

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 713**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/JP2012/073674**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO2013039220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12831167 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2757131**

54 Título: **Composición reticulada, método para producir una composición reticulada y producto moldeado**

30 Prioridad:

15.09.2011 JP 2011201575

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

25.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, DAISUKE;
ARAKI, YOSHIFUMI y
SUZUKI, KATSUMI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 613 713 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 reticulada, método para producir una composición reticulada y producto moldeado

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a una composición reticulada, a un método para producir composiciones reticuladas y a un producto moldeado.

10 Técnica anterior

Entre los elastómeros termoplásticos, los elastómeros termoplásticos de estireno, tales como un copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS) y un copolímero de bloque de estireno-isopreno (SIS), que son copolímeros de bloque de un compuesto aromático de vinilo-un compuesto de dieno conjugado, son ricos en flexibilidad y tienen buena elasticidad del caucho y procesabilidad a temperaturas normales. Por lo tanto, las composiciones de elastómeros termoplásticos que contienen estos elastómeros termoplásticos se han utilizado ampliamente como sustituto del caucho vulcanizado.

Además, se han utilizado ampliamente composiciones de elastómeros termoplásticos que utilizan un copolímero de bloque hidrogenado, en el que la parte de doble enlace de los copolímeros de bloque en las composiciones de elastómeros termoplásticos anteriores está hidrogenada, como sustituto del caucho vulcanizado debido a que estas composiciones tienen una mejor resistencia al envejecimiento térmico (estabilidad térmica) y resistencia a la intemperie.

Sin embargo, las composiciones de elastómeros termoplásticos que utilizan estos copolímeros de bloque hidrogenados tienen el problema de que todavía hay espacio para mejorar las propiedades del caucho, por ejemplo, la resistencia al aceite, la tasa de deformación por prensado térmico (deformación permanente por compresión) y la elasticidad del caucho a altas temperaturas.

Por lo tanto, una composición reticulada obtenida mediante reticulación de un derivado hidrogenado de los copolímeros de bloque anteriores se propone como composición en la que se mejoran las características anteriores (por ejemplo, véase las referencias de patente 1 a 5).

También se conocen muchas composiciones de elastómeros termoplásticos obtenidos mediante reticulación dinámica de una resina de olefina y un caucho de copolímero de olefina.

Por ejemplo, se dan a conocer una composición de elastómero obtenida por reticulación dinámica de una resina de copolímero de etileno, tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un caucho, tal como un caucho de butilo halogenado (por ejemplo, véase la referencia de patente 6), una composición de elastómero que contiene un caucho EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno), que se vulcaniza dinámicamente en presencia de una resina de copolímero de etileno, tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo (por ejemplo, véase la referencia de patente 7), una composición de elastómero que contiene un caucho de butilo halogenado o similar que se vulcaniza dinámicamente en presencia de un copolímero de etileno-hexeno y un copolímero de etileno-buteno (por ejemplo, véase la referencia de patente 8), una composición que contiene un elastómero termoplástico obtenido por vulcanización de una mezcla de un caucho de copolímero de α -monoolefina, tal como EPDM, y polipropileno cristalino o similar, y un copolímero de etileno- α -olefina de baja densidad (por ejemplo, véase la referencia de patente 9), un artículo moldeado obtenido mediante la mezcla de un EPDM vulcanizado y un polímero de etileno cristalino, seguido de tratamiento de reticulación de radicales libres (por ejemplo, véase la referencia de patente 10), una composición que contiene un elastómero termoplástico obtenido por vulcanización de una mezcla de EPDM y polipropileno cristalino, polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad (por ejemplo, véase la referencia de patente 11), y un elastómero obtenido mediante tratamiento de reticulación de una mezcla de un caucho reticulable, tal como un caucho de terpolímero, una resina termoplástica tal como polipropileno, y un aditivo de procesamiento de poliolefina lineal altamente fluida (por ejemplo, véase la referencia de patente 12).

Además, se ha propuesto una composición de elastómero termoplástico que es excelente en cuanto a la deformación permanente por compresión y a la procesabilidad del moldeo en una región de alta temperatura, flexible y libre de vaciado de aceite, obtenida utilizando un elastómero olefínico y un elastómero estirénico saturado (SEEPS o similares) en combinación (por ejemplo, véase la referencia de patente 13).

Lista de citas

Referencias de patentes

Referencia de patente 1: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. S59-6236
 Referencia de patente 2: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. S 63-57662
 Referencia de patente 3: Publicación de patente japonesa no. H03-49927
 Referencia de patente 4: Publicación de patente japonesa no. H03-11291

Referencia de patente 5: Publicación de patente japonesa no. H06-13628
Referencia de patente 6: Publicación de patente japonesa no. S61-26641
Referencia de patente 7: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. H02-113046
Referencia de patente 8: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. H03-17143
5 Referencia de patente 9: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. H03-234744
Referencia de patente 10: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. H01-132643
Referencia de patente 11: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. H02-255733
Referencia de patente 12: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública no. 2002 -220493
Referencia de patente 13: Patente japonesa no. 4231367

10 El documento EP 2365031 A1 da a conocer una composición de elastómero termoplástico reticulado, que comprende un copolímero de etileno- α -olefina, un copolímero que contiene un bloque de copolímero hidrogenado de una unidad de dieno conjugado y una unidad aromática de vinilo, y un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que comprende un bloque de dieno conjugado y un bloque aromático de vinilo, y una resina a base de olefina.

15 El documento US 2012/0010351 A1 da a conocer una composición de resina a base de polipropileno que contiene un polímero a base de polipropileno, un caucho de copolímero de etileno- α -olefina y un copolímero que comprende principalmente una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de alquileno.

20 **Características de la invención**

Problemas técnicos que ha de resolver la invención

25 Sin embargo, las composiciones reticuladas de copolímeros de bloque hidrogenados dadas a conocer en las referencias de patentes anteriores 1 a 5 tienen problemas, tales como que la resistencia térmica a la deformación permanente por compresión a una temperatura elevada de 100°C o más es todavía insuficiente, y la resistencia mecánica es susceptible de disminuir y no alcanza el nivel de rendimiento requerido en la aplicación de caucho vulcanizado.

30 Las composiciones dadas a conocer en las referencias de patentes anteriores 6 a 12 también tienen problemas, tales como que la deformación permanente por compresión a temperaturas altas es mala y la resistencia térmica a la deformación permanente por compresión a temperaturas altas durante un período corto y un período largo no alcanza el nivel de rendimiento requerido en la aplicación de caucho vulcanizado.

