copolímero de bloques de C-D o D-C, o un bloque copolimérico de C y D (C/D), como componente principal. H puede ser igual o diferente.

Además, S representa un homobloque de A, un homobloque de B o un copolímero de bloques de B-A o A-B, como componente principal. S puede ser igual o diferente.

- 35 Por ejemplo, el copolímero de bloques (I) también incluye una estructura de bloques del tipo D-C-B-D-C o del tipo C/D-A-B-D-C.

Además, n y k son cada uno un número entero de 1 a 5, y m es un número entero de 2 a 6.

X representa un residuo de un agente de acoplamiento, o un residuo de un iniciador polifuncional.

- 40 Cada uno de los bloques poliméricos A, B, C y D presentes en el copolímero de bloques tiene estructuras tal como peso y molecular y composición que son iguales o diferentes unas de otras.

- 45 A, B, C y D significan "al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileno", "al menos un bloque copolimérico (B) que comprende como componente principal una unidad de alquileno (b-1) y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo", "al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo", y "2 o más bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo", respectivamente.

- 50 El porcentaje en masa del bloque polimérico D que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo y el bloque polimérico C presente en el bloque polimérico H no están particularmente limitados. No obstante, el porcentaje en masa del bloque polimérico D es preferentemente de 60 % en masa o más, basado en el bloque polimérico H, es decir, el porcentaje en masa del bloque polimérico C es preferentemente de 40 % en masa o menos, desde el punto de vista de evitar la adhesividad y la fusión del polímero (formación de bloques) del

- copolímero de bloques (I) y garantizar la productividad elevada del copolímero de bloques (I) y desde el punto de vista de mejorar la deformación permanente por compresión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final. Además, el porcentaje en masa del bloque polimérico D es preferentemente de 99 % en masa o menos, es decir, el porcentaje en masa del bloque polimérico C es preferentemente de 1 % en masa o más, en términos de introducir un determinado número de grupos insaturados en el interior del copolímero de bloques (I) y proporcionar la reactividad de reticulación eficaz al mismo. El porcentaje en masa (C/H) del bloque polimérico C es más preferentemente de 2 a 25 % en masa, más preferentemente de 5 a 20 % en masa.
- 5
- Además, H es más preferentemente un copolímero de bloques perfecto de D-C o C-D en términos de deformación permanente por compresión.
- 10 El bloque polimérico (D) es un bloque polimérico que comprende, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo y puede ser un copolímero de una pluralidad de unidades monoméricas aromáticas de vinilo. En este caso, estas unidades se pueden distribuir de manera uniforme en el bloque polimérico (D) o se pueden distribuir de manera no uniforme (por ejemplo, con forma ahusada) en el mismo.
- 15 Puede coexistir una pluralidad de partes distribuidas de manera uniforme y/o partes distribuidas de manera no uniforme en el bloque polimérico (D).
- El contenido del bloque polimérico (D) no está particularmente limitado, sino que el contenido es preferentemente de 5 a 70 % en masa, basado en la masa total del copolímero de bloques en términos de propiedades mecánicas y propiedades de caucho del copolímero de bloques (I).
- 20 El contenido del bloque polimérico D es preferentemente de 70 % en masa o menos con el fin de mejorar la flexibilidad y las propiedades de caucho del copolímero de bloques (I) y las propiedades mecánicas, las propiedades de caucho y la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.
- Por otra parte, el contenido del bloque polimérico (D) es preferentemente de 5 % en masa o más, más preferentemente dentro del intervalo de 10 a 60 % en masa, aún más preferentemente dentro del intervalo de 12 a 40 % en masa, en términos de capacidad de manipulación (no adhesividad), productividad y aptitud de procesado del copolímero de bloques (I).
- 25 El bloque polimérico (C) es un bloque polimérico que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y puede ser un copolímero de una pluralidad de unidades monoméricas de dieno conjugado que tienen cada una 5 o más átomos de carbono. Estas unidades monoméricas de dieno conjugado pueden estar distribuidas de manera uniforme en el bloque polimérico (C) o pueden estar distribuidas de manera no uniforme (por ejemplo, con forma ahusada) en el mismo. Puede coexistir una pluralidad de partes distribuidas de manera uniforme y/o partes distribuidas de manera no uniforme en el bloque polimérico (C).
- 30 Preferentemente, el bloque polimérico (C) es un copolímero de bloques perfecto que tiene 5 o más unidades monoméricas de dieno conjugado desde el punto de vista de reducir la deformación permanente por compresión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.
- 35 El contenido del bloque polimerico (C) es de 0,1 a 20 % en masa basado en la masa total del copolímero de bloques (I). El contenido del bloque polimérico (C) es de 20 % en masa o menos desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de oxidación, estabilidad térmica, productividad y aptitud de procesado del copolímero de bloques (I) y, a su vez, la composición de elastómero termoplástico como objetivo final. El contenido del bloque polimérico (C) es de 0,1 % en masa o más, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 15 % en masa, más preferentemente dentro del intervalo de 1 a 10 % en masa en términos de reactividad de reticulación.
- 40 El bloque polimérico (A) incluido en el bloque polimérico S es un bloque polimérico que comprende como componente principal una unidad de alquileno que tiene 4 o más átomos de carbono y puede ser un copolímero de una pluralidad de unidades de alquileno que tienen cada una 4 o más átomos de carbono. Estas unidades de alquileno pueden estar distribuidas de manera uniforme en el bloque polimérico (A) o pueden estar distribuidas de manera no uniforme (por ejemplo, con forma ahusada) en el mismo. Pueden coexistir una pluralidad de partes distribuidas de manera uniforme y/o partes distribuidas de manera no uniforme en el bloque polimérico (A).
- 45 Preferentemente, el bloque (A) es un copolímero de bloques perfecto que tiene unidades de alquileno que tienen cada una 4 o más átomos de carbono desde el punto de vista de reducir la deformación permanente por compresión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.
- 50 Preferentemente, el contenido del bloque polimérico (A) es de 10 a 90 % en masa, basado en la masa total del copolímero de bloques (I). El contenido del bloque polimérico (A) es más preferentemente de 25 a 85 % en masa, más preferentemente de 30 a 80 % en masa en términos de productividad, aptitud de procesado y similar del copolímero de bloques (I).
- 55 El método para producir el bloque polimérico (A) no está particularmente limitado, sino que el bloque polimérico (A)

se obtiene por medio de hidrogenación de un bloque polimérico que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono.

En este caso, el contenido de enlace de vinilo del dieno conjugado es preferentemente de 15 a 80 % y su cristalinidad es preferentemente de 10 % o más.

5 El grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad monomérica de dieno conjugado que es un doble enlace insaturado olefínico es preferentemente de 80 % o más, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de oxidación, estabilidad térmica, y estiramiento hasta rotura de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final. Preferentemente, el grado de hidrogenación es preferentemente de 85 % o más, más preferentemente de 90 % o más, incluso más preferentemente de 95 % o más.

10 El bloque copolimérico (B) es un bloque copolimérico que comprende como componentes principales una unidad de alquileo (b-1) que tiene 4 o más átomos de carbono y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo.

Es preferible la introducción del bloque copolimérico (B) ya que puede mejorar las propiedades de amortiguación de vibraciones, resistencia al rayado, y resistencia a la abrasión del copolímero de bloques (I).

15 El porcentaje de unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo presente en el copolímero del bloque polimérico (B) es preferentemente de 30 % en masa o más, y es más preferentemente de 50 % en masa o más con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.

Además, el contenido de enlace de vinilo de todos los dienos conjugados del bloque polimérico (B) en el copolímero de bloques (I) es preferentemente de 10 a 50 %.

