

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 430**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 29/14 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11765696 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2554593**

54 Título: **Composición de polímero termoplástico y piezas moldeadas con la misma**

30 Prioridad:

31.03.2010 JP 2010082460

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

19.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUWAHARA, SHIGENAO y
MINAMIDE, ASAKO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 543 430 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 polímero termoplástico y piezas moldeadas con la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de polímero termoplástico que tiene excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración y que proporciona una adhesión excelente a resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, y a un artículo formado a partir de la composición de polímero termoplástico.

Antecedentes de la técnica

Hasta este momento, se ha propuesto varios copolímeros en bloque, cada uno de ellos formados por bloques de polímero (A) que contiene predominantemente unidades de compuestos de vinilo y bloques de polímero (B) formados predominantemente por unidades de compuestos de dieno conjugados, que se denominan copolímeros en bloque de tipo "A-(B-A)n" o bien copolímeros en bloque de tipo "(A-B)n" (en los que n es un número entero de 1 o más), así como los correspondientes copolímeros en bloque hidrogenados producidos mediante la hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono que se originan en las unidades de compuesto de dienos conjugados que constituyen los bloques de polímero B. Debido a la excelente flexibilidad y propiedades mecánicas, los copolímeros en bloque hidrogenados se han utilizado convencionalmente como alternativa al caucho vulcanizado y al cloruro de vinilo blando para la producción de diferentes artículos.

Mientras tanto, muchos artículos, incluyendo dispositivos domésticos, piezas electrónicas, piezas de maquinaria, y piezas de automóviles se producen a partir de una amplia variedad de resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), materiales cerámicos, materiales vítreos, y metales, que tienen excelente durabilidad, resistencia al calor, y resistencia mecánica. En algunos casos, un elemento elastomérico muy flexible está unido o hibridado con estos artículos con fines de fijación a otros elementos estructurales, absorción de impactos, prevención de roturas, cierre hermético, etc., dependiendo del uso, configuración, modo de aplicación, etc. de los artículos.

Dichos elementos elastoméricos se formarían a partir de una composición de elastómero termoplástico que comprenden el copolímero en bloque hidrogenado anteriormente mencionado que es un material adecuado que tiene excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, y moldeabilidad. Sin embargo, puesto que el copolímero en bloque hidrogenado es un material de baja polaridad, el copolímero en bloque tiene una adhesión insuficiente a la resina polar, resina que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, metal, etc. Sin ningún tratamiento adicional, el copolímero en bloque es difícil de adherir a dicho material mediante adhesión en fundido, lo que es problemático. Por tanto, para adherir el copolímero en bloque hidrogenado a la resina polar, resina que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, se utiliza un adhesivo, o la superficie de la resina polar, resina que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal se trata previamente con una capa de imprimación o similar (véanse los documentos de patente 1 a 6).

Sin embargo, el método anteriormente mencionado que emplea un adhesivo o una capa de imprimación hace le que las etapas de producción sean laboriosas, y por consiguiente la productividad es menor y se elevan los costes de producción. Para resolver dichos problemas, el documento de patente N° 7 describe una composición de polímero termoplástico que comprende el copolímero en bloque y el polivinil acetal, proporcionando la composición una adhesión excelente a la resina polar, vidrio, metal, o material cerámico. El documento de patente 7 también describe que dicho uso del copolímero en bloque junto con un copolímero en bloque similar que tiene un grupo funcional polar conduce a una mejora en las propiedades mecánicas y en la adhesión, evitando un aumento en los costes de material. Estas propiedades físicas se consideran mejoradas mediante el siguiente mecanismo. Es decir, el copolímero en bloque que tiene un grupo funcional polar mejora la compatibilidad entre el copolímero en bloque y el polivinil acetal, de modo de que aumenta la polidispersibilidad de la fase del polivinil acetal y se refuerza la adhesión interfacial del copolímero en bloque. Sin embargo, la composición de polímero termoplástico que contiene, en combinación, el copolímero en bloque y un copolímero en bloque similar que tiende a mostrar una elevada viscosidad en fundido, aunque muestra excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, y adhesión. De esta manera, cuando la composición de polímero termoplástico se somete a moldeo por inyección o proceso de elaboración similar, la fluidez de la composición se puede mejorar adicionalmente. Además, debido a la baja fluidez, la composición de polímero termoplástico se debe moldear a temperatura elevada. Puesto que la composición puede generar una fuerte cizalla o calor durante el moldeo, el artículo tiende a deteriorarse o a colorearse. Además, la flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración de la composición de polímero termoplástico descrita en el documento de patente 7 se puede potenciar a adicionalmente. Estudios anteriores de los presentes inventores han revelado que en algunos casos la adhesión proporcionada por la composición no es necesariamente excelente.

65

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- 5 Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° 2006-291019
- Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° 2006-206715
- Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° Sho 63-25005
- Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° Hei 9-156035
- Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° 2009-227844
- 10 Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a examen N° 2010-1364
- Documento de patente 7: WO 2009/0B1877

Sumario de la invención

15 Problemas que debe resolver la invención

De esta manera, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polímero termoplástico que tiene una excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración y que proporciona una adhesión excelente a resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal. Otro objetivo es proporcionar un artículo formado a partir de la composición de polímero termoplástico.

Medios para resolver los problemas

25 Los presentes inventores han realizado amplios estudios destinados a conseguir los objetivos, y han descubierto que una composición de polímero termoplástico que contiene, en proporciones específicas, dos copolímeros en bloque hidrogenados específicos, un polivinil acetal específico, y un elastómero termoplástico que contiene un copolímero en bloque que tiene un grupo funcional polar pueden obtener los objetivos anteriormente mencionados. La presente invención se ha realizado sobre la base de este hallazgo.

30 Por consiguiente, la presente invención se dirige a los siguientes [1] a [8].

[1] Una composición de polímero termoplástico que comprende:

- 35 100 partes en masa de una mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a);
- 0,1 a 100 partes en masa de un polivinil acetal (b); y
- 0,1 a 20 partes en masa de un elastómero termoplástico (c),

en el que la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende:

- 40 un copolímero en bloque hidrogenado (a1) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A1) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B1) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A1) del 5 % en masa o superior e inferior al 40 % en masa, y
- 45 un copolímero en bloque hidrogenado (a2) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A2) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B2) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A2) del 40 % en masa al 70 % en masa; el polivinil acetal (b) se ha producido a través de la acetilización de un alcohol polivinílico que tiene un grado de polimerización promedio de 100 a 4.000 y tiene un grado de acetilización de 55 a 88 % en moles; y
- 50 el elastómero termoplástico (c) comprende al menos un polímero en bloque polimérico que tiene unidades de compuesto vinil aromático (A3), al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B3), y al menos un polímero en bloque que tiene un grupo funcional polar (C).

55 [2] La composición de polímero termoplástico que se ha descrito en [1] anterior, en el que el polivinil acetal (b) es polivinil butiral.

[3] La composición de polímero termoplástico que se ha descrito en [1] o [2] anterior, que incluye además un plastificante (d) en una cantidad de 0,1 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a).

[4] La composición de polímero termoplástico que se ha descrito en cualquiera de [1] o [3] anterior, que tiene una relación en masa de copolímero en bloque hidrogenado (a1) a copolímero en bloque hidrogenado (a2) [(a1)/(a2)] de 99/1 a 50/50.

[5] Un artículo formado a partir de una composición de polímero termoplástico que se ha citado en cualquiera de [1] a [4] anterior.

[6] El artículo que se ha descrito en [5] anterior, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a

una resina polar, resina que contiene una carga inorgánica, un material cerámico, o un metal.

[7] El artículo que se ha descrito en [6] anterior, en el que la resina que contiene una carga inorgánica tiene un contenido de carga inorgánica de 0,1 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina.

[8] El artículo que se ha descrito en [6] o [7] anterior, en el que la carga inorgánica es fibra de vidrio.

5

Efectos de la invención

La presente invención permite la provisión de una composición de polímero termoplástico que tiene excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración y que proporciona una adhesión excelente a resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, así como la provisión de un artículo formado a partir de la composición de polímero termoplástico.

10

Modos para llevar a cabo la invención

15

[Composición de polímero termoplástico]

La composición de polímero termoplástico de la presente invención incluye:

20

100 partes en masa de una mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a);
0,1 a 100 partes en masa de un polivinil acetal (b); y
0,1 a 20 partes en masa de un elastómero termoplástico (c),

en el que la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende:

25

un copolímero en bloque hidrogenado (a1) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A1) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B1) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A1) del 5 % en masa o superior e inferior al 40 % en masa, y

30

un copolímero en bloque hidrogenado (a2) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A2) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B2) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A2) del 40 % en masa al 70 % en masa;

35

el polivinil acetal (b) se ha producido a través de la acetalización de un alcohol polivinílico que tiene un grado de polimerización promedio de 100 a 4.000 y tiene un grado de acetalización de 55 a 88 % en moles; y

40

el elastómero termoplástico (c) comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto vinil aromático (A3), al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B3), y al menos un polímero en bloque que tiene un grupo funcional polar (C).

40

Los componentes de la composición se describirán detalladamente a continuación.

(Mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a))

45

El copolímero en bloque hidrogenado (a1), que es un componente de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), está formado por al menos un copolímero en bloque hidrogenado que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A1) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B1). El copolímero en bloque hidrogenado (a1) tiene un contenido de el bloque polimérico (A1) del 5 % en masa o superior y menor del 40 % en masa, preferentemente de 10 a 35 % en masa, más preferentemente de 15 a 35 % en masa, aún más preferentemente de 20 a 35 % en masa.

50

El copolímero en bloque hidrogenado (a2), que es el otro componente de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), está formado por al menos un copolímero en bloque hidrogenado que tiene unidades de un compuesto vinílico aromático (A2) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B2). El copolímero en bloque hidrogenado (a2) tiene un contenido de el bloque polimérico (A2) del 40 % en masa o superior y menor del 70 % en masa, preferentemente de 45 a 70 % en masa, más preferentemente de 50 a 70 % en masa, aún más preferentemente de 55 a 70 % en masa.

55

El uso de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a) compuesta de dos copolímeros en bloque; es decir, el copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el copolímero en bloque hidrogenado (a2), es una clave para alcanzar los efectos de la presente invención, especialmente para conseguir la mejora en la moldeabilidad, resistencia a la coloración, y adhesión de la composición de polímero termoplástico.

60

En la presente invención, el contenido de polímero en bloque (a1) del copolímero en bloque hidrogenado (a1), y el contenido de polímero en bloque (A2) del copolímero en bloque hidrogenado (a2) se determinaron mediante espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN ¹H).

65

Los ejemplos de los compuestos de vinilo aromático que conforman el polímero en bloque anteriormente mencionado (A1) y el polímero en bloque (A2) incluye estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, y 2-vinilnaftaleno. De estos, el estireno, α -metilestireno, y 4-metilestireno son los preferidos. El polímero en bloque (A1) o el polímero en bloque (A2) se pueden formar de una unidad estructural derivada de un único elemento, o de dos o más elementos, de los compuestos de vinilo aromático.

Cada uno del polímero en bloque (A1) y el polímero en bloque (A2) puede incluir además otra unidad monomérica polimerizable, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos del monómero polimerizable incluyen compuestos de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno (que se puede denominar a partir de ahora en el presente documento simplemente como "butadieno"), isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno.

Cada uno del polímero en bloque (A1) y el polímero en bloque (A2) tiene preferentemente un contenido de unidades de compuesto vinilo aromático del 70 % en moles o superior, más preferentemente 80 % en moles o superior, aún más preferentemente 90 % en moles o superior, todavía más preferentemente 95 % en moles o superior. De forma particularmente preferible, el contenido de unidades de compuesto vinilo aromático es sustancialmente del 100 % en moles.

Los ejemplos del compuesto dieno conjugado que conforman el polímero en bloque (B1) del copolímero en bloque hidrogenado (a1) o el polímero en bloque (B2) del copolímero en bloque hidrogenado (a2) incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. El polímero en bloque (B1) o el polímero en bloque (B2) se pueden formar de una unidad estructural derivada de un único elemento, o de dos o más elementos, de los compuestos de dieno conjugado. Entre estos compuestos de dieno conjugados que constituyen el polímero en bloque (B1) o el polímero en bloque (B2), isopreno y/o butadieno son los preferidos.