35 Además, los elastómeros olefínicos contenidos en las composiciones dadas a conocer en las referencias de patentes anteriores 6 a 12 tienen propiedades de retención de aceite bajas, lo que limita la dureza de las composiciones a de 50 a 90 A; y cuando se añade un ablandador de caucho a los elastómeros olefínicos a fin de obtener la flexibilidad de las composiciones, la extracción del ablandador de un artículo moldeado será significativa. Por lo tanto, existe el inconveniente de que una composición que tiene una flexibilidad de 50 A o menor tiene poca capacidad de moldeo por inyección y extrusión, y no puede utilizarse en las aplicaciones que requieren flexibilidad.

40 Además, la composición reticulada en la que un componente de elastómero olefínico y un componente de elastómero estirénico se utilizan en combinación, tal como se da a conocer en la referencia de patente 13, tiene el problema de que la diferencia entre la velocidad de la reacción de reticulación del componente olefínico que tiene un enlace insaturado y la del componente estirénico saturado es tan grande que se puede producir falta de uniformidad de la reticulación, superficie rugosa y mal aspecto de la composición reticulada, y reducción de las propiedades mecánicas, deformación permanente por compresión, y similares.

45 Por lo tanto, en vista de los problemas de la técnica anterior, como se han descrito anteriormente, es un objetivo de la presente invención dar a conocer una composición reticulada con propiedades excelentes de flexibilidad, resistencia térmica (deformación permanente por compresión y punto de reblandecimiento a temperaturas elevadas), y resistencia mecánica, además de una excelente procesabilidad de moldeo.

55 **Medios para resolver los problemas**

60 Como resultado de una investigación intensa para resolver los problemas anteriores de la técnica anterior, los presentes inventores han completado la presente invención al encontrar que los problemas de la técnica anterior pueden resolverse mediante una composición reticulada que comprende un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que tiene una estructura de bloque específica, un caucho de copolímero etilénico (II), una resina olefínica (III) y un agente de reticulación (IV).

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

[1] Una composición reticulada obtenida por reticulación de una composición, que comprende:

65 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 al 70% en masa

ES 2 613 713 T3

de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ a entre 75°C y 125°C y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre -70°C y -25°C, tal como se han obtenido mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz);

5 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa de una cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II); y

10 de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II),

15 en la que el punto de reblandecimiento es de 135°C o superior, y

en la que la proporción (grado de reticulación) de una masa total de un producto reticulado del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y un producto reticulado del caucho de copolímero etilénico (II) en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II) es del 90% o más.

20 [2] La composición reticulada de acuerdo con el aspecto [1], en la que el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene un bloque de monómero de dieno conjugado en un extremo.

25 [3] La composición reticulada de acuerdo con los aspectos [1] o [2], en la que el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado.

[4] La composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [3], que comprende además de 1 a 300 partes en masa de un ablandador de caucho (V) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II).

30 [5] La composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [4], en la que el caucho de copolímero etilénico (II) es un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM).

35 [6] La composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [5], en la que la resina olefínica (III) es polipropileno.

[7] Un método para producir una composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [6], que comprende: una etapa de mezclar una composición y reticulada dinámicamente en condiciones de fusión, comprendiendo la composición,

40 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre 75°C y 125°C y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre -70°C y -25°C, tal como se han obtenido mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz);

45 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

50 de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa de una cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II); y

de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II).

55 [8] Un producto moldeado obtenido por moldeo de la composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [6].

60 [9] Una composición reticulada de acuerdo con cualquiera de los aspectos [1] a [6], que comprende un caucho de copolímero aromático de vinilo, un caucho de copolímero etilénico, una resina olefínica y un agente de reticulación, en la que, en un intervalo de dureza (H: dureza Shore A) de 60 a 90, una relación entre un punto de reblandecimiento (S (°C)) y la dureza (H: dureza Shore A) satisface la condición siguiente:

$$S \geq (1/2) \times H + 105.$$

Efectos ventajosos de la invención

5 La presente invención proporciona una composición reticulada excelente en cuanto a la flexibilidad, la resistencia térmica y la resistencia mecánica, y también excelente en cuanto a la procesabilidad de moldeo.

Modo para llevar a cabo la invención

10 En lo sucesivo en el presente documento, el modo para la realización de la presente invención (en adelante, denominado simplemente "la presente realización") se describirá con detalle. La presente realización que se describe a continuación es para propósitos de ilustración para describir la presente invención y no pretende limitar la presente invención a los contenidos siguientes. La presente invención se puede implementar modificando adecuadamente los contenidos dentro del alcance de las reivindicaciones.

15 Composición reticulada

La composición reticulada de la presente realización es una composición reticulada obtenida mediante la reticulación de una composición, que comprende:

20 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre 75°C y 125°C y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre -70°C y -25°C, tal como se han obtenido mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz);

25 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa de una cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II); y

30 de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II).

35 En la presente memoria descriptiva, la nomenclatura de cada unidad monomérica que constituye un polímero sigue la nomenclatura de un monómero del que deriva la unidad monomérica.

40 Por ejemplo, una "unidad monomérica aromática de vinilo" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de la polimerización de un compuesto aromático de vinilo que es un monómero. La estructura es una estructura molecular en la que 2 carbonos de un grupo etileno sustituido derivado de un grupo vinilo sustituido sirven como un sitio de unión.

45 Además, una "unidad monomérica de dieno conjugado" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de la polimerización de un dieno conjugado que es un monómero. La estructura es una estructura molecular en la que 2 carbonos de olefina derivada de un monómero de dieno conjugado sirven como un sitio de unión.

Caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

50 El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado.

55 El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) no está particularmente limitado a un modo específico, a condición de que comprenda del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado.

60 El contenido de la unidad monomérica aromática de vinilo en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es del 5% en masa al 70% en masa en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y las propiedades de caucho del caucho de copolímero aromático de vinilo (I). Específicamente, el contenido es del 70% en masa o menor desde el punto de vista de las propiedades de flexibilidad y las propiedades de caucho del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y del 5% en masa o mayor desde el punto de vista de la manejabilidad (ausencia de pegajosidad), la productividad y la procesabilidad del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y la composición reticulada de la presente realización.

65 El contenido de la unidad monomérica aromática de vinilo en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) está comprendido, más preferentemente, en el intervalo del 10% en masa al 60% en masa, más preferentemente en el intervalo del 12% en masa al 50% en masa, aún más preferentemente en el intervalo del 15% en masa al 40% en masa.

El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es, preferentemente, un producto hidrogenado de un copolímero aromático de vinilo que comprende una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado, desde el punto de vista de la estabilidad a la oxidación, la estabilidad térmica, la productividad y la procesabilidad.

Además, el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es, preferentemente, un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende un bloque de polímero A, que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo, al menos un bloque de polímero B que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono, y al menos un bloque de polímero C que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono, que es diferente de la unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero B y que tiene al menos un bloque insaturado en un extremo, desde el punto de vista de la resistencia térmica y las propiedades mecánicas de la composición reticulada de la presente realización.