20 El bloque polimérico (A) y el bloque copolimérico (B) incluidos en el bloque polimérico S están cada uno, preferentemente, presentes en una cantidad de cero a 85 % en masa, basado en el copolímero de bloques (I). Más preferentemente, el contenido del bloque polimérico (A) y/o el bloque copolimérico (B) es de 2 a 80 % en masa en términos de productividad y aptitud de procesado del copolímero de bloques (I). Más preferentemente, la suma del contenido del bloque polimérico (A) y el contenido del bloque copolimérico (B) es de 25 a 85 % en peso.

25 En la presente memoria descriptiva, con respecto al "extremo" de la estructura de bloques del copolímero de bloques, el bloque más externo y un bloque unido internamente al mismo se definen colectivamente como un "extremo".

En la presente memoria, "unido internamente" significa estar acoplado al interior del bloque ubicado en el exterior por medio de un enlace químico.

30 Por ejemplo, en el caso de una estructura tal como D-C-A-C-D que tiene un bloque polimérico C en forma de bloque insaturado, el "bloque polimérico (C) está presente en el extremo del copolímero de bloques (I)" porque el bloque polimérico C está acoplado al interior del bloque polimérico D por medio de un enlace químico.

Además, en el caso de una estructura de tipo D/C-A-B-D-/C, "el bloque polimérico (C) está presente en el extremo del copolímero de bloques (I)".

35 El copolímero de bloques (I) tiene al menos un, más preferentemente 2 o más bloques insaturados (C) en su extremo. En particular, el copolímero de bloques (I) preferentemente tiene al menos un, más preferentemente 2 o más bloques insaturados entre el bloque polimérico D (segmento duro) en el extremo y el bloque polimérico A y/o bloque copolimérico B (segmento blando).

40 Por ejemplo, el copolímero de bloques (I) es un copolímero de bloques (D-C-A-C-D) que tiene, en ambos de sus extremos, bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo como segmento duro, contiene en su interior un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileo que tiene 4 o más átomos de carbono como segmento blando, y contiene cada bloque polimérico (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono entre el bloque polimérico (D) y el bloque polimérico (A). Debido a que dicho copolímero de bloques puede adoptar una estructura de microfases separadas muy clara, el bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad monomérica de vinilo aromática tiene una cohesión más intensa. Como resultado de ello, es posible mejorar la deformación permanente por compresión del copolímero de bloques (I). De este modo, se logra la mejora de la deformación permanente por compresión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.

50 Además, en el caso de un tipo en el que el copolímero de bloques (I) contenga una pluralidad de bloques poliméricos (C) que comprenden cada uno como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono, no solo en ambos extremos sino también en el interior de su cadena molecular (por ejemplo, D-C-A-C-A-C-D), se puede mejorar significativamente la resistencia al aceite del copolímero de bloques debido a que se introducen pequeños puntos de reticulación en el interior del segmento blando. De este modo, se logra la mejora de la resistencia frente a aceite de la composición de elastómero termoplástico como



objetivo final.

En la presente memoria descriptiva, "bloque insaturado" se refiere a un bloque polimérico que tiene un doble enlace insaturado olefínico y principalmente hace referencia a un bloque polimérico (C), que se caracteriza por una proporción elevada de enlaces insaturados presentes en el bloque.

- 5 Por tanto, cuando se obtiene el copolímero de bloques (I) por medio de reacción de hidrogenación, es necesario escoger la unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono usada para el bloque polimérico (C) de forma que tenga una tasa de hidrogenación más baja que la unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono que se ha introducido para la conversión en el bloque polimérico (A) o el bloque copolimérico (B) por medio de hidrogenación. El grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad monomérica de dieno conjugado que es un doble enlace insaturado olefínico en el bloque polimérico (A) o bloque copolimérico (B) es preferentemente de 80 % o más, más preferentemente de 90 % o más, aún más preferentemente de 95 % o más, en términos de estabilidad de oxidación, estabilidad térmica, y estiramiento hasta rotura. Por otra parte, el grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en el bloque polimérico (C) es preferentemente de 60 % o menos, más preferentemente de 40 % o menos, aún más preferentemente de 20 % o menos, con el fin de impartir reactividad de reticulación suficiente al bloque polimérico (C).

Cuando el bloque copolimérico H es un bloque copolimérico (C/D) que comprende como componentes principales una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y una unidad monomérica aromática de vinilo, este bloque polimérico también se incluye en el "bloque insaturado".

- 20 Se puede medir el peso molecular medio expresado en peso del copolímero de bloques (I) usando GPC (cromatografía de permeabilidad de gel). Preferentemente, el peso molecular medio expresado en peso en términos de poliestireno es de 5.000 a 2.000.000, más preferentemente de 10.000 a 1.000.000, aún más preferentemente de 30.000 a 500.000, en términos de equilibrio de la productividad, aptitud de procesado, resistencia mecánica y deformación permanente por compresión de la composición termoplástica de la presente realización como objetivo final.

- 25 Nótese que la distribución de peso molecular (Mw/Mn) (proporción del peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto al peso molecular medio expresado en número (Mn)) del copolímero de bloques (I) es preferentemente de 10 o menos, más preferentemente de 1,01 a 5, aún más preferentemente de 1,01 a 2, en términos del equilibrio de aptitud de procesado y resistencia mecánica de la composición termoplástica de la presente realización como objetivo final.

Con respecto al peso molecular medio expresado en peso, se lleva a cabo la medición por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), y se convierte el peso molecular resultante del pico del cromatograma usando una curva de calibración determinada a partir de la medición de poliestireno estándar comercial (preparado usando un peso molecular de pico del poliestireno estándar) para determinar el peso molecular medio expresado en peso.

- 35 De manera similar, se puede determinar la distribución de peso molecular del copolímero de bloques (I) a partir de la medición de GPC.

- 40 Cuando se obtiene el copolímero de bloques (I) por medio de reacción de hidrogenación, se puede modificar de forma arbitraria la microestructura (el porcentaje de cis, trans y vinilo) de la parte de unidad monomérica de dieno conjugado en el copolímero de bloques no hidrogenado antes de la hidrogenación, por medio del uso de un compuesto polar o similar. Por ejemplo, cuando se usa 1,3-butadieno como dieno conjugado, generalmente el contenido de enlace de 1,2-vinilo es de 5 a 90 %, y cuando se usa isopreno como dieno conjugado, generalmente el contenido de enlace de 3,4-vinilo es de 3 a 80 %. No obstante, en términos de la productividad del copolímero de bloques (I), cuando se usa 1,3-butadieno como dieno conjugado, preferentemente el contenido de enlace de 1,2-vinilo es de 15 a 80 %, más preferentemente de 20 a 78 %, aun más preferentemente de 25 a 75 %. Cuando se usa isopreno como dieno conjugado, preferentemente el contenido de enlace de 3,4-vinilo es de 5 a 70 %.

- 45 El dieno conjugado se refiere a una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados. Ejemplos de dieno conjugado presente en el bloque polimérico (A) y/o el bloque copolimérico (B) incluyen 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-decadieno. Estos se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más. En particular, se prefiere 1,3-butadieno, y preferentemente el bloque polimérico (A) es un homobloque de dieno conjugado desde el punto de vista de reducción de la deformación permanente por compresión de la composición de elastómero termoplástico como objetivo final.

- 55 Además, ejemplos de dieno conjugado presente en el bloque polimérico (C) incluyen isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno. Se pueden usar estos de forma individual o en combinación de dos o más. En particular, se prefieren isopreno y 1,3-

ciclohexadieno.

Además, el dieno conjugado usado para los bloques poliméricos (A), (B) y (C) preferentemente tiene de 15 o menos carbonos.