En el caso en que el polímero en bloque (B1) y/o el polímero en bloque (B2) se forma o forman de dos o más compuestos de dieno conjugado; por ejemplo, butadieno e isopreno, no se impone ninguna limitación particular sobre las proporciones de la composición y el modo de polimerización (por ejemplo, en bloque o aleatorio). Cuando el polímero en bloque (B1) y/o el polímero en bloque (B2) se forma o forman de butadieno e isopreno, la relación en moles de butadieno a isopreno no está especialmente limitada. Desde el punto de vista del balance entre propiedades mecánicas y flexibilidad, la relación de butadieno/isopreno es preferentemente de 10/90 a 90/10, más preferentemente de 30/70 a 70/30, aún más preferentemente de 40/60 a 60/40, especialmente preferentemente de 40/60 a 50/50.

No se impone ninguna limitación concreta sobre el modo de unión entre el compuesto dieno conjugado que conforma el polímero en bloque (B1) del copolímero en bloque hidrogenado (a1) o el polímero en bloque (B2) del copolímero en bloque hidrogenado (a2). En el caso del butadieno, se puede seleccionar el enlace 1,2 y/o el enlace 1,4. En el caso del isopreno, se puede seleccionar uno o más modos entre el enlace 1,2, enlace 3,4 y enlace 1,4. Cuando el polímero en bloque (B1) y el polímero en bloque (B2) están formados predominantemente por butadieno, isopreno, o isopreno y butadieno, la suma del contenido de enlace 1,2 y el contenido de enlace 3,4 del polímero en bloque (B1) y el polímero en bloque (B2) es preferentemente de 1 a 95 % en moles, más preferentemente de 1 a 70 % en moles, aún más preferentemente de 1 a 45 % en moles. El límite inferior de la suma del contenido de enlace 1,2 y el contenido de enlace 3,4 del polímero en bloque (B1) y el polímero en bloque (B2) es más preferentemente 3 % en moles.

Mientras tanto, el contenido de enlace 1,2 y el contenido de enlace 3,4 se pueden calcular con medidas realizadas mediante RMN ^1H . Específicamente, el contenido se puede calcular a partir de los valores integrados de los picos que se pueden atribuir a la unidad de enlace 1,2 y la unidad con enlace 3,4 observadas de 4.2 a 5.0 ppm y un valor integrado del pico atribuido a la unidad de enlace 1,4 observada de 5,0 a 5,45 ppm.

Cada uno del polímero en bloque (B1) y el polímero en bloque (B2) puede incluir además otra unidad monomérica polimerizable, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos de monómero polimerizable incluyen compuestos de vinilo aromático tales como estireno, α -metilestireno, y 4-metilestireno.

Cada uno del polímero en bloque (B1) y el polímero en bloque (B2) tiene preferentemente un contenido de unidades de dieno conjugado del 70 % en moles o superior, más preferentemente 80 % en moles o superior, aún más preferentemente 90 % en moles o superior, todavía más preferentemente 95 % en moles o superior. De forma particularmente preferible, el contenido de unidades de compuesto de dieno conjugado es sustancialmente del 100 % en moles.

El polímero en bloque (B1) del copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el polímero en bloque (B2) del copolímero en bloque hidrogenado (a2) se han hidrogenado. El porcentaje de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono originados en las unidades de compuesto de dieno conjugado presentes en el polímero en bloque (B1) o el polímero en bloque (B2) es preferentemente 80 % o superior, más preferentemente 90 % o superior. Tal como se

usa en el presente documento, el porcentaje de hidrogenación se refiere a un valor obtenido a partir de valores de yodo del copolímero en bloque determinados antes y después de la hidrogenación.

5 El modo de unión entre el polímero en bloque (A1) y el polímero en bloque (B1) en el copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el del polímero en bloque (A2) y el polímero en bloque (B2) en el copolímero en bloque hidrogenado (a2) puede ser cualquiera entre lineal, ramificado, radial, y combinaciones de dos o más de dichos modos. Entre ellos, el modo de unión lineal es el preferido. Los ejemplos específicos incluyen copolímeros en dibloque; es decir, tipo "A-8", copolímeros en tribloque; es decir, tipo "A-8-A" y tipo "8-A-8", copolímeros en tetrabloque; es decir, tipo "A-8-A-8", copolímeros en pentabloque; es decir, tipo "8-A-8-A-8" y tipo "A-8-A-8-A",
10 copolímeros de tipo "(A-8)nX" (en la que X represente un resto de agente de acoplamiento, y n es un número entero de 2 o más), y sus mezclas, en la que el polímero en bloque (A1) o el polímero en bloque (A2) está representado por "A," y el polímero en bloque (B1) o el polímero en bloque (B2) está representado por "B". De estos, los copolímeros en tribloque son los preferidos, siendo el más preferido un copolímero en tribloque "A-8-A".

15 Cada uno del copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el copolímero en bloque hidrogenado (a2) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 30.000 a 300.000, aunque el artículo proporcionado muestra una excelente resistencia dinámica. El copolímero en bloque hidrogenado (a1) tiene más preferentemente un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 300.000 (aún más preferentemente de 100.000 a 200.000), y el copolímero en bloque hidrogenado (a2) tiene más preferentemente un peso molecular promedio en peso de 30.000
20 a 100.000 (más preferentemente de 50.000 a 95.000), ya que la composición de polímero termoplástico proporcionada muestra una excelente moldeabilidad. En la presente invención, el peso molecular promedio en peso es un peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC, por sus siglas en inglés), y reducido al poliestireno convencional.

25 En la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), la relación en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el copolímero en bloque hidrogenado (a2) [(a1)/(a2)] es preferentemente de 99/1 a 50/50, más preferentemente de 97/3 a 60/40, aún más preferentemente de 95/5 a 70/30, desde el punto de vista de la moldeabilidad, resistencia a la coloración, y adhesión.

30 (Método para producir copolímeros en bloque hidrogenados (a1) y (a2))

No se impone ninguna limitación al método para producir el copolímero en bloque hidrogenado (a1) o el copolímero en bloque hidrogenado (a2) empleados en la presente invención. Por ejemplo, estos copolímeros se pueden producir mediante polimerización aniónica. Los ejemplos de producción específicos incluyen los siguientes:

35 método (i) en el que el compuesto de vinilo aromático, el compuesto de dieno conjugado, y el compuesto de vinilo aromático se polimerizan sucesivamente en presencia de un compuesto de alquil litio que sirve como iniciador;

40 método (ii) en el que el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado se polimerizan sucesivamente en presencia de un compuesto de alquil litio que sirve como iniciador, y el acoplamiento se lleva a cabo mediante el uso de un agente de acoplamiento; y

método (iii) en el que el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático se polimerizan sucesivamente en presencia de un compuesto de dilitio que sirve como iniciador.

45 Los ejemplos del compuesto de alquil litio utilizado en los métodos (i) y (ii) anteriores incluyen metil litio, etil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, y pentil litio. Los ejemplos del agente de acoplamiento incluyen diclorometano, dibromometano, dicloroetano, dibromoetano, y dibromobenceno. Los ejemplos del compuesto de dilitio utilizado en el método (iii) incluyen naftalenodilitio y ditiohexilbenceno.

50 Las cantidades de iniciador tal como un compuesto de alquil litio o un compuesto de dilitio y el agente de acoplamiento se determinan sobre la base del peso molecular promedio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a1) o del copolímero en bloque hidrogenado (a2) utilizado en la presente invención. En general, el iniciador tal como un compuesto de alquil litio o un compuesto de dilitio se usa en una cantidad de 0,01 a 0,2 partes en masa, con respecto a la cantidad total del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado que
55 experimenta la polimerización aniónica, que tiene 100 partes en masa. En el método (ii), el agente de acoplamiento se utiliza por lo general en una cantidad de 0,001 a 0,8 partes en masa, con respecto a la cantidad total del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado que experimenta la polimerización aniónica, que tiene 100 partes en masa.

60 La polimerización aniónica anteriormente mencionada se realiza preferentemente en la presencia de un disolvente. No se impone ninguna limitación concreta sobre el solvente, siempre que sea inerte para el iniciador y no afecte negativamente la polimerización. Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, octano, y decano, e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno, y xileno. En cualquiera de los métodos anteriores, en general, la polimerización se realiza preferentemente de 0 a 80 °C durante
65 0,5 a 50 horas.

En la polimerización aniónica anteriormente mencionada, se puede añadir una base de Lewis orgánica de forma que aumente el contenido de enlace 1,2 o el contenido de enlace 3,4 del copolímero en bloque hidrogenado (a1) o (a2).

5 Los ejemplos de base de Lewis orgánica incluyen ésteres tales como acetato de etilo; aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), y N-metilmorfolina; compuestos azoheterocíclicos tales como piridina; amidas tales como dimetilacetamida; éteres tales como dimetil éter, éter dietílico, tetrahidrofurano (THF), y dioxano; éteres de glicol tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éster; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; y cetonas tales como acetona y metil etil cetona.

10 Tras finalizar la polimerización mediante el procedimiento anterior, un copolímero en bloque contenido de la mezcla de reacción se puede verter en un disolvente pobre para el copolímero en bloque tal como metanol, para solidificar el polímero de esta forma. Como alternativa, la mezcla de reacción y el valor se alimentan a agua caliente, para remover de esta forma el disolvente mediante coebullición (es decir, arrastre con vapor), y el sólido se seca, para retirar de esta forma un copolímero en bloque no hidrogenado.

15 Posteriormente, el copolímero en bloque así producido se hidrogena, para producir de esta forma el copolímero en bloque hidrogenado (a1) o el copolímero en bloque hidrogenado (a2).

20 En un procedimiento de hidrogenación, el copolímero en bloque no hidrogenado anteriormente producido se disuelve en un disolvente que sea inerte para la reacción y para el catalizador de hidrogenación. En un procedimiento alternativo del mismo, el copolímero en bloque no hidrogenado se utiliza sin aislamiento a partir de la mezcla de reacción y se hace reaccionar con hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación.

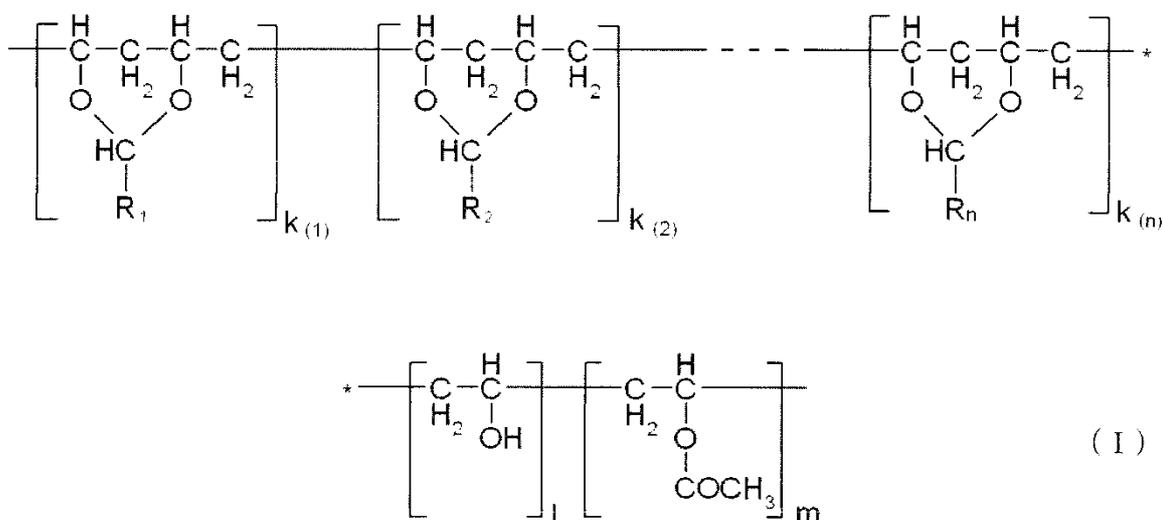
25 Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; catalizadores heterogéneos; es decir, metales como Pt, Pd, Ru, Rh, y Ni sobre portadores como carbón, alúmina, tierra de diatomeas; catalizador de Ziegler; es decir, combinación de un compuesto de metal de transición con un compuesto de alquilaluminio, un compuesto de alquil litio, etc.; y catalizadores de metaloceno.

30 En general, la hidrogenación se puede llevar a cabo a una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa y a una temperatura de reacción de 20 a 250 °C durante un tiempo de reacción de 0,1 a 100 horas. La mezcla de reacción en hidrogenación se puede verter en un mal disolvente tal como metanol, para solidificar de esta forma el polímero hidrogenado. Como alternativa, la mezcla de reacción en hidrogenación y el valor se alimentan a agua caliente, para remover de esta forma el disolvente mediante coebullición (es decir, arrastre con vapor), y el sólido se seca, para aislar de esta forma el copolímero en bloque hidrogenado (a1) o el copolímero en bloque hidrogenado (a2).