Además, el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) incluye, preferentemente, una estructura que comprende un bloque de polímero A que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo y al menos un bloque de polímero C que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono, que es diferente de la unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero B. Obsérvese que el copolímero puede estar adecuadamente hidrogenado también en este caso.

En la presente memoria descriptiva, "que comprende como componente principal" significa que contiene el 60% en masa o más, preferentemente el 70% en masa o más, más preferentemente el 80% en masa o más de una unidad monomérica predeterminada en un bloque predeterminado. Por ejemplo, en el caso de "un bloque de polímero que comprende como componente principal una unidad A", el bloque de polímero contiene el 60% en masa o más de la unidad A (monómero).

Además, en la presente memoria descriptiva, "un extremo" incluye un extremo de una cadena polimérica y, cuando la cadena polimérica tiene un bloque de polímero A en el extremo, incluye también una parte adyacente interna al bloque de polímero A. Por ejemplo, cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene un bloque de polímero B como bloque insaturado y tiene una estructura de A-B-C-B-A, "el bloque de polímero B está presente en un extremo". Es decir, en el caso de este ejemplo, se quiere decir que el bloque de polímero B es adyacente al bloque de polímero A, que es un segmento duro, o el bloque final es un bloque de copolímero aleatorio (A/B) que comprende como componentes principales una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y una unidad monomérica aromática de vinilo.

Como se ha descrito anteriormente, el bloque de polímero B es un bloque de polímero que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y puede ser un copolímero aleatorio de una pluralidad de unidades monoméricas de dieno conjugado que tienen cada una 5 o más átomos de carbono, y estas unidades monoméricas de dieno conjugado pueden estar distribuidas uniformemente en el bloque de polímero B o pueden estar distribuidas de manera no uniforme (por ejemplo, en una forma cónica) en su interior.

Una pluralidad de porciones distribuidas de manera uniforme y/o de porciones no uniformemente distribuidas pueden coexistir en el bloque de polímero B.

El bloque de polímero B es, más preferentemente, un copolímero de bloque de 5 o más unidades monoméricas de dieno conjugado desde el punto de vista de la deformación permanente por compresión de la composición reticulada de la presente realización.

Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es "un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende un bloque de polímero A que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo, al menos un bloque de polímero B que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono, y al menos un bloque de polímero C que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono, que es diferente de la unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero B y que tiene al menos un bloque insaturado en un extremo", como se ha descrito anteriormente, el contenido del bloque de polímero B en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es, preferentemente, del 0,1% en masa al 20% en masa en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I).

Dado que el bloque de polímero B es un bloque que contiene enlaces insaturados, el contenido del bloque de polímero B es, preferentemente, del 20% en masa o menor desde el punto de vista de la estabilidad a la oxidación, la estabilidad térmica, la productividad y la procesabilidad, preferentemente del 0,1% en masa o mayor desde el punto de vista de la reactividad de la reticulación, más preferentemente en el intervalo del 0,5% en masa al 15% en

masa, y aún más preferentemente en el intervalo del 1% en masa al 10% en masa, en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I).

5 El bloque de polímero C es un bloque de polímero que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono, que es diferente de la unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero B y puede ser un copolímero aleatorio de una pluralidad de unidades monoméricas de dieno conjugado que tienen cada una 4 o más átomos de carbono, y estas unidades monoméricas de dieno conjugado pueden estar distribuidas uniformemente en el bloque de polímero C o pueden estar distribuidas de manera no uniforme (por ejemplo, en una forma cónica) en su interior.

10 Una pluralidad de porciones distribuidas de manera uniforme y/o de porciones no uniformemente distribuidas pueden coexistir en el bloque de polímero B.

15 El bloque de polímero C es, más preferentemente, un copolímero de bloque de 4 o más unidades monoméricas de dieno conjugado desde el punto de vista de la deformación permanente por compresión.

20 El contenido del bloque de polímero C en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es, preferentemente, del 10 al 85% en masa desde el punto de vista de la estabilidad a la oxidación, la estabilidad térmica, la productividad y la procesabilidad, más preferentemente del 25 al 85% en masa desde el punto de vista de la productividad y la procesabilidad, en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) en el estado antes de la hidrogenación.

25 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende el bloque de polímero A, el bloque de polímero B y el bloque de polímero C, como se ha descrito anteriormente, el bloque de polímero C tiene una parte en la que desaparece un enlace insaturado por hidrogenación. Por lo tanto, la cantidad del bloque de polímero C contenida en el copolímero de bloque aromático de vinilo (I) es aproximadamente del 0,1 al 1,0% en masa después de la hidrogenación.

30 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende el bloque de polímero A, el bloque de polímero B y el bloque de polímero C, el grado de hidrogenación del bloque de polímero C es, preferentemente, del 80% o más, más preferentemente del 85% o más, más preferentemente del 90% o más, y aún más preferentemente del 95% o más, desde el punto de vista de la estabilidad a la oxidación, la estabilidad térmica y el alargamiento a la rotura.

35 Además, cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) incluye una estructura que comprende un bloque de polímero A, que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo, y al menos un bloque de polímero C, que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 4 o más átomos de carbono, que es diferente de la unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero B, en la que no está contenido el bloque de polímero B, es decir, cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) está compuesto únicamente por un bloque de polímero A y un bloque de polímero C, como se ha descrito anteriormente, el grado de hidrogenación del bloque de polímero C es, preferentemente, del 60 al 85%, más preferentemente del 65 al 80%.

45 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado, entre los ejemplos del copolímero de bloque aromático de vinilo en el estado antes de la hidrogenación del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) se incluyen un copolímero de bloque lineal representado por la fórmula general: $H-(C-H)_n$, un copolímero de bloque lineal representado por la fórmula general: $[(H-C)_k]_m-X$, $[H-(C-H)_k]_m-X$, y un copolímero de bloque radial.

50 En las fórmulas generales anteriores, H representa cualquier miembro del grupo que consiste en un homobloque de A, un homobloque de B, un copolímero de bloque de A-B o B-A, y un bloque de copolímero aleatorio (A/B) que comprende como componentes principales una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y una unidad monomérica aromática de vinilo.

55 Una pluralidad de H en las fórmulas pueden ser iguales o diferentes.

Por ejemplo, también se incluye una estructura de bloque del tipo A-B-C-A-B.

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

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

65 Una pluralidad de bloques de polímero A y bloques de polímero B presentes en el copolímero de bloque puede tener cada uno la misma estructura o una diferente, tales como el peso molecular y la composición.