5 Ejemplos de unidad monomérica aromática de vinilo incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, o-metil-estireno, p-metilestireno, p-terc-butil-estireno, 1,3-dimetilestireno,  $\alpha$ -metil-estireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetil estireno y N,N-dietil-p-aminoetil estireno. Se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más. En particular, se prefiere estireno desde el punto de vista de ahorro.

10 Todas las especies monoméricas que tienen capacidad de polimerización aniónica son aplicables a los componentes restantes diferentes del componente usado como "componente principal" presente en cada bloque polimérico que constituye el copolímero de bloques (I) como se ha descrito anteriormente.

Además, el copolímero de bloques (I) puede contener otros bloques poliméricos con tal de que no se encuentren más allá del alcance descrito anteriormente.

15 Cuando se produce el copolímero de bloques (I) por medio de hidrogenación, el contenido de unidad monomérica aromática de vinilo en el copolímero de bloques (I) se puede determinar por medio de un espectrofotómetro ultravioleta o similar.

Además, el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado, el contenido de enlace vinilo basado en la unidad monomérica de dieno conjugado, y el grado de hidrogenación se determinan por medio del uso de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN).

20 El peso molecular del bloque homopolimérico de la unidad monomérica aromática de vinilo se determina por medio de medición, con un espectrómetro ultravioleta y GPC, de los componentes del bloque homopolimérico (en este caso, los componentes que tienen un grado de polimerización de 30 o menos quedan excluidos) de la unidad monomérica aromática de vinilo obtenida por medio de descomposición de un copolímero de bloques antes de la hidrogenación, de acuerdo con un método (I. M. KOLTHOFF, y col., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)) de descomposición oxidativa del copolímero de bloques por medio de hidropéroxido de di-terc-butilo usando tetróxido de osmio como catalizador. Se puede determinar el contenido por medio de un espectrómetro ultravioleta o similar.

25 Se puede aplicar un método conocido al método para producir el copolímero de bloques (I), y sus ejemplos incluyen los métodos descritos en las Solicitudes de Patente Japonesa Examinada Nos. Publicación 36-19286, 43-17979, 46-32415, 49-36957, 48-2423, 48-4106, 56-28925 y 51-49567 y en las Solicitudes de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública Nos. Publicación 59-166518 y 60-186577.

[Resina Polar (II)]

La resina polar (II) se refiere a varias resinas sintéticas que tienen cada una un grupo polar en la cadena polimérica e incluye plásticos sometidos a estudio técnico y super plásticos sometidos a estudio técnico.

35 Ejemplos de resina polar (II) incluyen una resina basada en poliamida, una resina basada en poliéster, una resina basada en policarbonato, una resina basada en poliuretano, una resina basada en poli(eter de fenileno), una resina basada en polioximetileno, una resina basada en poliimida, una resina basada en policetona, una resina basada en polisulfona, una resina basada en poli(sulfuro de fenileno) y una resina basada en poliarilato.

40 Por medio de mezcla de la resina polar (II), se puede impartir excelente resistencia térmica, resistencia frente aceites, resistencia química, aptitud de conformación y similares a la composición de elastómero termoplástico resultante.

45 La cantidad de mezcla de la resina polar (II) en la composición de elastómero termoplástico de la presente realización es de 1 a 1.000 partes en masa, preferentemente de 10 a 500 partes en masa, más preferentemente de 20 a 200 partes en masa, basado en 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Cuando la cantidad de mezcla supera 1.000 partes en masa, existe una tendencia a la reducción de la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico.

[Polímero modificado (III)]

La composición de elastómero termoplástico de la presente realización contiene un polímero modificado (III). El polímero modificado (III) es un polímero que tiene un grupo funcional.

50 Ejemplos de polímeros que constituyen el polímero modificado (III) incluyen poliolefinas (tales como polietileno, polipropileno, poli(etileno/propileno), poli(etileno/butileno), y poli(etileno/octeno)), copolímeros formados a partir de una olefina y un monómero polar copolimerizable con la olefina (tal como copolímeros de etileno/metacrilato de glucidilo, copolímeros de etileno/alcohol vinílico y copolímeros de etileno/ácido acrílico), caucho natural, caucho de isobutileno-isopreno, copolímeros de estireno-isobutileno-estireno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno,

copolímeros de estireno-dieno conjugado-estireno y sus productos hidrogenados o parcialmente hidrogenados. En particular, se prefiere un copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

La posición del grupo funcional en el polímero modificado (III) no está particularmente limitada. El grupo funcional puede estar en la cadena molecular o en un extremo molecular, o se puede injertar.

5 Ejemplos del grupo funcional presente en el polímero modificado (III) incluyen un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo de haluro ácido, un grupo de anhídrido ácido, un grupo de ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo carboxilato, un grupo amida, un grupo sulfónico, un grupo sulfonato, un grupo fosfato, un grupo fosfoéster, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo de silicio halogenado, un grupo de alcoxi silicio, un grupo de estaño halogenado, un grupo de ácido borónico, un grupo que contiene boro, un grupo de boronato, un grupo de alcoxiestaño, y un grupo de fenilestaño. En particular, se prefiere un polímero que tenga al menos un grupo seleccionado entre un grupo de anhídrido maleico, un grupo epoxi, grupos amino primarios a terciarios, un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo.

15 El método para producir el polímero modificado (III) no está particularmente limitado, pero un método de producción que no se prefiere es uno en el que el polímero modificado resultante (III) contenga un componente no deseado tal como un gel, o en el que la viscosidad en masa fundida del polímero modificado aumente de manera significativa para reducir la aptitud de procesado.

20 Ejemplos de un método preferido incluyen un método en el que se usa un iniciador de radicales libres para permitir que un copolímero de bloques hidrogenado no modificado reaccione con un ácido carboxílico insaturado en un dispositivo de extrusión.

El número de grupos funcionales del polímero modificado (III) es preferentemente de 1 a 1000, más preferentemente de 2 a 200 por cada cadena polimérica.

El número de grupos funcionales se puede calcular usando HPLC, RMN, GPC y similares.

25 La cantidad de mezcla del polímero modificado (III) de la composición de elastómero termoplástico de la presente realización es de 1 a 500 partes en masa, preferentemente de 10 a 300 partes en masa, más preferentemente de 20 a 100 partes en masa, basado en 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si la cantidad de mezcla es menor que 1 parte en masa, existe tendencia a una disminución de la capacidad de dispersión para evitar el desarrollo de buenas propiedades mecánicas. Por tanto, dicha cantidad de mezcla no resulta preferida. Incluso si la cantidad de mezcla supera 500 partes en masa, casi no se observa el efecto de mejora en comparación con el caso en el que la cantidad de mezcla es de 500 partes en masa o menos. En la presente realización, opcionalmente, se pueden usar poliolefinas tales como polímeros basados en etileno o propileno en combinación.

[Agente de Reticulación (IV)]

35 Se pueden usar los agentes de reticulación convencionalmente conocidos como agente de reticulación (IV). Ejemplos de agente de reticulación incluyen un peróxido orgánico, un compuesto basado en azufre, un compuesto basado en resina de fenol, un compuesto basado en quinoide, un compuesto basado en bismaleimida, un compuesto basado en isocianato, un compuesto basado en tiurama, disulfuro de morfolina y un compuesto basado en hidrosilicona. Estos se pueden usar en combinación con una sustancia auxiliar de reticulación tal como ácido esteárico, ácido oleico, estearato de cinc y óxido de cinc, un agente de co-reticulación, un acelerador de vulcanizado y similar.