35 (Polivinil acetal (b))

El polivinil acetal (b) utilizado en la presente invención es por lo general una resina que tiene las unidades estructurales representadas por la siguiente fórmula (1).

[F.1]



40 En la fórmula (1), n es el número de aldehídos utilizados en la reacción de acetalización; R₁, R₂, a R_n, cada uno de ellos, representa un resto alquilo del aldehído usado en la acetalización o un átomo de hidrógeno; k₍₁₎, k₍₂₎, a k_(n), cada uno de ellos, representa de [unidad estructural] (relación en moles); 1 representa la proporción de la unidad de alcohol vinílico (relación en moles); y m representa la proporción de la unidad de acetato de vinilo (relación en

45

moles).

Sin embargo, $k_{(1)}+k_{(2)} + \dots +k_{(n)}+l+m$ puede ser 1, y cualquiera de $k_{(1)}$, $k_{(2)}$, ..., $k_{(n)}$, l , y m puede ser 0.

- 5 No se impone ninguna limitación particular sobre la secuencia de unidades repetidas. A diferencia de la secuencia anterior, también se puede emplear una secuencia aleatoria, una secuencia en bloque y una secuencia de tipo cinta.

(Método para producir polivinil acetal (b))

- 10 El polivinil acetal (b) se puede producir, por ejemplo, mediante reacción entre alcohol polivinílico y aldehído.

En general, el alcohol polivinílico utilizado para producir el polivinil acetal (b) tiene preferentemente una grado de polimerización promedio de 100 a 4.000, más preferentemente de 100 a 3.000, aún más preferentemente de 100 a 2.000. Cuando el grado de polimerización promedio de alcohol polivinílico es 100 o superior, la producción y manipulación del polivinil acetal (b) es sencilla, mientras que cuando el grado de polimerización del alcohol polivinílico es 4.000 o menor, se evita un aumento excesivo de la viscosidad en fundido durante el amasado en fundido, por lo que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede producir fácilmente. En la presente invención, el grado de polimerización promedio del alcohol polivinílico se puede determinar según la norma JIS K 6726. Específicamente, el procedimiento incluye la resaponificación del alcohol polivinílico, purificación, y medición de la viscosidad intrínseca en agua a 30 °C.

No se impone ninguna limitación particular sobre el método de producción del alcohol polivinílico. Por ejemplo, el alcohol polivinílico utilizado en la invención se puede producir mediante saponificación del acetato de polivinilo, o similar, con un álcali, un ácido, amoníaco, etc. El alcohol polivinílico puede estar completamente saponificado o parcialmente saponificado. El grado de saponificación del alcohol polivinílico es preferentemente del 80 % en moles o superior, más preferentemente 90 % en moles o superior, aún más preferentemente 95 % en moles o superior.

El alcohol polivinílico puede ser un copolímero de alcohol vinílico y un monómero que se puede polimerizar con alcohol vinílico. Los ejemplos del copolímero incluyen copolímero de etileno-alcohol vinílico y copolímero etileno-alcohol vinílico parcialmente saponificado. Como alternativa, también se puede emplear un alcohol polivinílico parcialmente modificado que tiene una unidad que contiene ácido carboxílico. Estas especies de alcohol polivinílico se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies.

No se impone ninguna limitación particular sobre el aldehído usado en la producción del alcohol polivinílico (b). Ejemplos del aldehído que incluye formaldehído (incluyendo paraformaldehído), acetaldehído (incluyendo para-acetaldehído), propionaldehído, n-butilaldehído, isobutilaldehído, pentanal, hexanal, heptanal, n-octanal, 2-etilhexilaldehído, ciclohexano-carbaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, m-hidroxibenzaldehído, fenilacetaldehído, y p-fenilpropionaldehído. Estos aldehídos se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies. Entre estos aldehídos, el butilaldehído se prefiere desde el punto de vista de una producción sencilla, siendo n-butilaldehído el más preferido.

Cuando el polivinil acetal (b) se produce mediante la acetalización con butilaldehído, el producto se denomina polivinil butiral (PVB).

En la presente invención, el contenido de unidades de butiral del polivinil acetal (b), con respecto a todas las unidades de acetal (véase la siguiente ecuación), es preferentemente 0,9 o superior, más preferentemente 0,95 o superior. Es decir, en la estructura del polivinil acetal (b) representada por la fórmula (I), cuando solamente R_1 es C_3H_7 (resto de butilaldehído), el polivinil acetal (b) preferentemente cumple la condición: $0,9 \leq k_{(1)} / (k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)})$.

El porcentaje de acetalización del polivinil acetal (b) empleado en la presente invención es preferentemente de 55 a 88 % en moles. Cuando su porcentaje de acetalización es 55 % en moles o superior, el polivinil acetal (b) se puede producir a bajo coste con una elevada disponibilidad y tiene una excelente procesabilidad en fundido, mientras que cuando el porcentaje de acetalización es 88 % en moles o inferior, el polivinil acetal (b) se puede producir de forma notablemente sencilla. En este caso, la acetalización se puede completar durante un periodo de tiempo corto, lo que es económicamente ventajoso. El porcentaje de acetalización del polivinil acetal (b) es más preferentemente de 60 a 88 % en moles, aún más preferentemente de 70 a 87 % en moles, especialmente preferentemente de 75 a 85 % en moles. Como el porcentaje de acetalización del polivinil acetal (b) es bajo, el contenido de grupo hidroxilo del polivinil acetal (b) aumenta, lo que es ventajoso para su adhesión a vidrio. Si se controla que el porcentaje de acetalización esté comprendido en el intervalo anteriormente mencionado, el polivinil acetal (b) tiene mayor afinidad y compatibilidad con el copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el copolímero en bloque hidrogenado (a2), por lo que la composición de polímero termoplástico tiene propiedades mecánicas mejoradas y muestra una resistencia de adhesión mayor a la resina polar, resina que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal.

65

El porcentaje de acetalización (% en moles) del polivinil acetal (b) se define mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de acetalización (\% en moles)} = \frac{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2}{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m} \times 100$$

5

(en la que n, k₍₁₎, k₍₂₎, ..., k_(n), l, y m tienen los mismos significados que se han definido anteriormente).

El porcentaje de acetalización del polivinil acetal (b) se puede determinar de acuerdo con el método descrito en la norma JIS K 6728 (1977). Específicamente, el contenido de unidades de alcohol vinílico en masa (l₀) y el contenido de unidades de acetato de vinilo en masa (m₀) se determinan mediante valoración, y el contenido de unidades de vinilo en masa (k₀) se calcula mediante $k_0 = 1 - l_0 - m_0$. Después, se calculan el contenido de unidades de alcohol vinílico en moles l ($l = (l_0/44,1)/(l_0/44,1 + m_0/86,1 + 2k_0/P_m(\text{acetal}))$) y el contenido de unidades de acetato de vinilo en moles m ($m = (m_0/86,1)/(l_0/44,1 + m_0/86,1 + k_0/P_m(\text{acetal}))$), y el contenido de unidades de vinil acetal en moles (k = k₍₁₎ + k₍₂₎ + ... + k_{(n)) se calcula mediante $k = 1 - l - m$. El P_m (acetal) es un peso molecular de una sola unidad de vinil acetal. Por ejemplo, en el caso de polivinil butiral, P_m (acetal) es igual a P_m (butiral), que es 142,2. Después, el porcentaje de acetalización (% en moles) se puede calcular mediante la ecuación: $\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 / \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m \times 100$.}

El porcentaje de acetalización del polivinil acetal (b) se puede calcular mediante RMN ¹H o RMN ¹³C mediante el uso de una muestra del polivinil acetal (b) disuelto en un disolvente de deutración adecuado tal como dimetil sulfóxido deuterado.

El polivinil acetal (b) tiene preferentemente un contenido de unidades de alcohol vinílico de 17 a 45 % en moles (0,17 ≤ l ≤ 0,45) y un contenido de unidades de acetato de vinilo de 0 a 5 % en moles (0 ≤ m ≤ 0,05), más preferentemente de 0 a 3 % en moles (0 ≤ m ≤ 0,03).

La reacción entre el alcohol polivinílico y un aldehído (acetalización) se puede realizar mediante un método conocido. Un modo de la reacción de acetalización es un método de medio acuoso, en el que una solución acuosa de alcohol polivinílico y un aldehído experimentan acetalización en la presencia de un catalizador ácido, para precipitar de esta forma partículas del polivinil acetal (b). Otro modo de la reacción de acetalización es un método de disolvente, en el que el alcohol polivinílico se dispersa en un disolvente orgánico, la dispersión se acetaliza con un aldehído en la presencia de un catalizador ácido, y la mezcla de reacción obtenida de esta forma se mezcla con un disolvente pobre para el polivinil acetal (b) tal como agua, para precipitar de esta forma partículas del polivinil acetal (b).

No se impone ninguna limitación concreta sobre el catalizador ácido. Los ejemplos del catalizador ácido incluyen ácidos orgánicos tales como el ácido acético y el ácido p-toluenosulfónico; ácidos inorgánicos, tales como el ácido nítrico, ácido sulfúrico, y ácido clorhídrico; un gas que muestra acidez cuando se disuelve en agua como el dióxido de carbono; resina de intercambio catiónico, y catalizadores de ácido sólido tales como óxidos metálicos.

En general, la suspensión formada con el método del medio acuoso anteriormente mencionado o el método del disolvente supone una suspensión ácida debido al catalizador ácido. Un método para eliminar el catalizador ácido incluye lavar la suspensión repetidas veces con agua, para ajustar el pH de esta forma preferentemente de 5 a 9, más preferentemente de 6 a 9, aún más preferentemente de 6 a 8. Otro método para eliminar el catalizador ácido incluye añadir un agente de neutralización a la suspensión, para ajustar el pH de esta forma preferentemente de 5 a 9, más preferentemente de 6 a 9, aún más preferentemente de 6 a 8. Otro método adicional para eliminar el catalizador ácido incluye añadir un óxido de alquileo a la suspensión.

Los ejemplos del compuesto para ajustar el pH incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; acetatos de metal alcalino, tales como acetato de sodio; carbonatos de metal alcalino tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; hidrogenocarbonatos de metal alcalino, tales como hidrogenocarbonato de sodio; amoníaco; y solución acuosa de amoníaco. Los ejemplos de óxido de alquileo incluyen óxido de etileno; óxido de propileno; y éteres de glicidilo tales como etilenglicol diglicidil éter.

Posteriormente, se eliminan la sal formada por neutralización, residuo de la reacción del aldehído, etc.

No se impone ninguna limitación concreta sobre el método de eliminación, y generalmente se emplean métodos personalizados como el lavado repetido y la deshidratación. El agua que contiene polivinil acetal (b) del que se han eliminado los residuos, etc. se seca según necesidad, y se convierte en polvo, gránulos, o aglomerados, si es necesario. Preferentemente, el polivinil acetal (b) empleado en la presente invención se desgasifica en condiciones de presión reducida durante la conversión a polvo, gránulos, o aglomerados, por lo que se reduce la cantidad de residuos de reacción del aldehído y agua.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención incluye un polivinil acetal (b) en una cantidad de 0,1 a 100 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a). Cuando el contenido de polivinil acetal (b) es menor de 0,1 partes en masa, es difícil conseguir una adhesión suficiente a la resina polar, resina que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal. El contenido de polivinil acetal (b), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 1 parte en masa o superior, más preferentemente de 5 partes en masa o superior, aún más preferentemente de 10 partes en masa o superior, especialmente preferentemente de 15 partes en masa o superior. Por el contrario, cuando el polivinil acetal (b) supera las 100 partes en masa, la composición de polímero termoplástico se vuelve dura, no pudiendo conseguir, posiblemente, excelente flexibilidad y propiedades mecánicas. El contenido de polivinil acetal (b), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 70 partes en masa o inferior, más preferentemente de 50 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 40 partes en masa o inferior. Por consiguiente, el contenido de polivinil acetal (b), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 5 a 100 partes en masa, más preferentemente de 5 a 70 partes en masa, aún más preferentemente de 10 a 70 partes en masa, todavía más preferentemente de 10 a 50 partes en masa, además más preferentemente de 15 a 40 partes en masa.