- La relación de masa entre el bloque de polímero A que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo y el bloque de polímero B contenido en el bloque de polímero H no está particularmente limitada. Sin embargo, el porcentaje del bloque de polímero A es, preferentemente, del 60% en masa o más, en base al bloque de polímero H, es decir, el porcentaje del bloque de polímero B es, preferentemente,
- 5 del 40% en masa o menos, desde el punto de vista de la pegajosidad, la fusión del polímero (bloqueo), la productividad y la deformación permanente por compresión del caucho de copolímero aromático de vinilo (I). Además, el porcentaje del bloque de polímero A es, preferentemente, del 99% en masa o menos, es decir, el porcentaje del bloque de polímero B es, preferentemente, del 1% en masa o más, en términos de un mayor número de grupos insaturados y una mayor reactividad de reticulación del caucho de copolímero aromático de vinilo (I).
- 10 La relación (B/H) entre el bloque de polímero B y el bloque de polímero H es, más preferentemente, del 5 al 25% en masa, más preferentemente del 7 al 20% en masa. Esto es porque el bloque de polímero B tiene la característica de que apenas está hidrogenado.
- 15 Además, H es, preferentemente, un copolímero de bloque de A–B o B–A en términos de deformación permanente por compresión.
- Cuando la relación del bloque de polímero B está en el intervalo de valores numéricos anterior, la composición reticulada de la presente realización puede mantener características satisfactorias durante un largo período de tiempo y proporcionar una alta resistencia térmica.
- 20 El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene, preferentemente, al menos uno, más preferentemente al menos dos bloques insaturados en un extremo del mismo.
- 25 Obsérvese que el "bloque insaturado" se refiere a un bloque de polímero que tiene un doble enlace insaturado olefínico, preferentemente un bloque de monómero de dieno conjugado, y significa principalmente el bloque de polímero B (el bloque de polímero que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono) como se ha descrito anteriormente. El bloque de polímero B tiene, preferentemente, un menor grado de hidrogenación de los dobles enlaces de las unidades monoméricas de dieno conjugado, que son dobles enlaces insaturados olefínicos que el bloque de polímero C, y, preferentemente, tiene una mayor proporción de enlaces insaturados en el bloque que el bloque de polímero C.
- 30 Por lo tanto, cuando se selecciona una unidad monomérica de dieno conjugado que se va a utilizar en el bloque de polímero B, es preferente seleccionar una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene una proporción de hidrogenación menor que una unidad monomérica de dieno conjugado que se va a utilizar en el bloque de polímero C.
- 35 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene un bloque de monómero de dieno conjugado en un extremo, la reticulación se realiza en un extremo de una cadena molecular, lo que proporciona una excelente flexibilidad, resistencia térmica, resistencia mecánica y procesabilidad de moldeo a la composición reticulada de la presente realización.
- 40 Cuando el bloque de polímero H es un bloque de copolímero aleatorio (A/B) que comprende como componentes principales una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono y una unidad monomérica aromática de vinilo, este bloque de copolímero aleatorio también se incluye en el "bloque insaturado".
- 45 Aquí, dos o más unidades monoméricas pueden estar distribuidas uniformemente o pueden estar distribuidas de forma no uniforme (por ejemplo, en una forma cónica) en el bloque de copolímero "aleatorio".
- 50 El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene, preferentemente, al menos un bloque insaturado entre un segmento duro en un extremo y un segmento blando interno.
- Por ejemplo, cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un copolímero de bloque hidrogenado obtenido mediante hidrogenación de un copolímero de bloque no hidrogenado que tiene una estructura que tiene en ambos extremos bloques de polímero A, comprendiendo cada uno como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo como un segmento duro y teniendo en las partes adyacentes internas del mismo, es decir, entre el segmento duro y un segmento blando interno, bloques de polímero B, comprendiendo cada uno como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono, que es un bloque insaturado, la separación de microfases se hace más nítida, y el bloque de polímero A que comprende como componente principal una unidad monomérica aromática de vinilo tiene una cohesión más fuerte. Como resultado,
- 55 preferentemente, se puede mejorar la sensación pegajosa y la deformación permanente por compresión del caucho de copolímero aromático de vinilo (I).
- 60 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene una estructura de un tipo que contiene bloques de polímero B que comprenden cada uno de ellos como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono no solo en ambos extremos, sino dentro de la cadena molecular del mismo, la composición reticulada de la presente realización tiene, preferentemente, una resistencia al aceite y
- 65

una deformación permanente por compresión mejoradas.

5 Entre los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos de vinilo que constituyen el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno, α-metilestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno.

Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más. El estireno es particularmente preferente desde el punto de vista de la disponibilidad industrial y los costes.

10 El dieno conjugado que constituye el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es una diolefina que tiene un par de dobles enlaces conjugados.

15 Entre los ejemplos de los dienos conjugados contenidos en el bloque de polímero B como se ha descrito anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno y 1,3-ciclohexadieno.

20 Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más. Son preferentes el isopreno y el 1,3-ciclohexadieno desde el punto de vista de que el bloque de polímero B tiende a no estar hidrogenado en las condiciones en las que el bloque de polímero C está hidrogenado.

25 Además, entre los ejemplos de los dienos conjugados contenidos en el bloque de polímero C como se ha descrito anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-octadieno, 2,4-octadieno, 3,5-octadieno, 1,3-nonadieno, 2,4-nonadieno, 3,5-nonadieno, 1,3-decadieno, 2,4-decadieno, 3,5-decadieno y 1,3-ciclohexadieno.

Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

30 El 1,3-butadieno es particularmente preferente desde el punto de vista de la facilidad de hidrogenación, y el bloque de polímero C es, preferentemente, un homobloque de dieno conjugado desde el punto de vista de la deformación permanente por compresión.

35 El número de átomos de carbono de los dienos conjugados utilizados en los bloques de polímero B y C es, preferentemente, de 15 o menos desde el punto de vista de la disponibilidad industrial y los costes.

40 Todas las especies monoméricas que tienen capacidad de polimerización aniónica son aplicables al resto de los componentes distintos de los componentes utilizados como "componentes principales", tales como una unidad monomérica aromática de vinilo que constituye el bloque A y una unidad monomérica de dieno conjugado que constituye el bloque B y el bloque C, que están contenidos en el bloque de polímero que constituye el caucho de copolímero aromático de vinilo (I).

45 Cuando un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que tiene una estructura que tiene un bloque insaturado, es decir, un bloque de polímero que tiene un doble enlace insaturado olefínico en un extremo, como se ha descrito anteriormente, preferentemente un bloque de monómero de dieno conjugado, principalmente el polímero de bloque B descrito anteriormente (bloque de polímero que comprende como componente principal una unidad monomérica de dieno conjugado que tiene 5 o más átomos de carbono) se utiliza como el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que constituye la composición reticulada de la presente realización, se observa una resistencia térmica muy excelente. Sin embargo, el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) no está limitado a una estructura especial de este tipo.

50 Como se ha descrito anteriormente, el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado. El contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado se puede ajustar por hidrogenación, y un producto hidrogenado de este tipo se puede utilizar, preferentemente, como el caucho de copolímero aromático de vinilo (I).