40 Preferentemente, el agente de reticulación (IV) es un compuesto basado en resina de fenol, un compuesto basado en quinoide y un compuesto basado en bismaleimida de manera que actúe selectivamente sobre el grupo insaturado del bloque polimérico (C) para mejorar el estiramiento hasta rotura en la composición de elastómero termoplástico que se obtiene al final.

45 Además, también se puede usar un método de reticulación físico por medio de haces de electrones, radiación y similar.

50 La cantidad de agente de reticulación usado varía con el método de reticulación. Por ejemplo, en el caso en el que se reticule el grupo insaturado del bloque polimérico (C), la cantidad de agente de reticulación usado es preferentemente de 0,01 a 50 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 30 partes en masa, basado en 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si la cantidad de agente de reticulación usado es menor que 0,01 partes en masa, no es posible formar reticulación suficiente en el bloque polimérico (C). Por otra parte, si la cantidad supera las 50 partes en masa, se puede producir el sangrado del agente de reblandecimiento de caucho (V) que se describe a continuación; se pueden reducir las propiedades mecánicas; y similares.

[Agente de reblandecimiento de caucho (V)]

Se puede preparar la composición de elastómero termoplástico de la presente realización para que contenga un

agente de reblandecimiento de caucho (V) si fuese necesario.

El tipo de agente de reblandecimiento de caucho (V) no está particularmente limitado, y se puede usar uno cualquiera de un agente de reblandecimiento basado en aceite mineral o un agente de reblandecimiento basado en resina sintética.

- 5 Generalmente, el agente de reblandecimiento basado en aceite mineral es una mezcla de un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo nafténico y un hidrocarburo parafínico. La mezcla en la cual el número de átomos de carbono de un hidrocarburo parafínico es de 50 % o más del número total de átomos de carbono se denomina un aceite parafínico. Por otra parte, la mezcla en la que el número de átomos de carbono de un hidrocarburo nafténico es de 30 a 45 % del número total de átomos de carbono se denomina un aceite nafténico, y la mezcla en la que el número de átomos de carbono de un hidrocarburo aromático es de 35 % o más del número total de átomos de carbono se denomina un aceite aromático.

Entre ellos, de manera apropiada, el agente de reblandecimiento usado es un aceite parafínico.

- 15 De manera apropiada, el aceite parafínico usado tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 20 a 800 cst (centiStoke), en particular de 50 a 600 cst, una fluidez de 0 a -40 °C, en particular de 0 a -30 °C, y un punto de inflamación (método COC) de 200 a 400 °C, en particular de 250 a 350 °C.

Además, el agente de reblandecimiento basado en resina sintética incluye un polibuteno y un polibutadieno de bajo peso molecular, pudiéndose usar todos ellos.

- 20 De forma arbitraria, se puede añadir un agente de reblandecimiento de caucho en una cantidad de 0 a 300 partes en masa basado en 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado. Más preferentemente, la cantidad es de 0 a 200 partes en masa, aún más preferentemente de 0 a 100 partes en masa.

No es necesario añadir el agente de reblandecimiento de caucho si la composición de elastómero termoplástico de la presente realización tiene una fluidez, flexibilidad y dureza suficientes para el procesado y el moldeo sin la adición del agente de reblandecimiento de caucho.

- 25 Si el contenido de agente de reblandecimiento de caucho supera 300 partes en masa, el agente de reblandecimiento de caucho tiende al sangrado y las propiedades mecánicas de la aleación dinámicamente vulcanizada y uno de sus artículos moldeados tienden a verse reducidas.

[Método para producir una composición de elastómero termoplástico]

- 30 Se produce la composición de elastómero termoplástico de la presente realización por medio de reticulación dinámica de los componentes como se ha descrito anteriormente en condiciones de fusión (reticulación dinámica). El método reticulación dinámica no se encuentra particularmente limitado, y se puede usar un método convencionalmente conocido.

La "reticulación dinámica" se refiere a un tratamiento en el que se reticula una composición en estado fundido al tiempo que se amasa usando un aparato de amasado en masa fundida tal como un dispositivo de extrusión, un amasador y un mezclador.

- 35 La composición de elastómero termoplástico obtenida por medio de esta técnica incluye una fase de matriz formada por la resina polar (II) y una fase flexible (partículas dispersadas) formadas por el copolímero de bloques (I) y/o el polímero modificado (III) reticulado por medio del agente de reticulación (IV) finamente dispersado en la fase de la matriz. La composición tiene una única forma dispersada que no se observa en el caso del tratamiento de reticulación no dinámico (estático), que resulta ventajoso para el desarrollo de termoplasticidad de una composición reticulada.

- 40 Se puede usar cualquier aparato de amasado en masa fundida capaz de mezclar de manera uniforme cada componente tal como un aparato de producción, y ejemplos incluyen un dispositivo de extrusión de husillo sencillo, un dispositivo de extrusión de husillo doble, un amasador y un mezclador de Banbury. Especialmente, se prefiere un dispositivo de extrusión de husillo doble que tiene una gran fuerza de cizalladura y que permite la operación continua.

El "amasado en masa fundida" significa mezclar una composición en estado fundido a una temperatura del punto de fusión de la composición o por encima de ella. Preferentemente, la condición de temperatura es de 100 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 270 °C.

- 50 La composición de elastómero termoplástico de la presente realización se puede mezclar opcionalmente con cualquier sustancia de relleno y retardador de llama. La sustancia de relleno y el retardador de llama no están particularmente limitados con tal de que se usen generalmente para mezclar con una resina polar o un polímero de tipo gomoso.

Ejemplos de sustancia de relleno incluyen sustancias relleno inorgánicas tales como sílice, carbonato de calcio,

5 carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de bario, negro de carbono, fibra de vidrio, perlas de vidrio, globos de vidrio, escamas de vidrio, grafito, óxido de titanio, monocristales de titanato de potasio, fibra de carbono, alúmina, arcilla de caolín, ácido silícico, silicato de calcio, cuarzo, mica, talco, arcilla, circonia, titanato de potasio, alúmina y partículas de metal, y sustancias de relleno orgánicas tales como briquetas de madera, polvo de madera y pulpa. La forma de la sustancia de relleno incluye, pero no se limita a, una forma escamosa, forma esférica, forma granular, forma pulverulenta y forma amorfa. Estas se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más.

10 El retardador de llama incluye compuestos halogenados que contienen bromo, o compuestos de fósforo tales como compuestos aromáticos de fósforo, compuestos basados en éster fosfórico e hidróxidos metálicos. Debido a los problemas ambientales y similares, en los últimos años, preferentemente se han usado los retardadores de llama inorgánicos.

15 Ejemplos de retardador de llama inorgánico incluyen hidróxidos metálicos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de calcio, óxidos metálicos tales como borato de cinc y borato de bario, así como también carbonato de calcio, arcilla, carbonato de magnesio básico, y principalmente compuestos metálicos hidratados, tales como hidrotalcita.

En la presente realización, se prefieren los hidróxidos metálicos tales como hidróxido de magnesio y los retardadores de llama de compuesto de fósforo, entre los retardadores de llama anteriores en términos de mejora del carácter retardador de llama.

20 Nótese que también es posible usar un retardador de llama que exhibe un carácter retardador de llama reducido por sí mismo, pero que exhibe de forma sinérgica un efecto elevado cuando se usa en combinación con otro compuesto, o se puede usar un retardador de llama conocido en combinación con una sustancia auxiliar conocida de retardador de llama.

Se puede tratar previamente la superficie de la sustancia de relleno y el retardador de llama con un agente de tratamiento de superficie tal como un agente de acoplamiento de silano antes de su uso.