(Elastómero termoplástico (c))

El elastómero termoplástico (c) está formado por al menos un polímero en bloque polimérico que tiene unidades de compuesto vinil aromático (A3), al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B3), y al menos un polímero en bloque que tiene un grupo funcional polar (C). El elastómero termoplástico (c) tiene preferentemente un contenido de polímero en bloque (A3) de 5 a 50 % en masa, más preferentemente de 10 a 40 % en masa, aún más preferentemente de 15 a 35 % en masa, especialmente preferentemente de 20 a 35 % en masa.

En la presente invención, el contenido de polímero en bloque (A3) del elastómero termoplástico (c) se determinó mediante espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN ¹H).

Los ejemplos de los compuestos de vinilo aromático que conforman el polímero en bloque anteriormente mencionado (A3) y el elastómero termoplástico (c) incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, y 2-vinil-naftaleno. De estos, el estireno, α -metilestireno, y 4-metilestireno son los preferidos. El polímero en bloque (A3) se puede formar de una unidad estructural derivada de un único elemento, o de dos o más elementos, de los compuestos de vinilo aromático.

El polímero en bloque (A3) puede incluir además otra unidad monomérica polimerizable, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos de monómero polimerizable incluyen compuestos de dieno conjugado tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. El polímero en bloque (A3) tiene preferentemente un contenido de unidades de compuesto vinilo aromático del 70 % en moles o superior, más preferentemente 80 % en moles o superior, aún más preferentemente 90 % en moles o superior, todavía más preferentemente 95 % en moles o superior. De forma particularmente preferible, el contenido de unidades de compuesto vinilo aromático es sustancialmente del 100 % en moles.

Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado que constituye el polímero en bloque hidrogenado y que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado (B3) del elastómero termoplástico (c) incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. El polímero en bloque (B3) se puede formar de una unidad estructural derivada de un único elemento, o de dos o más elementos, de los compuestos de dieno conjugados. Entre estos compuestos de dieno conjugados que constituyen el polímero en bloque (B3), isopreno y/o butadieno son los preferidos.

En el caso en que el polímero en bloque (B3) se forma o forman de dos o más compuestos de dieno conjugado; por ejemplo, butadieno e isopreno, no se impone ninguna limitación particular sobre las proporciones de la composición y el modo de polimerización (por ejemplo, en bloque o aleatorio). Cuando el polímero en bloque (B3) se forma de butadieno e isopreno, la relación en moles de butadieno a isopreno no está especialmente limitada. Desde el punto de vista del balance entre propiedades mecánicas y flexibilidad, la relación de butadieno/isopreno es preferentemente de 10/90 a 90/10, más preferentemente de 30/70 a 70/30, aún más preferentemente de 40/60 a 60/40, especialmente preferentemente de 40/60 a 50/50.

No se impone ninguna limitación particular al modo de unión del compuesto de dieno conjugado que constituye el polímero en bloque hidrogenado y que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado (B3) del elastómero termoplástico (c). En el caso del butadieno, se puede seleccionar el enlace 1,2 y/o el enlace 1,4. En el caso del isopreno, se puede seleccionar uno o más modos entre el enlace 1,2, enlace 3,4 y enlace 1,4. Cuando el polímero en bloque (B3) está formado predominantemente por butadieno, isopreno, o isopreno y butadieno, la suma del contenido de enlace 1,2 y el contenido de enlace 3,4 del polímero en bloque (B3) es preferentemente de 1 a 95 % en

moles, más preferentemente de 1 a 70 % en moles, aún más preferentemente de 1 a 45 % en moles.

El polímero en bloque (B3) puede incluir además otro monómero polimerizable, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos de monómero polimerizable incluyen estireno, α -metil-estireno, y 4-metilestireno. El polímero en bloque (B3) tiene preferentemente un contenido de unidades de compuesto de dieno conjugado del 70 % en moles o superior, más preferentemente 80 % en moles o superior, aún más preferentemente 90 % en moles o superior, todavía más preferentemente 95 % en moles o superior. De forma particularmente preferible, el contenido de unidades de compuesto de dieno conjugado es sustancialmente del 100 % en moles.

El polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado (B3) del elastómero termoplástico (c) se encuentra en estado hidrogenado. El porcentaje de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono originados en las unidades de compuesto de dieno conjugado presentes en el polímero en bloque (B3) es preferentemente 80 % o superior, más preferentemente 90 % o superior.

El modo de unión entre el polímero en bloque (A3) y el polímero en bloque (B3) del elastómero termoplástico (c) puede ser cualquiera entre lineal, ramificado, radial, y combinaciones de dos o más de dichos modos. Entre ellos, el modo de unión lineal es el preferido. Los ejemplos específicos incluyen copolímeros en dibloque; es decir, tipo "A-B", copolímeros en tribloque; es decir, tipo "A-B-A" y tipo "B-A-B", copolímeros en tetrabloque; es decir, tipo "A-B-A-B", copolímeros en pentabloque; es decir, tipo "B-A-B-A-B" y tipo "A-B-A-B-A", Los copolímeros de tipo "(A-B)_nX" (en los que X representa un resto de agente de acoplamiento, y n es un número entero de 2 o más), y sus mezclas, en la que el polímero en bloque (A3) está representado por "A," y el polímero en bloque (B3) está representado por "B". De estos, los copolímeros en tribloque son los preferidos, siendo el más preferido un copolímero en tribloque "A-B-A".

El polímero en bloque (C) es un bloque de polímero que tiene un grupo funcional polar. Los ejemplos del polímero en bloque (C) incluyen bloques de polímero de condensación tal como un bloque de poliéster, bloque de poliamida, bloque de poliuretano, bloque de policarbonato, bloque de poliurea, y bloque de poliacetato; los bloques de polímero de vinilo como el alcohol polivinílico, polivinil acetato, copolímero de alcohol etilvinílico, acetato de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de propileno-alcohol vinílico, polihidroxiestireno, poliestireno sulfonado, y polivinilpiridina; bloques de polímero acrílico y copolímeros de dos o más monómeros acrílicos tales como poli(met)acrilato de metilo, poli(met)acrilato de etilo, poli(met)acrilato de propilo, poli(met)acrilato de poliisopropilo, poli(met)acrilato de n-butilo, poli(met)acrilato de sec-butilo, poli(met)acrilato de terc-butilo, poli(met)acrilato de pentilo, poli(met)acrilato de hexilo, poli(met)acrilato de octilo, poli(met)acrilato de 2-etilhexilo, poli(met)acrilato de docecilo, poli(met)acrilato de miristilo, poli(met)acrilato de palmitilo, poli(met)acrilato de estearilo, poli(met)acrilato de behenilo, poli(met)acrilato de ciclohexilo, poli(met)acrilato de fenilo, poli(met)acrilato de hidroximetilo, poli(met)acrilato de polihidroxietilo, poli(met)acrilato de hidroxietoxietilo, y ácido poli(met)acrílico; bloques de polímero acrílico basados en copolímeros de etileno producidos mediante copolimerización de los monómeros que constituyen los polímeros acrílicos con un monómero etilénico; y adición de bloques de polímero con polimerización tales como policetona y poli(óxido de etileno).

De estos, el polímero en bloque (C) es preferentemente un bloque de poliuretano, desde los puntos de vista de compatibilidad del polivinil acetato (b) y el resto de factores.

(Método para producir el elastómero termoplástico (c))

No se impone ninguna limitación particular sobre el método de producción del elastómero termoplástico (c). En una realización preferida, un elastómero de poliuretano termoplástico que constituye un bloque de poliuretano como polímero en bloque (C) y un copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados que contiene al menos un grupo hidroxilo) en un extremo del mismo se amasan en condiciones de fundido. Una elastómero termoplástico (c) de interés se puede aislar a partir del producto de reacción mediante una técnica conocida.

El elastómero de polímero termoplástico y el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados se puede amasar en fundido mediante una amasadora en fundido conocida tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de dos husillos, una amasadora, o un mezclador Bunbury. Las condiciones de amasado en fundido se pueden modificar de acuerdo con los tipos de elastómero de poliuretano termoplástico y el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados empleado, el tipo de amasadora, etc. Preferentemente, el amasado en fundido se lleva a cabo de aproximadamente 180 a aproximadamente 250 °C durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 minutos.

Como la composición de polímero termoplástico producida puede estar provista de excelentes propiedades mecánicas y de adhesión, el elastómero termoplástico (c) tiene preferentemente una viscosidad en fundido de 1 a 30 kPa·s, más preferentemente de 3 a 20 kPa·s. Asimismo, como la composición de polímero termoplástico producida puede mostrar una excelente moldeabilidad y resistencia a la coloración, el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados que constituye el elastómero termoplástico (c) tiene preferentemente un

peso molecular promedio en peso de 30.000 a 300.000, más preferentemente de 50.000 a 250.000.

Como alternativa, el elastómero termoplástico (c) anteriormente mencionado también se puede producir mediante la adición del copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados al sistema de reacción antes o durante la reacción para producir el elastómero de poliuretano termoplástico, permitiendo que reaccione la mezcla, y aislando el producto diana a través de un método conocido.

En otras palabras, un poliuretano termoplástico sin reaccionar presente en el elastómero termoplástico (c) producido se puede eliminar sometiendo la mezcla de reacción formada a la extracción con dimetilformamida o similar. Posteriormente, el copolímero en bloque hidrogenado (x) de extremos modificados sin reaccionar se puede eliminar mediante extracción de la mezcla de reacción con ciclohexano o similares, de forma que se pueda aislar el elastómero termoplástico (c) como producto diana. De manera notable, el elastómero termoplástico (c) anteriormente mencionado puede contener elastómero de poliuretano termoplástico sin reaccionar y copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados sin reaccionar, implicados en la producción anterior.

El elastómero de polímero termoplástico anteriormente mencionado se puede producir haciendo reaccionar un diol polimérico, un diisocianato orgánico, y un extensor de cadena por amasamiento de los mismos en una amasadora.

Los ejemplos de diol polimérico incluyen poliéter de poliol y poliéster de poliol.

Los ejemplos de poliéter de poliol incluyen poliéteres de diol producidos mediante polimerización con apertura de anillo de un éter cíclico (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, o metiltetrahidrofurano), y poliéteres de poliol producidos mediante policondensación de un glicol (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, o 1,10-decanodiol).

Los ejemplos de poliéster de poliol incluyen los poliésteres de poliol producidos a partir de un ácido policarboxílico, un poliol, y componentes opcionales a través de un proceso de policondensación basado en la esterificación o transesterificación. No se impone ninguna limitación concreta sobre el poliol, y se puede utilizar cualquier poliol empleado de forma general en la producción de poliéster. Los ejemplos del poliol incluyen dioles alifáticos C2 a C15 tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 2,7-dimetil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,9-nonanodiol, y 2,8-dimetil-1,9-nonanodiol; dioles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, y ciclooctanodimetanol; dioles que tienen dos grupos hidroxilo en su molécula tal como alcoholes aromáticos divalentes; por ejemplo, 1,4-bis(p-hidroxietoxi)benceno; y polioles que tienen tres o más grupos hidroxilo en su molécula tal como trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, y diglicerina. Asimismo, no se impone ninguna limitación concreta sobre el ácido policarboxílico, y se puede utilizar cualquier ácido policarboxílico empleado de forma general en la producción de poliéster. Los ejemplos del ácido policarboxílico incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos C4 a C12 tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido metilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, y ácido trimetiladípico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido dimérico y ácido dimérico hidrogenado; ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, y ácido naftalenodicarboxílico; y ácidos policarboxílicos que tengan tres o más funciones tales como ácido trimelítico y piromelítico.

Los ejemplos del diisocianato orgánico incluyen diisocianatos alifáticos tales como tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato (HDI), trimetilhexametilen diisocianato (TMDI), y lisina diisocianato (LOI); diisocianatos alicíclicos tales como ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de isoforona (IPOI), xilileno diisocianato hidrogenado, y bis(isocianatofenil)metano hidrogenado; y diisocianatos aromáticos tales como fenileno diisocianato, tolileno diisocianato (TOI), xilileno diisocianato (XOI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXOI), naftaleno diisocianato (NOI), bis(isocianatofenil)metano (MOI), toluidina diisocianato (TOOI), y 1,3-bis(isocianatofenil)propano.

El extensor de cadena se puede seleccionar entre los extensores de cadena generalmente utilizados en la producción de poliuretano termoplástico, y un compuesto de bajo peso molecular que tenga dos o más átomos de hidrógeno activos que pueden reaccionar con un grupo isocianato de su molécula y un peso molecular de 300 o inferior. Los ejemplos del compuesto de bajo peso molecular incluyen dioles alifáticos o alicíclicos tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(p-hidroxietoxi)benceno, 1,4-ciclohexanodiol, bis(β-hidroxietil)tereftalato, y xililenglicol; diamina tales como etilendiamina, propilendiamina, xililendiamina, isoforonadiamina, piperazina o uno de sus derivados, fenilendiamina, tolilendiamina, y xililendiamina; y aminoalcoholes tales como alcohol aminoetílico y alcohol aminopropílico.