60 Es decir, la composición reticulada de la presente realización puede obtener una resistencia térmica y una resistencia mecánica excelentes mediante la utilización de un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado como caucho de copolímero aromático de vinilo (I), conteniendo el producto hidrogenado del 0,1 al 30% en masa de la unidad monomérica de dieno conjugado sin hidrogenar.

65 Además, el producto hidrogenado de un copolímero de bloque que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado, y que también contiene del 0,1 al 30% en masa de la unidad monomérica de dieno conjugado restante sin estar hidrogenada, es ventajoso desde el

punto de vista de la facilidad de producción y los costes.

Entre los ejemplos específicos del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que tiene una estructura que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, en el que el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado se ajusta por hidrogenación, se incluyen productos hidrogenados de un copolímero de bloque de estireno y butadieno (SBR), un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), y un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), en el que del 0,1 al 30% en masa del dieno conjugado se deja en un estado no hidrogenado.

Temperatura máxima de la tangente δ en la medición de viscoelasticidad dinámica

El caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ en una región de alta temperatura de 75°C a 125°C y una o más temperaturas máximas de la tangente δ en una región de baja temperatura de -70°C a -25°C, tal como se obtiene mediante la medición de la viscoelasticidad dinámica (frecuencia de medición: 1 Hz).

La temperatura máxima de la tangente δ en una región de temperatura alta es de 75°C a 125°C, preferentemente de 80°C a 110°C, más preferentemente de 90 a 105°C.

Por otro lado, la temperatura máxima de la tangente δ en una región de temperatura baja es de -70°C a -25°C, preferentemente de -60°C a -30°C, más preferentemente de -55°C a -35°C.

Una composición reticulada con buena elasticidad del caucho se obtiene mediante el ajuste de la temperatura máxima de la tangente δ a los intervalos anteriores.

El pico de la tangente δ puede controlarse mediante la incorporación de un bloque de copolímero aleatorio de un dieno conjugado y/o alquileno hidrogenado y un compuesto aromático de vinilo en la composición reticulada de la presente realización, o ajustando el contenido y la distribución del contenido de vinilo derivado de un dieno conjugado antes de la hidrogenación, la cantidad de hidrogenación del dieno conjugado, la cantidad, la distribución, y la distribución del peso molecular de la α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono derivados del alquileno, y el contenido de un bloque que comprende como componente principal un compuesto aromático de vinilo.

La temperatura máxima de la tangente δ del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) se puede medir por el método descrito en los ejemplos que se describirán a continuación.

Peso molecular promedio en peso

El peso molecular promedio en peso del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) se puede medir en términos de poliestireno utilizando GPC. El peso molecular promedio en peso es, preferentemente, de 5.000 a 2.000.000, más preferentemente de 10.000 a 1.000.000, más preferentemente de 30.000 a 500.000, desde el punto de vista del equilibrio de la productividad, la procesabilidad y la resistencia mecánica, y la deformación permanente por compresión de la composición reticulada de la presente realización.

La distribución del peso molecular (M_w/M_n) (relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n)) del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es, preferentemente, 10 o menos, más preferentemente de 1,01 a 5, más preferentemente de 1,01 a 2, desde el punto de vista del equilibrio de la procesabilidad y la resistencia mecánica.

Debe tenerse en cuenta que, con respecto al peso molecular promedio en peso, se realiza la medición mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y el peso molecular resultante del pico en el cromatograma se convierte utilizando una curva de calibración determinada a partir de la medición del poliestireno estándar comercial (preparado utilizando un peso molecular máximo del poliestireno estándar) para determinar el peso molecular promedio en peso.

La distribución del peso molecular del copolímero de bloque hidrogenado puede determinarse de manera similar a partir de la medición mediante GPC.

Microestructura

La microestructura (el porcentaje de vinilo en cis y vinilo en trans) de la porción de la unidad monomérica de dieno conjugado en el copolímero de bloque en el estado anterior a la hidrogenación del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) anterior se puede cambiar de forma arbitraria mediante la utilización de un compuesto polar o similar. Cuando se utiliza 1,3-butadieno como el dieno conjugado, el contenido de enlaces 1,2-vinilo generalmente es del 5 al 90% en masa y cuando se utiliza isopreno como el dieno conjugado, el contenido de enlaces 3,4-vinilo es,

generalmente, del 3 al 80% en masa.

Sin embargo, desde el punto de vista de la productividad, cuando se utiliza 1,3-butadieno como el dieno conjugado, el contenido de enlaces 1,2-vinilo es, preferentemente, del 10 al 80% en masa, más preferentemente del 20 al 75% en masa, más preferentemente del 25 al 75% en masa.

Cuando se utiliza isopreno como el dieno conjugado, el contenido de enlaces 3,4-vinilo es, preferentemente, del 5 al 70% en masa.

El contenido de la unidad monomérica aromática de vinilo en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) anterior se puede determinar mediante la utilización de un espectrofotómetro del ultravioleta o similar.

El contenido de enlace de vinilo en base a la unidad monomérica de dieno conjugado y el grado de hidrogenación del bloque de polímero que constituye el caucho de copolímero de vinilo aromático (I) se pueden determinar mediante la utilización de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN).

El peso molecular de un bloque de homopolímero de la unidad monomérica aromática de vinilo se puede determinar midiendo, con un espectrofotómetro de ultravioleta y GPC, los componentes del bloque de homopolímero (en este caso, se excluyen los componentes que tienen un grado de polimerización de 30 o menor) de la unidad monomérica aromática de vinilo obtenida por la descomposición de un copolímero de bloque antes de la hidrogenación, de acuerdo con un método (I. M. KOLTHOFF, y otros, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)) de descomposición oxidativa del copolímero de bloque mediante hidróperóxido de di-terc-butilo utilizando tetróxido de osmio como catalizador. El contenido se puede determinar mediante un espectrofotómetro de ultravioleta o similar.

Método de polimerización de (I)

Se puede aplicar un método conocido al método de polimerización para producir el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) anterior y, por ejemplo, son aplicables los métodos descritos en las publicaciones de patente japonesa no. S36-19286, S43-17979, S46-32415, S49-36957, S48-2423, S48-4106, S56-28925 y S51-49567 y las patentes japonesas abiertas a inspección pública no. S59-166518 y S60-186577.

Caucho de copolímero etilénico (II)

Entre los ejemplos del caucho de copolímero etilénico (II) que constituye la composición reticulada de la presente realización se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, un elastómero en el que se copolimeriza el etileno con α -olefina, tal como propileno, 1-buteno y 1-penteno, y un caucho de copolímero etilénico en el que estos monómeros se copolimerizan con un dieno no conjugado.

Entre los ejemplos del dieno no conjugado se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno (MNB), 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitoclopentadieno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-vinil-norborneno, dicitoclooctadieno y norborneno de metileno.