25 Además, estas sustancias de relleno y retardador de llama se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más. Cuando se usan en combinación, la combinación puede incluir, pero sin limitarse a, una combinación de componentes de sustancia de relleno, una combinación de componentes de retardador de llama y una combinación de sustancia de relleno y retardador de llama.

30 De manera opcional, se pueden añadir otros aditivos a la composición de elastómero termoplástico de la presente realización, descritos en "Chemicals to be Incorporated into Rubber and Plastics" (editado por Rubber Digest Co., Ltd.) y similares o sus mezclas.

[Producto moldeado]

La composición termoplástica de la presente realización se puede usar en forma de varios productos moldeados.

35 Ejemplos de un método de moldeo aplicable incluyen moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por presión, moldeo a vacío, moldeo por espuma, moldeo por extrusión de capa múltiple, moldeo por inyección de capa múltiple, moldeo por fusión de alta frecuencia, moldeo por pasta y moldeo por calandria.

Con respecto a la composición de elastómero termoplástico de la presente realización, la superficie de su artículo moldeado se puede someter de manera opcional a impresión, revestimiento, y decoración tal como estampación con el fin de mejorar el aspecto, alterabilidad a la intemperie, resistencia al rayado y similares.

40 Cuando se lleva a cabo un tratamiento superficial con el fin de mejorar la capacidad de impresión, aptitud de revestimiento y similares, el método de tratamiento superficial no se encuentra particularmente limitado, y se puede usar un método físico, un método químico y similares. Ejemplos de método de tratamiento superficial incluyen tratamiento de descarga por corona, tratamiento con ozono, tratamiento con plasma, tratamiento de llama y tratamiento con ácido-álcali.

45 Entre estos, se prefiere el tratamiento de descarga con corona en términos de facilidad de operación, coste, siendo posible el tratamiento continuo y similares.

[Aplicaciones]

50 De manera opcional, se puede mezclar la composición de elastómero termoplástico con varios aditivos para su uso en varias aplicaciones. Las realizaciones específicas que se pueden usar de manera apropiada incluyen (i) reforzar los compuestos de sustancia de relleno, (ii) productos reticulados, (iii) espumas, (iv) artículos moldeados tales como películas de multicapa y láminas de multicapa, (v) materiales de construcción, (vi) materiales de insonorización para el control de vibraciones, (vii) materiales para el revestimiento de cables, (viii) composiciones de fusión de alta frecuencia, (ix) materiales de moldeo por pasta, (x) composiciones adhesivas, (xi) composiciones de asfalto, (xii) materiales de suministro médico, (xiii) materiales para automóviles, y similares.

5 Ejemplos de aplicaciones de los artículos moldeados incluyen láminas, películas, tubos, materiales textiles no tejidos, materiales moldeados fibrosos, cuero sintético, y similares. Específicamente, se pueden usar para materiales para el envasado de alimentos, materiales de suministro médico, aparatos electrodomésticos y sus partes, dispositivos electrónicos y sus partes, partes de automóviles, componentes industriales, artículos domésticos, materias primas para juguetes, materias primas para calzado, materiales de fibra, materias primas para adhesivos, modificadores de asfalto y similares.

Ejemplos de partes para automóvil incluyen mallas laterales, ojales, tiradores, burletes, marcos para ventanas y sus materiales de sellado, reposabrazos, tiradores para puertas, tiradores manuales, cajas de consola, reposacabezas, paneles de instrumentos, parachoques, alerones, cubierta de equipaje y dispositivos air-bag y similares.

10 Ejemplos de suministros médicos incluyen bolsas de sangre, bolsas de almacenamiento de plaquetas, bolsas con disolución para infusión (disolución de fármaco), bolsas para diálisis artificial, tubos médicos, catéteres y similares.

15 Los productos moldeados se pueden usar además para tubos flexibles industriales o para productos alimentarios, tubos flexibles limpiadores, envases para frigoríficos eléctricos, diferentes materiales de recubrimiento para cables eléctricos y otros, materiales de recubrimiento para elementos de sujeción, muñecas flexibles, sustratos para cintas, láminas y películas adhesivas, sustratos de película para la protección de superficies y adhesivos para películas, adhesivos para alfombras, películas para el envases de tensión, película termo-retráctiles, materiales de revestimiento para tuberías de acero revestidas, sellantes y similares.

### Ejemplos

20 A continuación, se describe más específicamente la presente invención por medio de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes, se midieron las características y las propiedades físicas de los polímeros como se muestra a continuación.

#### I. Evaluaciones de los copolímeros de bloques hidrogenados

##### (I-1) Contenido de estireno del copolímero de bloques hidrogenado

25 Se midió el contenido de estireno usando un copolímero de bloques no hidrogenado por medio de un espectrofotómetro ultravioleta (UV-2450, fabricado por Shimadzu Corp.).

##### (I-2) Contenido de bloque de poliestireno del copolímero de bloques hidrogenado

30 Se midió el contenido de bloques de poliestireno usando un copolímero de bloques no hidrogenado por medio del método de descomposición oxidativa de tetróxido de osmio descrito en I. M. Koltoff, y col., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946). Para la descomposición del copolímero, se usó una disolución de 0,1 g de ácido ósmico en 125 ml de terc-butanol.

##### (I-3) Contenido de enlace de vinilo del copolímero de bloques hidrogenado

35 Se midió el contenido de enlaces de vinilo usando un copolímero de bloques no hidrogenado por medio de un espectrofotómetro de infrarrojos (FT/IR-230, fabricado por JASCO Corp.). Se calculó el contenido de enlaces de vinilo del copolímero de bloques por medio del método de Hampton.

##### (I-4) Peso molecular y distribución de peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado

Se midieron estos por medio de GPC (aparato: HLC-8220, fabricado por Tosoh Corp.; columna: TSKgel SuperH-RC x 2 columnas).

Se usó tetrahidrofurano como disolvente, y se llevó a cabo la medición a 35 °C.

40 Se determinó el peso molecular medio en términos de poliestireno usando una curva de calibración preparada usando poliestirenos convencionales disponibles comercialmente cuyos pesos moleculares medidos expresados en peso y en número eran conocidos.

Nótese que la distribución de peso molecular es una distribución del peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto al peso molecular medio expresado en número (Mn).

45 (I-5) El grado de hidrogenación del enlace doble de la unidad monomérica de dieno conjugado en el copolímero de bloques, y contenido de isopreno en el copolímero de bloques hidrogenado.

Se midieron estos usando un copolímero de bloques hidrogenado con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (DPX-400, fabricada por BRUKER CORP. (Alemania)).

II. Propiedades del compuesto elastomérico termoplástico dinámicamente vulcanizado

(II-1) Resistencia frente a la tracción y estiramiento hasta rotura

Se midieron estos usando una pesa N°. 3 a una velocidad de cabecera de 20 mm/min de acuerdo con JIS K6251.

(II-2) Resistencia térmica

- 5 Se llevó a cabo el ensayo de deformación permanente por compresión de acuerdo con JIS K6262.

Se usaron dos tipos de condiciones de medición, es decir, a una temperatura de 100 °C durante 22 horas y a 120 °C durante 22 horas.

(II-3) Resistencia frente a aceite

- 10 Se sumergieron láminas de prensa que tenían un espesor cada una de 2 mm, producidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se describen a continuación, en aceite IRM #903 a 120 °C durante 24 horas, y se midió la tasa de cambio de peso (%) antes y después de la inmersión.

(II-4) Resistencia a la abrasión 1 (medición de la tasa residual de la profundidad de estampación)

- 15 Se sometió a formación de caucho la superficie de las láminas moldeadas (textura de cuero, profundidad de estampación: aproximadamente 90 μm) producidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se describen a continuación con una prenda de fricción, prenda de algodón Canequim N°. 3, a una carga de 500 g usando un dispositivo de ensayo de formación de caucho de tipo Gakushin (modelo: AB-301, fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.).