El copolímero en bloque hidrogenado (x) de extremos modificados anteriormente mencionado se puede producir mediante cualquier método conocido. En un método ilustrativo, se forma una cadena molecular de un copolímero en bloque mediante polimerización iónica tal como polimerización aniónica o polimerización catiónica, polimerización en un solo sitio, polimerización de radicales vivos, o similares, y un grupo hidroxilo se añade a un extremo de la cadena molecular, seguido por hidrogenación mediante una técnica conocida.

En el caso de la polimerización aniónica, un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado se polimerizan sucesivamente en un disolvente orgánico inerte tal como n-hexano o ciclohexano en presencia de un iniciador de la polimerización tal como un compuesto de alquil litio. Cuando se consigue una estructura molecular y un peso molecular de interés, se añade un compuesto de oxirano tal como óxido de etileno, óxido de propileno, u
5 óxido de estireno, o un compuesto de lactona tal como ϵ -caprolactona, p-propiolactona, o dimetilpropiolactona (pivalolactona). Posteriormente, se añade un compuesto de hidrógeno activo tal como un alcohol, un ácido carboxílico, o agua para finalizar la polimerización, mediante la cual se puede producir un copolímero en bloque que
10 tiene un grupo hidroxilo en un extremo. El número de grupos hidroxilo incluidos en una molécula del copolímero en bloque se evalúa mediante un valor promedio del grupo hidroxilo. El valor del grupo hidroxilo promedio es preferentemente 0,5 o superior, más preferentemente 0,7 o superior.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "valor promedio del grupo hidroxilo" se refiere a un cociente entre la cantidad, por moles, de grupos hidroxilo finales y la de extremos del iniciador, en la que la cantidad, por moles, de grupos hidroxilo finales se calcula a partir del valor integrado de los átomos de hidrógeno unidos al átomo
15 de carbono adyacente al grupo hidroxilo del extremo, y la cantidad, por mol, de extremos del iniciador se calcula a partir del valor integrado de los átomos de hidrógeno que se originan en el extremo del iniciador, obteniéndose estos valores integrados por mediciones RMN ^1H del copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados.

Posteriormente, el copolímero en bloque así producido que tiene un grupo hidroxilo en un extremo se hidrogena para producir de esta forma el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados. Durante la hidrogenación, el copolímero en bloque anteriormente producido que tiene un grupo hidroxilo en un extremo se disuelve en un disolvente que sea inerte para la reacción y para el catalizador de hidrogenación. En un procedimiento alternativo del mismo, el copolímero en bloque anteriormente producido que tiene un grupo hidroxilo
20 en su extremo se utiliza sin aislamiento a partir de la mezcla de reacción y se hace reaccionar con hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación. En general, la hidrogenación se puede llevar a cabo a una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa y a una temperatura de reacción de 20 a 250 °C durante de 0,1 a 100 horas. La mezcla de reacción en hidrogenación obtenida mediante hidrogenación se puede verter en un mal disolvente tal como metanol, para solidificar de esta forma el polímero hidrogenado. Como alternativa, la mezcla de reacción en hidrogenación y el valor se alimentan a agua caliente, para remover de esta forma el disolvente mediante
25 coebullición (es decir, arrastre con vapor), y el sólido se seca, para aislar de esta forma el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados. De manera notable, en algunos casos, el copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados puede incluir un copolímero en bloque hidrogenado que no tiene un grupo funcional en el extremo que está implicado en la producción anterior. En esos casos, el copolímero en bloque (x) se puede emplear como materia prima del elastómero termoplástico (c). El copolímero en bloque hidrogenado que no tiene grupo funcional en el extremo no se utiliza directamente para producir el elastómero termoplástico (c), y como se ha mencionado anteriormente, se elimina al aislar el elastómero termoplástico (c).

La composición de polímero termoplástico de la presente invención incluye un elastómero termoplástico (c) en una cantidad de 0,1 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque
40 hidrogenado (a). Cuando el contenido de elastómero termoplástico (c) es menor de 0,1 partes en masa, la composición de polímero termoplástico producida tiende a proporcionar una adhesión insuficiente. Aunque el motivo de esto aún no se ha elucidado en su totalidad, una posible razón sería la siguiente. Es decir, el copolímero en bloque hidrogenado (a1) y el copolímero en bloque hidrogenado (a2) en la mezcla del copolímero en bloque hidrogenado (a) tienen poca compatibilidad con el polivinil acetal (b). De esta manera, cuando el contenido de elastómero termoplástico (c) es excesivamente bajo, el artículo producido a partir de la composición de polímero termoplástico tiene una capa de piel indeseable alrededor de su superficie, o tiene lugar una deslaminación problemática del artículo. Por tanto, el contenido de elastómero termoplástico (c), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 0,5 partes en masa o superior, más preferentemente de 1 parte en masa o superior. Por el contrario, cuando el contenido de elastómero termoplástico (c) supera las 20 partes en masa, las propiedades mecánicas, resistencia a la coloración, y moldeabilidad son malas. De esta manera, el contenido de elastómero termoplástico (c), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 17 partes en masa o inferior, más preferentemente de 15 partes en masa o inferior. Por consiguiente, el contenido de elastómero termoplástico (c), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 0,5 a 20 partes en
55 masa, más preferentemente de 1 a 20 partes en masa, aún más preferentemente, 1 a 17 partes en masa, especialmente preferentemente de 1 a 15 partes en masa.

(Plastificante (d))

La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir además un plastificante (d), para proporcionar a la composición moldeabilidad y flexibilidad y con otros fines. Cuando la composición de polímero termoplástico incluye el plastificante (d), el contenido de plastificante (d), con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 0,1 a 300 partes en masa, más preferentemente de 5 a 200 partes en masa, aún más preferentemente de 50 a 150 partes en masa.

No se impone ninguna limitación concreta sobre el plastificante (d), y se pueden utilizar los plastificantes habitualmente empleados en cauchos y plásticos. Los ejemplos del plastificante (d) incluyen aceites de procesamiento tales como aceite de parafina de procesamiento, aceite de nafteno de procesamiento, y aceites aromáticos de procesamiento; derivados de ácido ftálico tales como ftalato de dioctilo y ftalato de dibutilo; y otros plastificantes tales como parafina, aceite mineral, oligómero de etileno- α -olefina, cera de parafina, parafina líquida, polibuteno, polibutadieno de bajo peso molecular, y poliisopreno de bajo peso molecular. De estos, se prefiere el aceite de procesamiento, siendo el más preferido el aceite de parafina de procesamiento.

Asimismo, también se pueden emplear de forma general con el polivinil acetal los plastificantes utilizados de manera habitual. Los ejemplos de dichos plastificantes incluyen plastificantes de éster de ácido orgánico tal como un éster de ácido orgánico monobásico y un éster de ácido orgánico polibásico; y plastificantes de ácido fosfórico tales como plastificante de ácido organofosfórico y un plastificante de ácido organofosforoso. Los ejemplos de plastificante de éster de ácido orgánico monobásico incluyen ésteres basados en glicol producidos mediante reacción entre un glicol tal como trietilenglicol, tetraetilenglicol, o tripropilenglicol y un ácido orgánico monobásico tal como ácido butírico, ácido isobutírico, ácido caproico, ácido 2-etilbutírico, ácido heptílico, ácido n-octílico, ácido 2-etilhexílico, ácido pelargónico (ácido n-nonílico), o ácido decílico, y los ejemplos típicos de los mismos incluyen dicaproato de trietilenglicol, di-2-etilbutirato de trietilenglicol, di-n-octilato de trietilenglicol, y di-2-etilhexilato de trietilenglicol. Los ejemplos de plastificante de éster de ácido orgánico polibásico incluyen ésteres producidos a partir de un ácido orgánico polibásico tal como ácido adípico, ácido sebácico, o ácido azelaico y un alcohol lineal o ramificado, y los ejemplos típicos de los mismos incluyen sebacato de dibutilo, dioctilazelato, y adipato de dibutilcarbitol. Los ejemplos de plastificante de ácido organofosfórico incluyen fosfato de tributoxietilo, fenilfosfato de isodecilo, y fosfato de triisopropilo. Estos plastificantes (d) se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies.

(Otros componentes)

Siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente, la composición de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir además, según necesidades, un polímero termoplástico tal como un polímero de olefina, un polímero de estireno, una resina de éter de polifenileno, y un polietilenglicol. Especialmente cuando la composición incluye un polímero de olefina, la procesabilidad y las propiedades mecánicas se pueden potenciar adicionalmente. Los ejemplos del polímero de olefina incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno, y copolímeros en bloque y copolímeros aleatorios tales como propileno- α olefina; por ejemplo, etileno o 1-buteno, copolímeros. Estos polímeros de olefina se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies.

Cuando la composición de polímero termoplástico incluye cualquiera de los polímeros termoplásticos, el contenido de polímero termoplástico, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 50 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 30 partes en masa o inferior.

Si es necesario, la composición de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir además una carga inorgánica. La carga inorgánica es un material útil para mejorar las propiedades físicas que incluyen resistencia térmica y resistencia climática de la composición de polímero termoplástico de la presente invención, ajustar la dureza, y servir como extensor de cadena de bajo coste. No se impone ninguna limitación concreta sobre la carga inorgánica, y los ejemplos incluyen carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, globo de vidrio, y fibra de vidrio. Estas cargas inorgánicas se pueden utilizar en solitario o en combinación de dos o más especies. Cuando la composición de polímero termoplástico incluye una carga inorgánica, el contenido de carga inorgánica preferentemente está comprendido en un intervalo en el que no se vea afectada negativamente la flexibilidad de la composición de polímero termoplástico. En general, el contenido de carga inorgánica, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 70 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 50 partes en masa o inferior.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir además un adherente, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos del adherente incluyen resina basada en rosina, resina terpenofenólica, resina terpénica, resina terpénica modificada con hidrocarburo aromático, resina de petróleo alifática, resina de petróleo alicíclica, resina de petróleo aromática, resina cumarona-indeno, resina fenólica, y resina de xileno. En el caso en que la composición de polímero termoplástico contenga un adherente, el contenido de adherente preferentemente está comprendido en un intervalo en el que no se vean afectadas negativamente las propiedades mecánicas de la composición de polímero termoplástico. En general, el contenido de adherente, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 70 partes en masa o inferior.

Si es necesario, la composición de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir además aditivos, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados negativamente de forma considerable. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen un antioxidante, un lubricante, un fotoestabilizante, un auxiliar de procesamiento, un colorante tal como un pigmento o un tinte, un retardante del avance de la llama, un agente antiestático, un agente de matización, aceite de silicona, un agente antibloqueante, un absorbente de UV, un agente de liberación del molde, un agente espumante, un agente bactericida, un agente antifúngico, y un perfume. Estos aditivos se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies. Los ejemplos del antioxidante incluyen un antioxidante de fenol impedido, un antioxidante que contenga fósforo, un antioxidante de lactona, y un antioxidante de hidroxilo. De estos, se prefiere un antioxidante de fenol impedido. Cuando la composición de polímero termoplástico incluye un antioxidante, el contenido de oxidante, con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a), es preferentemente de 0,1 a 5 partes en masa, desde el punto de vista de la resistencia a la coloración de la composición de polímero termoplástico.

No se impone ninguna limitación particular sobre el método de producción de la composición de polímero termoplástico de la presente invención, y se puede utilizar cualquier método siempre que los componentes de la composición de polímero termoplástico de la presente invención se pueden mezclar de forma uniforme. En general, se utiliza el amasado en fundido. El amasado en fundido se puede llevar a cabo mediante una amasadora en fundido tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de dos husillos, una amasadora, un mezclador discontinuo, un laminador, o un mezclador Bunbury. En general, los componentes se pueden amasar en fundido de 170 a 270 °C, para producir de esta forma la composición de polímero termoplástico de la presente invención.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención así producida tiene una dureza Shore A de 93 o inferior, más preferentemente 85 o inferior, aún más preferentemente 75 o inferior. Cuando la dureza Shore A es 93 o inferior, se puede conseguir fácilmente excelente flexibilidad, elasticidad, y propiedades mecánicas, y la composición de polímero termoplástico puede proporcionar una adhesión excelente a la resina polar, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal se puede utilizar de forma adecuada. La dureza Shore A de la composición de polímero termoplástico se refiere a la dureza de una hoja que tiene un espesor de 6 mm fabricada mediante laminación de hojas de la composición de polímero termoplástico de la presente invención cuya dureza se mide mediante un durómetro de tipo A descrito en la norma JIS K 6253.