Entre los ejemplos del caucho de copolímero etilénico (II) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, un caucho de copolímero de etileno-propileno, un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado, un caucho de copolímero de etileno-1-buteno, un caucho de copolímero de etileno-1-buteno-dieno no conjugado y un caucho de copolímero de etileno-propileno-1-buteno.

Entre ellos, un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM) es preferente desde el punto de vista de la capacidad de reticulación.

Además, el contenido de etileno del caucho de copolímero etilénico (II) está, preferentemente, en el intervalo del 40 al 80% en masa, más preferentemente en el intervalo del 50 al 75% en masa, más preferentemente en el intervalo del 60 al 75% en masa. Al establecer el intervalo anterior, el equilibrio entre la facilidad de producción y la deformación permanente por compresión y la resistencia a la tracción a altas temperaturas es bueno, lo que es muy satisfactorio.

Además, el contenido de dieno no conjugado del caucho de copolímero etilénico (II) es, preferentemente, del 0,5 al 8% en masa, más preferentemente del 4 al 8% en masa.

La composición reticulada de la presente realización puede obtener el efecto de mejora de la deformación permanente por compresión ajustando el contenido de dieno no conjugado del caucho de copolímero etilénico (II) al 0,5% en masa o más. Además, la manejabilidad se mejora ajustando el contenido de dieno no conjugado al 8% en masa o menos.

La viscosidad de Mooney ML¹⁺⁴ (125°C) del caucho de copolímero etilénico (II): (el precalentamiento se lleva a cabo

ES 2 613 713 T3

durante 1 minuto seguido de la medición durante 4 minutos. La temperatura de medición es de 125°C) es, preferentemente, de 10 a 180, más preferentemente, de 20 a 150.

5 Cuando la viscosidad de Mooney ML¹⁺⁴ (125°C) del caucho de copolímero etilénico (II) es 10 o más, la composición reticulada de la presente realización tiene una buena deformación permanente por compresión, y cuando la viscosidad es de 180 o menos, la composición tiene buena moldeabilidad.

10 La cantidad de mezcla del caucho de copolímero etilénico (II) es de 1 a 99 partes en masa cuando la cantidad del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) + el caucho de copolímero etilénico (II) = 100 partes en masa.

15 Cuando el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II) se utilizan en combinación, las partículas de caucho reticuladas formadas mediante reticulación dinámica pueden microdispersarse de forma eficaz, mejorando de este modo la resistencia mecánica y la deformación permanente por compresión.

20 Cuanto menor es el tamaño de las partículas de caucho reticuladas dispersadas en la matriz formada por la resina olefínica, mayor es la tendencia de mejora de la deformación permanente por compresión y la resistencia mecánica.

25 El tamaño de las partículas de caucho reticuladas dispersadas en la composición reticulada de la presente realización es, preferentemente, de 1 µm menos, más preferentemente de 0,5 µm o menos, más preferentemente 0,3 µm o menos, y aún más preferentemente de 0,1 µm o menos.

30 Por otra parte, en la presente realización, debido a que el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) contiene del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, tiene una velocidad de reticulación más cercana a la del caucho de copolímero etilénico (II). Por lo tanto, se puede conseguir el efecto de suprimir la irregularidad de la reticulación, la superficie rugosa y el mal aspecto de la composición reticulada, y la reducción de las propiedades mecánicas, la deformación permanente por compresión, y similares controlando adecuadamente la velocidad de reticulación de ambos cauchos.

35 Resina olefínica (III)

La resina olefínica (III) contenida en la composición reticulada de la presente realización es, preferentemente, una resina olefínica cristalina.

40 La cantidad de mezcla de la resina olefínica (III) es de 10 a 100 partes en masa, preferentemente de 15 a 80 partes en masa, más preferentemente de 20 a 60 partes en masa, en base a 100 partes en masa del (I) + el (II).

45 Cuando el contenido de la resina olefínica (III) es de 10 partes en masa o más, la composición reticulada tiene suficiente termoplaticidad y buena procesabilidad de moldeo.

50 Por otro lado, cuando el contenido es de 100 partes en masa o menos, la composición reticulada tiene suficiente flexibilidad.

55 La resina olefínica (III) contenida en la composición reticulada de la presente realización incluye un homopolímero cristalino de etileno o de propileno y un copolímero cristalino que comprende como componentes principales etileno y propileno.

60 Entre los ejemplos de la resina olefínica (III) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, polímeros etilénicos cristalinos tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad y un copolímero de etileno-1-buteno, y polímeros de propileno cristalinos, tales como polipropileno, particularmente polipropileno isotáctico, un copolímero de propileno-etileno, y un copolímero de propileno-1-buteno. Entre ellos, se prefiere una resina de propileno y el polipropileno es preferente desde el punto de vista de la resistencia térmica.

65 Agente de reticulación (IV)

La cantidad de mezcla del agente de reticulación (IV) con la composición reticulada de la presente realización es de 0,01 a 50 partes en masa, preferentemente de 0,05 a 40 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 30 partes en masa, en base a 100 partes en masa del (I) + el (II).

70 Cuando la cantidad del agente de reticulación (IV) utilizado es 0,01 partes en masa o más, se puede formar suficiente enlace de reticulación en la composición reticulada de la presente realización, y cuando la cantidad es de 50 partes en masa o menos, se puede evitar de forma eficaz la salida de un ablandador de caucho (V), que se describe más adelante, la reducción de las propiedades mecánicas y similares.

75 El tipo de agente de reticulación (IV) no está particularmente limitado, pero se pueden utilizar los agentes de reticulación conocidos convencionalmente.

Entre los ejemplos del agente de reticulación (IV) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, un peróxido orgánico, un compuesto de azufre, un compuesto de resina de fenol, un compuesto quinoide, un compuesto de bismaleimida, un compuesto de isocianato, un compuesto de tiuram, disulfuro de morfina y un compuesto de hidrosilicona.

5 Además, el agente de reticulación se puede utilizar opcionalmente en combinación con un agente auxiliar de la reticulación, tal como ácido esteárico, ácido oleico, estearato de cinc y óxido de cinc, un agente de co-reticulación y un acelerador de la vulcanización.

10 Como auxiliar de la reticulación se pueden utilizar agentes auxiliares de la reticulación conocidos convencionalmente, y entre los ejemplos se incluyen compuestos de metacrilato polifuncionales, tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol que tiene de 9 a 14 unidades de etilenglicol que se repiten, trimetacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, dimetacrilato de 2-metil-1,8-octanodiol y dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, compuestos de acrilato polifuncionales, tales como diacrilato de polietilenglicol, diacrilato etoxilado de 15 ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol y diacrilato de propilenglicol, y compuestos de vinilo polifuncionales tales como butirato de vinilo, estearato de vinilo, divinilbenceno y cianurato de trialilo.

20 Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

Se puede esperar una reacción de reticulación uniforme y eficiente a partir de estos compuestos.