- 20 Posteriormente, se midió la profundidad de estampación para determinar la resistencia frente a la abrasión 1 por medio de la tasa residual de la profundidad de estampación (calculada por medio de la siguiente expresión 1) de acuerdo con los siguientes criterios.

Se midió la profundidad de estampación por medio de un dispositivo de ensayo de rugosidad, E-35A, fabricado por Tokyo Simitsu Co., Ltd.

La tasa residual de profundidad de estampación = (profundidad de estampación tras la formación de caucho) / (profundidad de estampación antes de la formación de caucho) x 100 (Expresión 1).

- 25 ○ : la tasa residual de profundidad de estampación tras 5.000 veces de formación de caucho fue de 75 % o más.

○ : la tasa residual de profundidad de estampación tras 5.000 veces de formación de caucho fue de menos que 75 % y 50 % o más.

- 30 ▲ : la tasa residual de profundidad de estampación tras 5.000 veces de formación de caucho fue de menos que 50 % y 25 % o más.

X: la tasa residual de profundidad de estampación tras 5.000 veces de formación de caucho fue de menos que 25 %.

(II-5) Resistencia a la abrasión 2 (estado de superficie tras la formación de caucho)

- 35 Se tocó la superficie de la lámina tras la formación de caucho por medio del dispositivo de ensayo de formación de caucho de tipo Gakushin en (II-4) como se ha descrito anteriormente con el dedo para confirmar la presencia o ausencia de una sensación adherente (adherencia) y se determinó la resistencia a la abrasión 2 de acuerdo con el siguiente criterio.

○ : adherencia ausente tras acabar la formación de caucho.

X: adherencia presente tras acabar la formación de caucho.

- 40 (II-6) Sensación superficial

Se produjeron láminas de prensa que tenían cada una un espesor de 2 mm en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se describen a continuación. Se tocó la superficie de la lámina con el dedo para confirmar la presencia o ausencia de una sensación adherente (adherencia) y se determinó la sensación de superficie de acuerdo con el siguiente criterio.

- 45 ○ : la superficie de la lámina no fue adherente.

X: la superficie de la lámina fue adherente.

A continuación se muestra cada componente mezclado.

<Preparación de catalizador hidrogenado>

5 Se preparó el catalizador de hidrogenación usado para la reacción de hidrogenación de un copolímero de bloques por medio del siguiente método.

Se introdujo 1 litro de ciclohexano seco y purificado en un recipiente de reacción, cuya atmósfera había sido sustituida por nitrógeno. Se añadieron 100 ml de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio al mismo. Se añadió una disolución de n-hexano a la mezcla que contenía 300 mmol de trimetilaluminio con agitación suficiente, y se permitió que la mezcla reaccionara a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días.

10 [Preparación de copolímero de bloques hidrogenado]

<Polímero 1: producto hidrogenado de estireno-isopreno-butadieno-isopreno-estireno>

Se lavó y se secó un reactor de tipo recipiente que tenía un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador magnético y una camisa, y posteriormente se sustituyó la atmósfera del reactor por nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

15 En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

20 Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

Posteriormente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 67 partes en masa de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 1 hora a 70 °C.

A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

25 Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

Nótese que los "monómeros totales" anteriores significa la suma de los monómeros para formar un polímero que es el polímero 1 antes de la hidrogenación. Esto es lo mismo en los ejemplos siguientes.

30 El polímero obtenido en las etapas anteriores tenía un contenido de estireno de 30 % en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,8 % en masa, un contenido de isopreno de 3 % en masa, un contenido de vinilo de una parte de bloques de polibutadieno de 35 %, un peso molecular del polímero completo de 77.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 23.000, y una distribución de peso molecular de 1,04.

35 A continuación, se añadieron 100 ppm del catalizador de hidrogenación anterior al polímero resultante, en términos de titanio basado en 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa y una temperatura de 65 °C, seguido de la adición de metanol. A continuación, se añadieron 0,3 partes en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato a la mezcla resultante, en forma de estabilizador, basado en 100 partes en masa del polímero.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 1), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 98 %, y el de isopreno fue de 3 %.

40 <Polímero 2: Producto hidrogenado de isopreno-estireno-butadieno-estireno-isopreno>

Se lavó y se secó un reactor de tipo recipiente que tenía un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador magnético y una camisa, y posteriormente se sustituyó la atmósfera del reactor por nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

45 En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales introducidos en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

50 Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.



Posteriormente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 67 partes en masa de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 1 hora a 70 °C.

A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

- 5 Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

10 El polímero obtenido en las etapas anteriores tenía un contenido de estireno de 30 % en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,7 % en masa, un contenido de isopreno de 3 % en masa, un contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloques de polibutadieno de 35 %, un peso molecular del polímero completo de 78.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 23.000, y una distribución de peso molecular de 1,04.

A continuación, se añadieron 100 ppm del catalizador de hidrogenación anterior al polímero resultante, en términos de titanio basado en 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa y una temperatura de 65 °C, seguido de la adición de metanol.

- 15 A continuación, se añadieron 0,3 partes en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato a la mezcla resultante, en forma de estabilizador, basado en 100 partes en masa del polímero.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 2), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 98 %, y el de isopreno fue de 4 %.

<Polímero 3: Producto hidrogenado de 1,3-ciclohexadieno-estireno-butadieno-estireno-1,3-ciclohexadieno>

En el <Polímero 2> como se ha descrito anteriormente, se usó ciclohexadieno en lugar de isopreno.

- 20 Se produjo un polímero, con otras condiciones, iguales a las del <Polímero 2> anterior, y se hidrogenó el polímero para obtener el <Polímero 3>.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 3), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 98 %, y el de ciclohexano fue de 0 %.

<Polímero 4: Producto hidrogenado de isopreno/estireno-butadieno-isopreno/estireno>

- 25 Se lavó y se secó un reactor de tipo recipiente que tenía un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador magnético y una camisa, y posteriormente se sustituyó la atmósfera del reactor por nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

30 En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno y 15 partes de estireno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales introducidos en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales y 0,7 mol de TMEDA con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 67 partes en peso de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

- 35 Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno y 15 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

El polímero resultante tenía un contenido de estireno de 30 % en peso, un contenido de bloques de poliestireno de 30 % en peso, un contenido de isopreno de 3 % en peso, un contenido de enlaces de vinilo del homobloque de polibutadieno de 48 %, un peso molecular del polímero completo de 78.000 y una distribución de peso molecular de 1,10.

- 40 A continuación, se hidrogenó el polímero resultante de la misma forma que en <Polímero 1> para obtener el copolímero de bloques <Polímero 4>.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 4), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 99 %, y el de isopreno fue de 3 %.

<Polímero 5: Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno>

- 45 Se produjo un polímero (antes de la hidrogenación) de la misma forma que en el <Polímero 1> como se ha descrito anteriormente.

En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales introducidos en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales y 0,55 mol de TMEDA

(tetrametiletilendiamina) con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 70 partes en peso de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 1 hora a 70 °C.

- 5 Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

10 El polímero resultante tenía un contenido de estireno de 30 % en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,5 % en masa, un contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno de 36 %, un peso molecular del polímero completo de 80.000, un peso molecular de bloque de poliestireno de 23.000 y una distribución de peso molecular de 1,03.

A continuación, se usó el polímero anterior en la reacción de hidrogenación de la misma forma que en el <Polímero 1> descrito anteriormente para obtener el copolímero de bloques hidrogenado <Polímero 5>.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 5), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 99 %.