Puesto que la composición de polímero termoplástico de la presente invención tiene excelente moldeabilidad, se puede producir varios artículos, hojas y películas a partir de la misma. En este caso, el método de moldeo puede ser un método generalmente utilizado con las composiciones de polímero termoplástico. Los ejemplos del método de moldeo utilizable incluye el moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo con prensa, moldeo por soplado, moldeo por calandrado, y colada. También se pueden utilizar los métodos de moldeo generalmente utilizados para conformar películas y hojas tales como el método de la matriz en T, método de calandrado, método de soplado y método en cinta.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención tiene excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración, y proporciona una adhesión excelente a resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal. Por tanto, una realización preferida del artículo producido a partir de la composición de polímero termoplástico de la presente invención es un artículo en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a (a) resina polar, (b) resina que contiene una carga inorgánica, (c) material cerámico, (d) vidrio, o (e) metal.

La resina polar (a) es, por ejemplo, al menos una resina polar seleccionada entre el grupo que consiste en resina de poliamida, resina de poliéster, resina de policarbonato, resina de polivinil acetal, resina de polisulfuro de fenileno, resina de (met)acrilonitrilo-butadieno-estireno, resina de (met)acrilonitrilo-estireno, resina de éster de ácido (met)acrílico-butadieno-estireno, resina de éster de ácido (met)acrílico-estireno, resina epoxídica, resina fenólica, resina de ftalato de dialilo, resina de poliimida, resina de melamina, resina de alcohol polivinílico, resina de etileno-alcohol polivinílico, resina de etileno-éster de ácido (met)acrílico, resina de acetato de polivinilo, resina de poli(met)acrilato, resina ionomérica, resina de poliuretano, resina de poliurea, resina de poliacetato, resina de polisulfona, resina de poliétersulfona, resina de polifeniléneter, resina de poliarilato, y resina de poliéter éter cetona.

Los ejemplos de la resina utilizada en la resina que incluye una carga inorgánica (b) incluyen resina de poliamida, resina de poliéster, resina de policarbonato, resina de polisulfuro de fenileno, resina de (met)acrilonitrilo-butadieno-estireno, resina de (met)acrilonitrilo-estireno, resina de éster de ácido (met)acrílico-butadieno-estireno, resina de éster de ácido (met)acrílico-estireno, resina de butadieno-estireno, resina epoxídica, resina fenólica, resina de ftalato de dialilo, resina de poliimida, resina de melamina, resina de poliacetato, resina de polisulfona, resina de poliétersulfona, resina de poliéterimida, resina de polifeniléneter, resina de poliarilato, resina de poliéter éter cetona, resina de poliestireno, resina de poliestireno sindiotáctica, y resina de poliolefina. Estas resinas se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más especies. Los ejemplos de carga inorgánica incluyen carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, fibra de vidrio, y globo de vidrio. De estos, se prefiere especialmente la fibra de vidrio. Estas cargas inorgánicas se pueden utilizar en solitario o en combinación de dos o más especies.

El contenido de carga inorgánica está preferentemente comprendido en un intervalo en el que la procesabilidad y la resistencia mecánica de la resina que contiene la carga o cargas inorgánicas no se vean afectada negativamente. En general, el contenido de carga inorgánica, con respecto a 100 partes en masa de la resina, es preferentemente de 0,1 a 100 partes en masa, más preferentemente de 1 a 50 partes en masa, aún más preferentemente de 3 a 40 partes en masa.

No se impone ninguna limitación concreta sobre el método de producción de un artículo formado de la composición de polímero termoplástico de la presente invención y la resina anteriormente mencionada que contiene una resina polar o una carga inorgánica (preferentemente, fibra de vidrio). Los dos componentes se pueden fundir simultáneamente y coextrudirse o coinyectarse. Como alternativa, una solución o fundido de un componente se puede aplicar sobre el artículo del otro componente. Pero alternativamente, los dos componentes pueden estar doblemente moldeados o moldeados por inserción.

El material cerámico (c) es un material inorgánico no metálico tal como un óxido metálico, un carburo metálico, o un nitruro metálico. Los ejemplos incluyen vidrio, cemento, alúmina, circonia, material cerámico de óxido de cinc, titanato de bario, titanato circonato de plomo, carburo de silicio, nitruro de silicio, y ferrita.

Los ejemplos del metal (e) incluyen hierro, cobre, aluminio, magnesio, níquel, cromo, cinc, y las aleaciones producidas a partir de los anteriores. La superficie del artículo puede estar revestida a través de chapado con cobre, níquel, cromo, estaño, cinc, platino, oro, plata, o similares.

No se impone ninguna limitación particular sobre el método para producir el artículo en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere al material cerámico, vidrio, o metal, y se puede utilizar cualquier método, siempre que el método produzca un artículo adherido a través de unión en fundido. Los ejemplos del método de moldeo que se puede emplear incluyen el moldeo por inyección, comprensión con inyección, extrusión, moldeo con prensa, y colada de sal fundida. En un procedimiento de producción a través del moldeo por inyección, placas de vidrio que tienen formas y dimensiones predeterminadas se colocan en un molde metálico, y la composición de polímero termoplástico de la presente invención se inyecta en el molde metálico, para producir de esta forma un artículo adherido. En un procedimiento de producción del artículo adherido mediante extrusión, la composición de polímero termoplástico en estado fundido se extrude directamente a través de una matriz de una forma predeterminada unida a la extrusora contra la superficie principal o la superficie final de las placas de vidrio que tienen formas y dimensiones predeterminadas, para producir de esta forma un artículo adherido. Como alternativa, se forma un artículo con antelación mediante moldeo por inyección o extrusión a partir de la composición de polímero termoplástico de la presente invención, y el artículo se presionó en caliente contra placas de vidrio que tienen formas y dimensiones predeterminadas mediante una máquina de moldeo en prensa. En este caso, la superficie del artículo no que no está en contacto con el vidrio se puede revestir, según necesidades, con una capa de resina no polar tal como una resina de olefina o una resina de olefina cíclica que sirve como la capa más externa para protección y decoración.

No se impone ninguna limitación concreta sobre la forma, estructura, uso, etc. del artículo a la que se adhiere la composición de polímero termoplástico de la presente invención. Siempre que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiera a la resina polar, resina que contiene una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, para formar estructuras, cualquiera de las estructuras quedan abarcadas en el alcance de la presente invención. Mientras tanto, los elementos de carcasa de los aparatos eléctricos/electrónicos, equipos OA, dispositivos domésticos, piezas de automóviles, etc. se fabrican en resina polar, resina que contiene fibra de vidrio, o un metal ligero como aluminio o magnesio. Estos elementos de carcasa se pueden conformar a partir de un artículo al que se une la composición de polímero termoplástico de la presente invención. Más específicamente, la composición de polímero termoplástico de la presente invención es adecuada como absorbente de impactos, revestimiento antideslizante, un material impermeable, y un material de diseño y decoración, y está unido a carcasas de pantallas planas, ordenadores personales de tipo *notebook*, teléfonos móviles, PHS, PDA (por ejemplo, terminales de información móviles tales como organizadores electrónicos), diccionarios electrónicos, videocámaras, cámaras digitales, equipos móviles para reproducción de tipo radio-cassete, inversores, etc. El artículo de la presente invención también encuentra una amplia gama de usos como estructuras y artículos en contacto con vidrio; por ejemplo, moldes de ventanas y juntas para automóviles y edificios, elementos de sellado de vidrio, y elementos anticorrosivos. El artículo de la presente invención también es adecuado para unir piezas entre el vidrio y el marco de aluminio en ventanas de guillotina, aberturas metálicas, etc. de automóviles y edificios, piezas de conexión entre vidrio y marcos metálicos en módulos de células solares, y similares. Además, el artículo de la presente invención se utiliza de forma adecuada en terminales de información tales como ordenadores personales de tipo *notebook*, teléfonos móviles, y videocámaras; y como separador de batería secundaria en automóviles híbridos, células de combustible para automóviles, etc.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención se utiliza de forma adecuada como adhesivo. Tal como se muestra en los Ejemplos, la composición de polímero termoplástico de la presente invención, que proporciona una adhesión excelente a resinas polares, resinas que contienen una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, se utiliza de manera adecuada como adhesivo para unir diferentes tipos de materiales. Además, como la composición de la invención también tiene flexibilidad, la composición

proporciona una acción tamponadora a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre materiales heterogéneos.

Ejemplos

5 La presente invención se describirá detalladamente a continuación por medio de ejemplos, que no se deben tomar como limitantes de la invención indicada en el presente documento. Las propiedades físicas del Ejemplo de referencia y de los Ejemplos se determinaron mediante los siguientes métodos.

10 (1) Contenido de estireno del copolímero en bloque hidrogenado (a1), copolímero en bloque hidrogenado (a2), y copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados (contenido de polímero bloque A)

15 Un copolímero en bloque hidrogenado se disolvió en cloroformo pesado, y se determinó el RMN ¹H de la solución mediante un espectrómetro RMN "AVANCE 111 400N" (producto de Bruker). El contenido de estireno se calculó a partir del anterior.

(2) Porcentaje de hidrogenación del copolímero en bloque hidrogenado (a1), copolímero en bloque hidrogenado (a2), y copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados

20 El valor de yodo de un copolímero en bloque se midió antes y después de la hidrogenación. El porcentaje de hidrogenación se calculó mediante la siguiente ecuación:

25
$$\text{Porcentaje de hidrogenación (\%)} = \{1 - (\text{valor de yodo del copolímero en bloque después de la hidrogenación} / \text{valor de yodo del copolímero en bloque antes de la hidrogenación})\} \times 100$$

(3) Peso molecular promedio en peso y factor de distribución de pesos moleculares del copolímero en bloque hidrogenado (a1), copolímero en bloque hidrogenado (a2), y copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados

30 El peso molecular promedio en peso y el factor de distribución de pesos moleculares de un copolímero en bloque después de la hidrogenación se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC, por sus siglas en inglés) mediante un "GPC8020" (producto de Tosoh Corporation) con las siguientes condiciones [condiciones de medición; columna: "TSK gel 4000HXL" (producto de Tosoh Corporation), temperatura de columna: 40 °C, eluyente: tetrahidrofurano, y caudal: 1 ml/min].

(4) Medición del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4

40 Un copolímero en bloque no hidrogenado con extremos modificados se disolvió en cloroformo pesado, y se determinó el RMN ¹H de la solución mediante un espectrómetro RMN "AVANCE 111 400N" (producto de Bruker). El contenido de enlace 1,2 y el contenido de enlace 3,4 se calcularon a partir de los valores integrados de los picos observados de 4,2 a 5,0 ppm atribuidos a la unidad con enlace 1,2 y la unidad con enlace 3,4 y un valor del pico observado de 5,0 a 5,45 atribuido a la unidad con enlace 1,4.

45 (5) Viscosidad en fundido del elastómero termoplástico (c)

Medida mediante un "Flow Tester CFT500" (producto de Shimadzu Corporation) a 200 °C bajo una carga de 50 kgf.

(6) Valor promedio de hidroxilo del copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados

50 Un copolímero en bloque no hidrogenado con extremos modificados se disolvió en cloroformo pesado, y se determinó el RMN ¹H de la solución mediante un espectrómetro RMN "AVANCE 111 400N" (producto de Bruker). El valor promedio de hidroxilo de la muestra se calculó mediante la siguiente ecuación:

55
$$\text{Valor promedio de hidroxilo} = (\text{cantidad en moles de grupos hidroxilo finales calculados a partir del valor integrado de átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono adyacente al grupo hidroxilo del extremo, dicho valor integrado se ha determinado mediante espectroscopía de RMN } ^1\text{H del copolímero en bloque hidrogenado (x) con extremos modificados} /$$

 60
$$(\text{cantidad en moles de iniciador del extremo calculado a partir del valor integrado de los átomos de hidrógeno del extremo})$$

(7) Moldeabilidad

La MFR de cada una de las composiciones de polímero termoplástico aglomerado producidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se determinó de acuerdo con el método descrito en JIS K 7210 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, mediante lo cual se evaluó la moldeabilidad de la composición. En general, cuanto mayor sea el MFR, más excelente será la moldeabilidad. El MRF es preferentemente de 0,5 g/10 min o superior.