Ablandador de caucho (V)

25 La composición reticulada de la presente realización puede contener además de 1 a 300 partes en masa de un ablandador de caucho (V) en base a 100 partes en masa del (I) + el (II).

El tipo de ablandador de caucho (V) no está particularmente limitado y se puede utilizar un ablandador a base de 30 aceite mineral y/o un ablandador a base de resina sintética.

El ablandador a base de aceite mineral es, generalmente, una mezcla de un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo no aromático (un hidrocarburo nafténico y un hidrocarburo parafínico). La mezcla en la que el número de átomos de carbono de un hidrocarburo parafínico es el 50% o más del número total de átomos de carbono se denomina aceite parafínico. Por otra parte, la mezcla en la que el número de átomos de carbono de un hidrocarburo nafténico es del 30 al 45% del número total de átomos de carbono se denomina aceite nafténico, y la mezcla en la que el número de átomos de carbono de un hidrocarburo aromático es del 35% o más del número total de átomos de carbono se denomina aceite aromático.

40 Entre ellos, un ablandador de caucho utilizado adecuadamente en la presente invención es un aceite parafínico.

Entre los ejemplos de los compuestos que constituyen aceite parafínico se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, compuestos parafínicos que tienen de 4 a 155 átomos de carbono, preferentemente compuestos parafínicos que tienen de 4 a 50 átomos de carbono. Entre los ejemplos específicos se incluyen n-parafinas (hidrocarburos saturados lineales) tales como butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, eicosano, heneicosano, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, hentriacontano, dotriacontano, pentatriacontano, hexacontano, y heptacontano; isoparafinas (hidrocarburos saturados ramificados) tales como isobutano, isopentano, neopentano, isohexano, isopentano, neohexano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 3-etilpentano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 2,2,3-trimetilbutano, 3-metilheptano, 2,2-dimetilhexano, 2,3-dimetilhexano, 2,4-dimetilhexano, 2,5-dimetilhexano, 3,4-dimetilhexano, 2,2,3-trimetilpentano, isooctano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,3,3-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano, isononano, 2-metilnonano, isodecano, isoundecano, isododecano, isotridecano, isotetradecano, isopentadecano, isooctadecano, isonanododecano, isoeicosano y 4-etil-5-metiloctano; ; y derivados de estos hidrocarburos saturados.

55 Estos aceites parafínicos se utilizan como una mezcla y, preferentemente, líquidos a temperatura ambiente.

Entre los ejemplos de aceites parafínicos disponibles comercialmente que son líquidos a temperatura ambiente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, NA Solvent (aceite de hidrocarburo isoparafínico) fabricado por NOF Corporation, PW-90 (aceite de proceso n-parafínico) fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., IP-Solvent 2835 (hidrocarburo isoparafínico sintético que contiene el 99,8% en masa o más de isoparafina) fabricado por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd, y Neothiozole (aceite de proceso n-parafínico) fabricado por Sanko Chemical Industry Co., Ltd.

65 Además, una pequeña cantidad de hidrocarburos insaturados y derivados de los mismos puede estar presente en combinación con los hidrocarburos no aromáticos adecuados como componente del ablandador de caucho (V).

ES 2 613 713 T3

5 Entre los ejemplos de los hidrocarburos insaturados se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, hidrocarburos etilénicos tales como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1-hexeno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno; e hidrocarburos acetilénicos, tales como acetileno, metilacetileno, 1-butino, 2-butino, 1-pentino, 1-hexino, 1-octino, 1-nonino y 1-decino.

10 Entre los ejemplos de ablandador de resina sintética se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, polibuteno y polibutadieno de bajo peso molecular.

El ablandador de caucho (V) como se ha descrito anteriormente se puede añadir de forma arbitraria en una proporción de 1 a 300 partes en masa en base a 100 partes en masa del (I) + el (II).

15 Con el fin de obtener una composición reticulada excelente en el equilibrio entre la flexibilidad y las propiedades físicas, la proporción es, más preferentemente, de 50 a 250 partes en masa, más preferentemente de 100 a 200 partes en masa.

20 Cuando la proporción es 1 parte en masa o más, la composición reticulada de la presente realización presenta una flexibilidad suficiente, y cuando la proporción es de 300 partes en masa o menos, se pueden evitar la salida del ablandador y la reducción de las propiedades mecánicas de las composiciones reticuladas y los artículos moldeados.

Otros aditivos

25 La composición reticulada de la presente realización puede contener opcionalmente otros aditivos.

Entre los ejemplos de otros aditivos se incluyen un modificador de la dureza, y el modificador de la dureza no está particularmente limitado siempre que sea un modificador de la dureza conocido convencionalmente utilizado por lo general como modificador de la dureza contenido en una composición de elastómero termoplástico.

30 Entre los ejemplos del modificador de la dureza se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, aceite de ricino y derivados del mismo (tales como ácidos grasos, ésteres, polioles modificados, aceites sulfatados y sales, y productos deshidratados), aceite de terpeno; hidrocarburos terpénicos, éteres terpénicos, y similares que tienen 10 átomos de carbono, y resinas de petróleo; resinas obtenidas por copolimerización utilizando como materia prima un hidrocarburo insaturado obtenido en varias etapas de la industria de refinado de petróleo y la industria petroquímica, en particular en la etapa de descomposición de la nafta, entre las que se incluyen una resina de petróleo alifática utilizando una fracción C5 como materia prima, una resina de petróleo aromática utilizando una fracción C9 como materia prima, una resina de petróleo alicíclica utilizando dicitlopentadieno como materia prima, una resina de terpeno, una resina de petróleo copolimerizada en la que se copolimerizan dos o más de los hidrocarburos insaturados anteriores, y una resina de petróleo hidrogenada obtenida mediante hidrogenación de estas resinas.

40 Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

45 Además, la composición reticulada de la presente realización puede contener cualquier carga y retardante de llama.

La carga y el retardante de llama no están particularmente limitados, siempre que se utilicen generalmente como materiales que están contenidos en una resina polar o un polímero similar al caucho.

50 Entre los ejemplos de la carga se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, cargas inorgánicas tales como sílice, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de bario, negro de carbono, fibra de vidrio, perlas de vidrio, globos de vidrio, escamas de vidrio, grafito, óxido de titanio, fibras cortas de titanato de potasio, fibra de carbono, alúmina, arcilla de caolín, ácido silícico, silicato de calcio, cuarzo, mica, talco, arcilla, óxido de circonio, fibras cortas del titanato de potasio, óxido de aluminio, y partículas de metal; y cargas orgánicas tales como virutas de madera, polvo de madera y pulpa.

55 Entre las formas de la carga se incluyen, pero sin limitarse a las mismas, una forma escamosa, una forma esférica, una forma granular, una forma en polvo y una forma amorfa.