- 15 <Polímero 6: Producto hidrogenado de isopreno-estireno-butadieno-estireno/butadieno-estireno-isopreno>

Se lavó y se secó un reactor de tipo recipiente que tenía un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador magnético y una camisa, y posteriormente se sustituyó la atmósfera del reactor por nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

20 En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales introducidos en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales y 0,7 mol de TMEDA con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en peso de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

- 25 A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 17 partes en masa de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de butadieno y 35 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 1 hora a 70 °C.

30 A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

35 El polímero resultante tenía un contenido de estireno de 30 % en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 30 % en masa, un contenido de isopreno de 3 % en masa, un contenido de enlaces de vinilo de una parte de homobloque de polibutadieno de 48 %, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de copolímero de butadieno-estireno de 13 %, un peso molecular del polímero completo de 75.000 y una distribución de peso molecular de 1,10.

A continuación, se usó el polímero en la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el <Polímero 1> descrito anteriormente para obtener el <Polímero 6> de copolímero de bloques hidrogenado.

- 40 Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 6), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 99 %, y el de isopreno fue de 4 %.

<Polímero 7: Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno/butadieno-estireno>

Se produjo un polímero (antes de la hidrogenación) de la misma forma que en el <Polímero 1> como se ha descrito anteriormente.

45 En primer lugar, se introdujo una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno basado en 100 partes en masa de los monómeros totales introducidos en el reactor. Posteriormente, se añadieron 0,05 partes en masa de n-butil litio con respecto a 100 partes en masa de los monómeros totales y 0,7 mol de TMEDA con respecto a 1 mol de n-butil litio, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

50 Después, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de butadieno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C.

A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de butadieno y 35 partes en masa de estireno, y se polimerizó la mezcla resultante durante 1 hora a 70 °C.

Finalmente, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno y se polimerizó la mezcla resultante durante 30 minutos a 70 °C para obtener un polímero.

5 El polímero resultante tenía un contenido de estireno de 65 % en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 30 % en masa, un contenido de isopreno de 3 % en masa, un contenido de enlaces de vinilo de una parte de homobloque de polibutadieno de 50 %, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de copolímero de butadieno-estireno de 12 %, un peso molecular del polímero completo de 76.000 y una distribución de peso molecular de 1,11.

10 A continuación, se usó el polímero anterior en la reacción de hidrogenación de la misma forma que el <Polímero 1> descrito anteriormente para obtener el copolímero de bloques <Polímero 7>.

Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado resultante (Polímero 7), el grado de hidrogenación de butadieno fue de 98 %.

<Resina polar>

15 Poli(resina de amida). Nombre comercial: Amilan (fabricada por Toray Industries, Inc.).

<Polímero modificado>

SEBS modificado con anhídrido maleico. Nombre comercial: TUFTEC M1913 (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation)

<Agente de reticulación>

20 Resina de polimetililol fenol. Nombre comercial: TACKROL 250-1 (fabricada por Taoka Chemiclac Co., Ltd.).

<Sustancia auxiliar de reticulación>

Óxido de cinc (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

#### [Ejemplo 1]

25 Se amasaron en masa fundida el <Polímero 1> anterior, la poli(resina de amida) (Amilan), SEBS modificado con anhídrido maleico (TUFTEC M1913), resina de polimetililol fenol (TACKROL 250-1) y óxido de cinc de acuerdo con las partes en proporción en masa que se describen en la Tabla 1 siguiente usando un dispositivo de extrusión de husillo doble (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 270 °C y una velocidad de rotación de husillo de 250 rpm para producir una composición de elastómero termoplástico.

30 Se usó la composición de elastómero termoplástico resultante para producir una lámina que tenía un espesor de 2 mm a una temperatura de 250 °C con una máquina de moldeo por inyección (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

#### [Ejemplo 2]

35 Se usó el <Polímero 2> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

#### [Ejemplo 3]

Se usó el <Polímero 3> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

#### 40 <Ejemplo Comparativo A>

Se usó el <Polímero 4> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1 anterior, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

#### <Ejemplo Comparativo 1>

45 Se usó el <Polímero 5> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1 anterior, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

**<Ejemplo Comparativo 2>**

5 Sin añadir agente de reticulación y sustancia auxiliar de reticulación, se amasaron en masa fundida el <Polímero 1>, la poli(resina de amida) (Amilan) y SEBS modificado con anhídrido maleico (TUFTEC M1913) de acuerdo con las partes en proporción en masa que se describen en la siguiente Tabla 1 usando un dispositivo de extrusión de doble husillo (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 270 °C y una velocidad de rotación de husillo de 250 rpm para producir una composición de elastómero termoplástico.

Se usó la composición de elastómero termoplástico resultante para producir una lámina que tenía un espesor de 2 mm a una temperatura de 250 °C con una máquina de moldeo por inyección (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

10 **[Ejemplo Comparativo 3]**

Se usó el <Polímero 2> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo Comparativo 2, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

**[Ejemplo Comparativo 4]**

15 Sin usar SEBS modificado con anhídrido maleico (TUFTEC M1913), se amasaron en masa fundida el <Polímero 1> anterior, la poli(resina de amida) (Amilan), la resina de polimetilol fenol (TACKROL 250-1) y el óxido de cinc de acuerdo con la proporción de partes en masa que se describe en la Tabla 1 siguiente usando un dispositivo de extrusión de husillo doble (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 270 °C y una velocidad de rotación de husillo de 250 rpm para producir una composición de elastómero termoplástico.

20 Se usó la composición de elastómero termoplástico resultante para producir una lámina que tenía un espesor de 2 mm a una temperatura de 250 °C con una máquina de moldeo por inyección (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

**[Ejemplo 5]**

25 Se usó el <Polímero 6> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplásticos, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

**[Ejemplo Comparativo 5]**

30 Se usó el <Polímero 7> anterior en lugar del <Polímero 1> anterior. Se produjo una composición de elastómero termoplástico, siendo las condiciones las mismas que en el Ejemplo 1, a partir de las cuales se produjo una lámina que tenía un espesor de 2 mm como pieza de ensayo para medir las propiedades físicas.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comp. A	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4
"Formulación" Polímero 1 (partes en masa)	100					100		100
Polímero 2 (partes en masa)		100					100	
Polímero 3 (partes en masa)			100					
Polímero 4 (partes en masa)				100				
Polímero 5 (partes en masa)					100			
Poli(resina de amida) (partes	50	50	50	50	50	50	50	50

ES 2 478 819 T3

en masa)								
SEBS modificado (partes en masa)	20	20	20	20	20	20	20	
Agente de reticulación (partes en masa)	20	20	20	20	20			20
Óxido de cinc (partes en masa)	6	6	6	6	6			6
"Prop. Físicas" Resist. Tracción (MPa)	33	32	31	29	31	31	30	28
Estiramiento hasta rotura (%)	520	500	490	450	510	500	480	430
Deformación permanente por compresión a 100 °C (%)	54	58	59	62	70	70	72	64
Deformación permanente por compresión a 120 °C (%)	58	63	63	67	77	76	78	70
Resistencia frente a aceite (%)	38	42	43	45	Fundido	Fundido	Fundido	46

5 Como se muestra en la Tabla 1, cada una de las composiciones elastoméricas termoplásticas de los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplo Comparativo A fueron excelentes en cuanto a propiedades mecánicas tales como resistencia frente a la tracción y estiramiento hasta rotura, y presentaron una deformación permanente por compresión que era suficientemente pequeña en la práctica, tuvieron buena resistencia térmica y buena resistencia frente a aceites.