(8) Dureza

Hojas de muestra, cada una de ellas con un espesor de 2 mm, se formaron a partir de las composiciones de polímero termoplástico producidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos. Se midió la dureza Shore A de cada muestra de acuerdo con el método descrito en la norma JIS K 6253, mediante lo cual se evaluó la flexibilidad de la composición.

(9) Resistencia a la tracción a la rotura y elongación a la tracción a la rotura

Hojas de muestra, cada una de ellas con un espesor de 2 mm, se formaron a partir de las composiciones de polímero termoplástico producidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos. La resistencia a la tracción a la rotura y la elongación a tracción a la rotura de cada muestra en la dirección MD (dirección de la máquina, por sus siglas en inglés) se midieron de acuerdo con el método descrito en la norma JIS K 6251 a una velocidad de tracción de 500 mm/min, mediante lo cual se evaluaron las propiedades mecánicas de la muestra. La resistencia a la tracción a la rotura es preferentemente superior de 4 MPa o mayor, y la elongación a tracción a la rotura es preferentemente del 600 % o superior.

(10) Adhesión

La resistencia a la adhesión de cada uno de los productos laminados producidos en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se midieron de acuerdo con el método descrito en la norma JIS K 6854-2 a con un ángulo de despegado de 180° y una velocidad de tracción de 50 mm/min, mediante lo cual se evaluó la adhesión de la composición.

(11) Resistencia a la coloración

Hojas de muestra, cada una de ellas con un espesor de 1 mm, se formaron a partir de las composiciones de polímero termoplástico producidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos. El valor b de cada hoja de muestra se midió mediante un medidor del tono, "ND-300A," producto de Nippon Denshoku Industries, Co., Ltd. de acuerdo con el método descrito en la norma JIS K 7105, mediante lo cual se evaluó la resistencia a la coloración de la composición. En general, cuanto menor sea el valor b, menor será la coloración; es decir, más excelente es el comportamiento de prevención de la coloración. El valor b es preferentemente 6,6 o menos.

Ejemplo de referencia 1 (Producción del copolímero en bloque hidrogenado (a1-i))

En un recipiente presurizado purgado con nitrógeno y seco se introdujeron 80 l de ciclohexano que sirve como disolvente y 0,17 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador. La mezcla se calentó a 50 °C, y se añadieron 3,9 l de estireno al recipiente, y se realizó la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron al recipiente 12,1 l de isopreno y 10,9 l de butadieno, y se realizó la polimerización durante 4 horas. Después, se añadieron 3,9 l de estireno al recipiente, y se realizó la polimerización durante 3 horas. La mezcla de reacción de polimerización así obtenida se vertió en 80 l de metanol, y el sólido precipitado se separó mediante filtración. El sólido se secó a 50 °C durante 20 horas, para producir de esta forma un copolímero tribloque poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno. Posteriormente, 20 kg de copolímero tribloque poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno así obtenido se disolvieron en 200 l de ciclohexano, y se añadió un 5 % en masa, con respecto al copolímero, de paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) que sirve como catalizador de hidrogenación. La mezcla se dejó reaccionar a 150 °C y una presión de hidrógeno de 2 MPa durante 10 horas. La reacción se dejó enfriar, y la presión se devolvió a presión ambiental. El paladio sobre carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y se secó al vacío, para producir de esta forma un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (a1-i)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (a1-i) así producido tenía un contenido de estireno del 32 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 97 %, un peso molecular promedio en peso de 170.000, un factor de distribución de peso molecular de 1,04, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 5 % en moles.

Ejemplo de referencia 2 (Producción del copolímero en bloque hidrogenado (a1-ii))

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, salvo que se usaron 0,30 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador, y en la polimerización e hidrogenación, monómeros de 3,6 l de estireno, 26,1 l de butadieno, y 3,6 l de estireno se añadieron sucesivamente y se polimerizaron en presencia de

0,13 l de tetrahidrofurano, que sirve como base de Lewis, para producir de esta forma 20 kg de un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poli-estireno hidrogenado (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (a1-ii)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (a1-i) así producido tenía un contenido de estireno del 29 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 95 %, un peso molecular promedio en peso de 110.000, un factor de distribución de peso molecular de 1,03, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 40 % en moles.

Ejemplo de referencia 3 (Producción del copolímero en bloque hidrogenado (a2-i))

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, salvo que se usaron 0,26 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador, y en la polimerización e hidrogenación, monómeros de 7,5 l de estireno, 10,7 l de isopreno, y 7,5 l de estireno se añadieron sucesivamente y se polimerizaron, para producir de esta forma 20 kg de un copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno hidrogenado (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (a2-i)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (a2-i) así producido tenía un contenido de estireno del 65 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 95 %, un peso molecular promedio en peso de 80.000, un factor de distribución de peso molecular de 1,02, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 5 % en moles.

Ejemplo de referencia 4 (Producción del copolímero en bloque hidrogenado (a1-iii))

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, salvo que se usaron 0,55 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador, y en la polimerización e hidrogenación, monómeros de 3,8 l de estireno, 23,7 l de isopreno, y 3,8 l de estireno se añadieron sucesivamente y se polimerizaron, para producir de esta forma 20 kg de un copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno hidrogenado (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (a1-iii)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (a1-iii) así producido tenía un contenido de estireno del 30 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 95 %, un peso molecular promedio en peso de 54.000, un factor de distribución de peso molecular de 1,02, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 5 % en moles.

Ejemplo de referencia 5 (Producción del copolímero en bloque hidrogenado (a1-iv))

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, salvo que se usaron 0,32 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador, y en la polimerización e hidrogenación, monómeros; es decir, 3,7 l de estireno, una mezcla de 13,2 l de isopreno y 10,8 l de butadieno, y 3,7 l de estireno se añadieron en secuencia y se polimerizaron, para producir de esta forma 20 kg de un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (a1-iv)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (a1-iv) así producido tenía un contenido de estireno del 30 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 95 %, un peso molecular promedio en peso de 92.000, un factor de distribución de peso molecular de 1,03, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 5 % en moles.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de los copolímeros en bloque hidrogenados producidos en los Ejemplos de referencia 1 a 5.

[Tabla 1]

Tabla 1					
	Ej. Ref 1	Ej. Ref 2	Ej. Ref 3	Ej. Ref 4	Ej. Ref 5
	Copolímeros en bloque hidrogenados				
	(a1-i)	(a1-ii)	(a2-i)	(a1-iii)	(a1-iv)
Contenido de polímero en bloque (A1) o (A2) (% en masa)	32	29	65	30	30
Compuesto(s) que forma el polímero en bloque (B1) o (B2)	isopreno/butadieno	butadieno	isopreno	isopreno	isopreno/butadieno
Contenido de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 del polímero en bloque (B1) o (B2) (% en moles)	5	40	5	5	5
Peso molecular promedio en peso de copolímero en bloque hidrogenado	170.000	110.000	80.000	54.000	92.000
Factor de distribución promedio en peso del copolímero en bloque hidrogenado	1,04	1,03	1,02	1,02	1,03

ES 2 543 430 T3

Porcentaje de hidrogenación del copolímero en bloque hidrogenado (%)	97	95	95	95	95
--	----	----	----	----	----

Ejemplo de referencia 6 (Producción de polivinil acetal (b1))

5 Un alcohol polivinílico que tiene un grado de polimerización promedio de 1.000 y un grado de saponificación del 99 % en moles se disolvió en agua. Se añadieron n-butilaldehído y un catalizador ácido (ácido clorhídrico) a la solución acuosa, y la mezcla se agitó, para precipitar de esta forma resina de polivinil acetal. La resina se lavó a través de un método conocido para ajustar el pH a 6 y se suspendió en un medio acuoso alcalino bajo agitación para tratamiento posterior. La suspensión se lavó de forma que el pH se ajustara a 7 y se secó hasta que el contenido de compuestos volátiles se redujo al 0,3 %, para producir de esta forma de polivinil acetal (b1) (polivinil butiral) que tiene un porcentaje de acetalización del 80 %.

Ejemplo de referencia 7 (Producción de elastómero termoplástico (c1))

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, salvo que se usaron 0,51 l de sec-butil litio (solución al 10 % en masa en ciclohexano) que sirve como iniciador, y en la polimerización e hidrogenación, una mezcla de monómero en solución de 3,5 l de estireno, 13,1 l de isopreno, y 11,8 l de butadieno y 3,5 l de estireno se añadieron sucesivamente y se polimerizaron, y después se añadieron 0,05 l de óxido de etileno, para producir de esta forma 20 kg de copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado que tiene un grupo hidroxilo a un extremo de su estructura principal molecular (que se abrevia a partir de ahora en el presente documento como el copolímero en bloque hidrogenado (x1)). Se descubrió que el copolímero en bloque hidrogenado (x1) con extremos modificados así producido tenía un contenido de estireno del 30 % en masa, un porcentaje de hidrogenación del 95 %, un peso molecular promedio en peso de 200.000, un valor promedio de hidroxilo de 0,9, y una suma del contenido de enlace 1,2 y contenido de enlace 3,4 del 5 % en moles. Después, 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (x1) con extremos modificados así producido se mezcló en seco con 100 partes en masa de un poliuretano termoplástico ("Kuramiron U 2000": elastómero de poliuretano basado en poliéster con un segmento blando de poliéster alifático, producto de Kuraray Co. Ltd.), y la mezcla se amasó en fundido mediante una extrusora de doble husillo a una temperatura de cilindro de 220 °C y una rotación de husillo de 150 rpm. El producto amasado se extruyó y se cortó, para formar de esta forma aglomerados a partir del mismo. Los aglomerados así obtenidos se sometieron a extracción con dimetilformamida, para eliminar de esta forma el poliuretano sin reaccionar. Posteriormente, el copolímero en bloque hidrogenado (x1) con extremos modificados se eliminó mediante extracción con ciclohexano. El sólido así obtenido se secó, para producir de esta forma el elastómero termoplástico (c1) en el que el copolímero en bloque hidrogenado (x1) con extremos modificados se unió al bloque de poliuretano termoplástico y que tiene una viscosidad en fundido de 10 kPa·s.

35 (12) Ejemplos 1 a 6, y Ejemplos comparativos 1 a 5

40 Cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados producidos en los Ejemplos de referencia 1 a 5, polivinil acetal (b1) producido en el Ejemplo de referencia 6, y elastómero termoplástico (c1) producido en el Ejemplo de referencia 7 se mezclaron entre sí en las proporciones de composición en masa mostrados en la Tabla 2, la producir de esta forma una composición de polímero termoplástico. La composición se amasó en fundido mediante una extrusora de doble husillo a una temperatura de cilindro de 230 °C y una rotación de husillo de 200 rpm y se extruyó para formar cordones. Los cordones se cortaron, para producir de esta forma aglomerados de la composición de polímero termoplástico.

45 La moldeabilidad de la composición de polímero termoplástico así aglomerado se evaluó a través del método anteriormente mencionado. Por separado, los aglomerados de la composición de polímero termoplástico así obtenido se moldearon mediante un aparato de moldeo por inyección (temperatura del cilindro: 230 °C, ciclo de inyección: 30 segundos), para producir de esta forma hojas, cada una de ellas con un espesor de 1 mm o 2 mm. Mediante el uso de las hojas, se realizó la evaluación de la resistencia a la coloración, dureza, resistencia a la tracción a la rotura, y elongación a la tracción a la rotura, y se realizaron mediciones de la adhesión en (13) a (16).

(13) Producción de producto de material estratificado con resina polar o resina polar que contiene fibra de vidrio

55 Una hoja de resina polar (polibutiltereftalato (PBT)) o una hoja de polibutiltereftalato que contiene fibra de vidrio (PBT-GF) a un 30 % en masa, que tiene unas dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 1 mm de espesor; una hoja de la composición de polímero termoplástico producida en (12) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 1 mm de espesor; y una hoja de polietilentereftalato (PET) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 50 mm de espesor se apilaron en el orden citado. El producto apilado se colocó en el centro de un separador metálico de un marco cuadrado que tiene dimensiones de 60 200 mm de lado exterior x 200 mm de lado exterior, 150 mm de lado interior x 150 mm de lado interior, x 2 mm de espesor. El cuerpo apilado que incluye las tres hojas y colocado en el marco separador de metal cuadrado se intercaló entre hojas de politetrafluoroetileno (denominado a partir de ahora en el presente documento como hojas de PTFE), cada uno con dimensiones de 200 mm de lado x 200 mm de lado x 250 mm de espesor, y la estructura en

forma de sándwich se intercaló entre placas metálicas. La estructura resultante se calentó mediante un moldeador a compresión a 2 MPa y 210 °C durante 3 minutos, para producir de esta forma un material estratificado. La adhesión del material estratificado se evaluó mediante el método descrito en (10). En cada caso, se prefiere una adhesión de 10 N/25 mm o superior. La Tabla 2 muestra los resultados.

5

(14) Producción de producto de material estratificado con placa de vidrio

La superficie de una placa de vidrio que tiene dimensiones de 75 mm de longitud x 25 mm de anchura x 1 mm de espesor se lavó sucesivamente con una solución acuosa de detergente neutro, metanol, acetona, y agua destilada, y después se secó. La placa de vidrio, una hoja de la composición de polímero termoplástico producida en (12) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 1 mm de espesor; y una hoja de polietilentereftalato (PET) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 50 mm de espesor se apilaron en el orden citado. El producto apilado se colocó en el centro de un separador metálico de un marco cuadrado que tiene dimensiones de 200 mm de lado exterior x 200 mm de lado exterior, 150 mm de lado interior x 150 mm de lado interior, x 2 mm de espesor. El cuerpo apilado que incluía las tres hojas y colocado en el separador metálico de marco cuadrado se intercaló entre hojas de PTFE, y la estructura en forma de sándwich se intercaló entre placas metálicas. La estructura resultante se calentó mediante un moldeador a compresión a 2 MPa y 240 °C durante 3 minutos, para producir de esta forma un material estratificado en el que la hoja de composición de polímero termoplástico estaba adherida a la placa de vidrio. La adhesión del material estratificado se evaluó mediante el método anteriormente mencionado. Se prefiere una adhesión de 80 N/25 mm o superior. La Tabla 2 muestra los resultados.

10

15

20

(15) Producción de producto de material estratificado con placa de aluminio

La superficie de una placa de aluminio que tiene dimensiones de 75 mm de longitud x 25 mm de anchura x 1 mm de espesor se desgrasó con una solución acuosa de detergente neutro. La placa de aluminio, una hoja de la composición de polímero termoplástico producida en (12) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 1 mm de espesor; y una hoja de polietilentereftalato (PET) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 50 mm de espesor se apilaron en el orden citado. El producto apilado se colocó en el centro de un separador metálico de un marco cuadrado que tiene dimensiones de 200 mm de lado exterior x 200 mm de lado exterior, 150 mm de lado interior x 150 mm de lado interior, x 2 mm de espesor. El cuerpo apilado que incluía la placa de aluminio y las otras dos hojas y colocado en el separador metálico de marco cuadrado se intercaló entre hojas de PTFE, y la estructura en forma de sándwich se intercaló entre placas metálicas. La estructura resultante se calentó mediante un moldeador a compresión a 2 MPa y 240 °C durante 3 minutos, para producir de esta forma un material estratificado en el que la hoja de composición de polímero termoplástico estaba adherida a la placa de aluminio. La adhesión del material estratificado se evaluó mediante el método anteriormente mencionado. Se prefiere una adhesión de 80 N/25 mm o superior. La Tabla 2 muestra los resultados.

25

30

35

(16) Producción de producto de material estratificado con placa de aleación de aluminio

40

La superficie de una placa de aleación de magnesio que tiene dimensiones de 75 mm de longitud x 25 mm de anchura x 2 mm de espesor se desgrasó con una solución acuosa de detergente neutro. La placa de aleación de magnesio, una hoja de la composición de polímero termoplástico producida en (12) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 1 mm de espesor; y una hoja de polietilentereftalato (PET) que tiene las dimensiones de 100 mm de longitud x 35 mm de anchura x 50 mm de espesor se apilaron en el orden citado. El producto apilado se colocó en el centro de un separador metálico de un marco cuadrado que tiene dimensiones de 200 mm de lado exterior x 200 mm de lado exterior, 150 mm de lado interior x 150 mm de lado interior, x 3 mm de espesor. El cuerpo apilado que incluía la placa de aleación de magnesio y las otras dos hojas y colocado en el separador metálico de marco cuadrado se intercaló entre hojas de PTFE, y la estructura en forma de sándwich se intercaló entre placas metálicas. La estructura resultante se calentó mediante un moldeador a compresión a 2 MPa y 240 °C durante 3 minutos, para producir de esta forma un material estratificado en el que la hoja de composición de polímero termoplástico estaba adherida a la placa de magnesio. La adhesión del material estratificado se evaluó mediante el método anteriormente mencionado. Se prefiere una adhesión de 50 N/25 mm o superior. La Tabla 2 muestra los resultados.

45

50

55

[PBT]

"Traycon 1041" (nombre comercial, polibutilentereftalato (espesor de la hoja: 1 mm), producto de Toray Industries, Inc.)

[PBT-GF]

60

"Traycon 1101G-30" (nombre comercial, polibutilentereftalato que contiene un 30 % en masa de fibra de vidrio (espesor de hoja: 1 mm), producto de Toray Industries, Inc.)

[PET]

Tereftalato de polietileno, "Bottle TR-8550" (nombre comercial, producto de Teijin Limited)

[Hoja de PTFE]

65

"Val Furon Valqua No. 7920" (nombre comercial, producto de Valqua SES)

ES 2 543 430 T3

[Vidrio]

"S1226" (nombre comercial, producto de MATSUNAMI Glass, espesor: 1 mm)

[Aluminio]

"A1050P" (nombre comercial, producto de Kobe Steel Ltd., espesor: 1 mm)

5 [Aleación de magnesio]

"AZ91D" (nombre comercial, producto de Nippon Kinzoku Co., Ltd., aleación con aluminio, cinc, etc. (espesor: 2 mm))

[Detergente neutro]

10

"Contaminon N" (nombre comercial, producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ej.					Ej. Comp.					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Composición de polímero termoplástico (partes en masa)											
Copolímero en bloque hidrogenado (a1-i)	90	90	90	90	70		100	100	100	90	90
Copolímero en bloque hidrogenado (a1-ii)						90					
Copolímero en bloque hidrogenado (a2-i)	10	10	10	10	30	10					
Copolímero en bloque hidrogenado (a1-iii)										10	
Copolímero en bloque hidrogenado (a1-iv)											10
Polivinil acetil (b1)	30	20	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Elastómero termoplástico (c1)	3	3	3	3	10	3	-	3	30	3	3
Reblandecedor*1	100	100	70	100	100	100	100	100	100	100	100
Dureza	50	40	66	53	55	50	49	45	57	39	47
Resistencia a la coloración (b)	6,1	6,0	6,5	6,1	5,8	5,9	7,8	7,0	8,2	5,7	6,0
Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)	4,9	5,9	7,6	4,6	4,5	4,5	5,7	5,7	3,0	3,0	3,1
Elongación a la tracción a la rotura (%)	700	800	630	650	650	650	800	770	490	800	760
Moldeabilidad (MFR-g/10 min)	0,7	1,0	0,6	0,6	0,8	1,0	0,5	0,5	0,3	1,3	0,6
Propiedades	PBT	18	13	22	24	15	4	13	25	13	15
	PBT-GF30	56	47	60	42	52	5	48	30	26	33
Adhesión (N/25 mm)	Vidrio	128	92	130	133	98	74	95	150	26	15
	Al	129	94	132	131	95	70	97	110	28	18
Aleación Mg	125	83	120	127	89	95	48	53	134	15	9

*1: "Diana Process PW-90" (nombre comercial, aceite de procesamiento basado en parafina, producto de Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Como es evidente de la Tabla 2, se descubrió que las composiciones de polímero termoplástico comprendidas en el alcance de la presente invención y producidas en los Ejemplos 1 a 6 tenían una excelente flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, resistencia a la coloración, y adhesión.

5 En los Ejemplos comparativos 1 a 3, en los que no se utilizó copolímero en bloque hidrogenado (a2) junto con el copolímero en bloque hidrogenado (a1), excelentes propiedades mecánicas, moldeabilidad, y resistencia a la coloración no se alcanzaron de forma simultánea. Especialmente en el Ejemplo comparativo 1, en el que no se utilizó elastómero termoplástico (c), la adhesión también se redujo. Y como es evidente de los Ejemplos comparativo a 1 y 2, se descubrió que las propiedades mecánicas se reducían adicionalmente cuando no se utilizó elastómero termoplástico (c).
10

En los Ejemplos comparativos 4 y 5, en el que se utilizaron dos copolímeros en bloque hidrogenados (a1), pero no se utilizó copolímero en bloque hidrogenado (a2), la adhesión a vidrio y metal disminuyó de forma considerable, aunque la moldeabilidad y la resistencia a la coloración mejoraron en comparación con el Ejemplo comparativo 2.

15

Aplicabilidad industrial

Los elementos de carcasa de los aparatos eléctricos/electrónicos, equipos OA, dispositivos domésticos, piezas de automóviles, etc. se fabrican en resina polar, resina que contiene fibra de vidrio, o un metal ligero como aluminio o magnesio, y la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere a dichos elementos de carcasa. Más específicamente, la composición de polímero termoplástico de la presente invención se une a carcasas de pantallas planas, ordenadores personales de tipo *notebook*, teléfonos móviles, PHS, PDA (por ejemplo, terminales de información móviles tales como organizadores electrónicos), diccionarios electrónicos, videocámaras, cámaras digitales, equipos móviles para reproducción de tipo radio-cassete, inversores, etc., y es adecuada para absorción de impactos, revestimiento antideslizante, un material impermeable, y como material de diseño y decorativo. La presente invención también encuentra una amplia gama de usos como estructuras y artículos en contacto con vidrio; por ejemplo, moldes de ventanas y juntas para automóviles y edificios, elementos de sellado de vidrio, y elementos anticorrosivos. La presente invención también es adecuada para unir piezas entre el vidrio y el marco de aluminio en ventanas de guillotina, aberturas metálicas, etc. de automóviles y edificios, piezas de conexión entre vidrio y marcos metálicos en módulos de células solares, y similares. Además, el artículo de la presente invención se utiliza de forma adecuada en terminales de información tales como ordenadores personales de tipo *notebook*, teléfonos móviles, y videocámaras; y como separador de batería secundaria en automóviles híbridos, células de combustible para automóviles, etc.
20
25
30

35 Puesto que la composición de polímero termoplástico de la presente invención proporciona una excelente adhesión a la resina polar, resina que contiene una carga inorgánica (especialmente fibra de vidrio), material cerámico, vidrio, o metal, la composición se utiliza de manera adecuada como adhesivo para unir diferentes tipos de materiales.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoplástico que comprende:

5 100 partes en masa de una mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a);
de 0,1 a 100 partes en masa de un polivinil acetal (b);
y de 0,1 a 20 partes en masa de un elastómero termoplástico (c),

en donde la mezcla de copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende:

10 un copolímero en bloque hidrogenado (a1) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades
de un compuesto vinílico aromático (A1) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de
dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B1) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A1) del 5 % en
masa o superior e inferior al 40 % en masa, y

15 un copolímero en bloque hidrogenado (a2) que comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades
de un compuesto vinílico aromático (A2) y al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de
dieno conjugado y que se ha hidrogenado (B2) y que tiene un contenido de polímero en bloque (A2) del 40 % en
masa al 70 % en masa;

20 el polivinil acetal (b) se ha producido a través de la acetalización de un alcohol polivinílico que tiene un grado de
polimerización promedio de 100 a 4.000 y tiene un grado de acetalización del 55 al 88 % en moles; y
el elastómero termoplástico (c) comprende al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto
vinil aromático (A3), al menos un polímero en bloque que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y
que se ha hidrogenado (B3), y al menos un polímero en bloque que tiene un grupo funcional polar (C).

25 2. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polivinil acetal (b) es
polivinil butiral.

30 3. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que contiene además un
plastificante (d) en una cantidad de 0,1 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la mezcla de
copolímero en bloque hidrogenado (a).

35 4. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene
una relación en masa de copolímero en bloque hidrogenado (a1) a copolímero en bloque hidrogenado (a2)
[(a1)/(a2)] de 99/1 a 50/50.

5. Un artículo formado a partir de una composición de polímero termoplástico como se ha referido en una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 4.

40 6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a
una resina polar, resina que contiene una carga inorgánica, un material cerámico, o un metal.

7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la resina que contiene una carga inorgánica tiene un
contenido de carga inorgánica de 0,1 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina.

45 8. El artículo de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que la carga inorgánica es fibra de vidrio.