Debido a que la composición de elastómero termoplástico del Ejemplo Comparativo 1 no contenía bloques insaturados, no experimentó+ reticulación y no proporcionó suficientes propiedades físicas en la práctica.

10 Debido a que se no se añadió agente de reticulación a las composiciones elastoméricas termoplásticas de los Ejemplos Comparativos 2 y 3, fueron más pobres que las de los Ejemplos descritos anteriormente, en cuanto a resistencia térmica y resistencia frente a aceite.

Debido a que no se usó el polímero modificado en la composición de elastómero termoplástico del Ejemplo Comparativo 4, no se pudo dispersar finamente el componente de caucho en la composición. Como resultado de ello, fue más pobre que las composiciones de los Ejemplos descritos anteriormente, en cuanto a todas las propiedades mecánicas, resistencia térmica y resistencia frente a aceites.

15 [Tabla 2]

	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 5
"Formulación" Polímero 6 (partes en masa)	100	
Polímero 7 (partes en masa)		100
Poli(resina de amida) (partes en masa)	50	50
SEBS modificado (partes en masa)	20	20
Agente de reticulación	20	20

(partes en masa)		
Óxido de cinc (partes en masa)	6	6
"Propiedades físicas" Deformación permanente por compresión a 100 °C (%)	67	78
Tasa residual de profundidad de estampación	⊙	Δ
Estado superficial tras formación de caucho	○	X
Sensación superficial	○	X

Como se muestra en la Tabla 2, la composición de elastómero termoplástico del Ejemplo 5 mostró un efecto significativo de reticulación y logró buenos resultados en la deformación permanente por compresión, tasa residual de profundidad de estampación, estado superficial tras formación de caucho y sensación superficial.

- 5 Por otra parte, debido a que la composición de elastómero termoplástico del Ejemplo Comparativo 5 no experimentó reticulación debido a que no contenía bloque insaturado, fue más pobre que la composición del Ejemplo 5 descrito anteriormente.

10 La presente solicitud está basada en la Solicitud de Patente Japonesa (Nº. 2008-028373) presentada en la Oficina de Patentes Japonesa el 8 de febrero de 2008, cuyos contenidos se incorporan por referencia en la presente memoria.

**Susceptibilidad de aplicación industrial**

15 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención es excelente en cuanto a resistencia térmica, resistencia frente a aceites, y elasticidad de caucho a temperatura elevada, y también tiene una buena aptitud de procesado por moldeo y buenas propiedades de flexibilidad y de caucho. Por tanto, es susceptible de aplicación industrial en varios artículos moldeados que incluyen partes de automóvil, aplicaciones para construcción e ingeniería civil, partes para electrodomésticos, bienes deportivos, artículos varios y estacionarios y en otros muchos campos.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de elastómero termoplástico obtenida por medio de reticulación diámica, en condiciones de fusión, de
- 5           100 partes en masa de un copolímero de bloques (I),  
de 1 a 1.000 partes en masa de una resina polar (II),  
de 1 a 500 partes en masa de un polímero modificado (III),  
y de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV),
- 10           en la que el copolímero de bloques (I) comprende  
al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileo y/o  
al menos un bloque copolimérico (B) que comprende como componente principal una unidad de alquileo (b-  
1) y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo, y comprende  
al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de  
dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo,
- 15           en el que la unidad de alquileo de bloque polimérico (A) y/o bloque copolimérico (B) es una unidad  
monomérica obtenida por medio de hidrogenación de un dieno conjugado seleccionado entre el grupo que consiste  
en 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-  
octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-  
decadieno,
- 20           en el que la unidad monomérica de dieno conjugado de bloque polimérico (C) está seleccionada entre el  
grupo que consiste en isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-  
pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-  
fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-  
hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno,
- 25           en la que el contenido de bloque insaturado (C) del copolímero de bloques (I) es de 0,1 a 20 % en masa,  
en la que el copolímero de bloques (I) además comprende 2 ó más bloques poliméricos (D) que comprenden  
cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo, y en la que, en la  
estructura de bloques de copolímero de bloques (I), el bloque más externo y un bloque unido internamente al  
mismo se definen colectivamente como un extremo.
- 30           2. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero de  
bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad  
monomérica aromática de vinilo en al menos un extremo.
- 35           3. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero de  
bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (D) que comprende como componente principal una unidad  
monomérica aromática de vinilo en cada uno de ambos extremos.
- 40           4. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la  
que el copolímero de bloques (I) comprende el bloque polimérico (D) que comprende como componente principal  
una unidad monomérica aromática de vinilo en un extremo del copolímero de bloques (I), y  
al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno  
conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono está unido internamente al bloque aromático de vinilo (D).
- 45           5. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la  
que el copolímero de bloques (I) comprende los bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como  
componente principal un monómero de vinilo aromático en ambos extremos del copolímero de bloques (I), y  
el bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado  
que tiene 5 ó más átomos de carbono está unido internamente a cada uno de los bloques aromáticos de vinilo (D).
- 50           6. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la  
que un dieno conjugado del bloque insaturado (C) es isopreno.
7. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la  
que el copolímero de bloques (I) es un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por medio de reacción de  
hidrogenación de un copolímero de bloques no hidrogenado.
8. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 7, en la que un contenido de enlace  
vinílico de todos los dienos conjugados presentes en el copolímero de bloques es de 15 a 80 %.
9. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la  
que un contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloques (I) es de 5 a 70 % en masa.

10. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el polímero modificado (III) es un polímero modificado que tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo de anhídrido maleico, un grupo epoxi, grupos amina primarios a terciarios, un grupo carboxilo, y un grupo hidroxilo.
- 5 11. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la resina polar (II) es al menos una resina termoplástica polar seleccionada entre el grupo que consiste en una resina basada en poliéster, una resina basada en poliamida, una resina basada en policarbonato, una resina basada en poliuretano, una resina basada en poli(éter de fenileno) y una resina basada en polioximetileno.
- 10 12. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el agente de reticulación (IV) es un agente de reticulación basado en resina de fenol o un agente de reticulación basado en un peróxido orgánico.
13. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende de 0 a 300 partes en masa de un agente de reblandecimiento de caucho (V).
- 15 14. Un método para producir una composición de elastómero termoplástico que comprende una etapa de reticular de forma dinámica, en condiciones de fusión, usando un extrusor de doble husillo,
- 100 partes en masa de un copolímero de bloques (I),
- de 1 a 1.000 partes en masa de una resina polar (II),
- de 1 a 500 partes en masa de un polímero modificado (III),
- y
- 20 de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV),
- en la que el copolímero de bloques (I) comprende al menos un bloque polimérico (A) que comprende como componente principal una unidad de alquileno, y/o al menos un bloque copolimérico (B), que comprende como componentes principales una unidad de alquileno (b-1), y una unidad (b-2) monomérica aromática de vinilo, y comprende al menos un bloque insaturado (C) que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono en al menos un extremo,
- 25 en la que la unidad de alquileno de bloque polimérico (A) y/o bloque copolimérico (B) es una unidad monomérica obtenida por medio de hidrogenación de un dieno conjugado seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-decadieno,
- 30 en la que la unidad monomérica de dieno conjugado del bloque polimérico (C) está seleccionada entre el grupo que consiste en isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno,
- 35 en la que el contenido de bloque insaturado (C) en el copolímero de bloques (I) es de 0,1 a 20 % en masa,
- en la que el copolímero de bloques (I) además comprende 2 o más bloques poliméricos (D) que comprenden cada uno, como componente principal, una unidad monomérica aromática de vinilo, y en la que, en la estructura de bloques del copolímero de bloques (I), el bloque más externo y un bloque unido internamente al mismo se definen
- 40 de forma colectiva como un extremo.