60 Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

Entre los retardantes de llama se incluyen compuestos aromáticos halogenados o de fósforo que contienen bromo, compuestos de fósforo tales como compuestos a base de éster fosfórico, e hidróxidos metálicos. En los últimos años, son preferentes los retardantes de llama inorgánicos debido a un problema ambiental y similares.

65 Entre los ejemplos del retardante de llama inorgánico se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, principalmente compuestos metálicos hidratados, tales como hidróxidos metálicos, tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de

aluminio e hidróxido de calcio, óxidos metálicos tales como borato de cinc y borato de bario, así como carbonato de calcio, arcilla, carbonato de magnesio básico e hidrotalcita.

- 5 En la presente realización, los hidróxidos metálicos, tales como los retardantes de llama de hidróxido de magnesio y de compuesto de fósforo son preferentes entre los anteriores retardantes de llama desde el punto de vista de la mejora en de la retardancia de llama.

Se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

- 10 Obsérvese que también es posible utilizar un retardante de llama que presente solamente una retardancia de llama baja por sí mismo, pero que sinérgicamente exhiba un efecto mayor cuando se utiliza en combinación con otro compuesto, o se puede utilizar un retardante de llama conocido en combinación con un auxiliar de retardante de llama conocido.

- 15 La carga y el retardante de llama descritos anteriormente pueden haber sido tratados en su superficie con un agente de tratamiento de superficie, tal como un agente de acoplamiento de silano, antes de utilizarse.

- 20 Además, como se ha descrito anteriormente, la carga y el retardante de llama se pueden utilizar opcionalmente en combinación de dos o más. Cuando se utilizan en combinación, la combinación puede incluir, pero sin limitarse a las mismas, una combinación de componentes de carga, una combinación de componentes de retardantes de llama, y una combinación de una carga y un retardante de llama.

- 25 A la composición reticulada de la presente realización, se pueden añadir, opcionalmente, otros aditivos descritos en "Chemicals to be Incorporated into Rubber and Plastics" (editado por Rubber Digest Co., Ltd.) y similares, o mezclas de los mismos.

Propiedades físicas de la composición reticulada

- 30 Punto de reblandecimiento

La composición reticulada de la presente realización tiene un punto de reblandecimiento de 135°C o superior, más preferentemente de 140°C o superior, desde el punto de vista de que presenta una resistencia térmica, una resistencia térmica a largo plazo, y una resistencia al aceite excelentes.

- 35 El punto de reblandecimiento puede medirse mediante un método descrito en los ejemplos que se describen a continuación.

Grado de reticulación

- 40 Con el fin de mejorar la deformación permanente por compresión y el punto de reblandecimiento de la composición reticulada de la presente realización, la proporción (grado de reticulación) de la masa total de un producto reticulado del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y un producto reticulado del caucho de copolímero etilénico (II) en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II) que constituyen la composición reticulada de la presente realización es del 90% o más, de forma particularmente preferente del 93% o más.

El grado de reticulación puede medirse mediante un método descrito en los ejemplos que se describen a continuación.

- 50 Relación entre el punto de reblandecimiento y la dureza

La composición reticulada de la presente realización tiene, preferentemente, una relación en la que, en un intervalo de dureza (H) de 60 a 90, la relación entre un punto de reblandecimiento (S (°C)) y la dureza (H) satisface la siguiente condición:

$$55 \quad S \geq (1/2) \times H + 105$$

Aquí, la dureza (H) se refiere a la dureza Shore A mostrada en "(II-1) Dureza" que se describe en [II. Características de la composición reticulada] en [Ejemplos] que se describen a continuación.

- 60 El punto de reblandecimiento (S (°C)) se refiere al punto de reblandecimiento que se muestra en "(II-4) Punto de reblandecimiento" descrito en [II. Características de la composición reticulada] en [Ejemplos] que se describen a continuación.

- 65 Estos métodos de medición siguen los métodos descritos en [Ejemplos] que se describen a continuación.

Método para producir la composición reticulada

El método para producir la composición reticulada de la presente realización comprende: una etapa de mezclar una composición y reticular dinámicamente en condiciones de fusión, comprendiendo la composición,

5 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado;

10 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa del (I) + el (II); y de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa del (I) + el (II).

15 El método de reticulación dinámica no está particularmente limitado y se puede utilizar un método conocido convencionalmente.

20 Reticulación dinámica se refiere a un tratamiento de reticulación en estado dinámico, tal como amasado en fusión, y la composición reticulada resultante tiene una forma dispersa única que no se observa en el caso del tratamiento de reticulación no dinámica, lo que es ventajoso para el desarrollo de termoplasticidad de una composición reticulada.

25 Cualquiera de los aparatos de amasado en fusión capaces de mezclar de forma uniforme cada componente se puede utilizar como aparato para la reticulación dinámica, y entre los ejemplos se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, una amasadora, y un mezclador Banbury.

Especialmente, es preferente una extrusora de doble tornillo que tiene una fuerza de cizalladura grande durante el amasado y que permite un funcionamiento continuo.

30 El "amasado en fusión" significa mezclar una composición en estado de fusión a la temperatura del punto de fusión o superior de la composición que contiene (I) a (IV). La temperatura es, preferentemente, de 100 a 300°C, más preferentemente de 150 a 250°C.

Producto moldeado

35 Se pueden obtener varios productos moldeados mediante moldeo de la composición reticulada de la presente realización.

40 Entre los ejemplos de métodos de moldeo y conformación aplicables se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, conformado a presión, conformado al vacío, formación de espuma, extrusión de doble capa, moldeo por inyección de doble capa, conformado en fusión de alta frecuencia, moldeo por colada, y moldeo con calandria.

45 Además, la superficie del producto moldeado puede someterse opcionalmente a impresión, recubrimiento y decoración, tal como grabado en relieve, con el fin de mejorar el aspecto, la resistencia a la intemperie, la resistencia al rayado y similares.

50 Cuando se realiza un tratamiento de superficie con el fin de mejorar la capacidad de impresión, la capacidad de recubrimiento, y similares, el método de tratamiento de la superficie no está particularmente limitado, y se puede utilizar un método físico, un método químico y similares. Entre los ejemplos del método de tratamiento de superficie se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, el tratamiento de descarga por efecto corona, tratamiento con ozono, tratamiento con plasma, tratamiento con llama y tratamiento ácido-alcalino. Entre estos, es preferente el tratamiento de descarga por efecto corona desde el punto de vista de la facilidad de operación, los costes, el hecho de que es posible un tratamiento continuo, y similares.

55 Aplicaciones

60 La composición reticulada de la presente realización puede contener opcionalmente diversos aditivos para su utilización en diversas aplicaciones. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, (i) compuestos de carga de refuerzo, (ii) productos reticulados, (iii) espumas, (iv) películas de múltiples capas y hojas de múltiples capas, (v) materiales de construcción, (vi) materiales de insonorización para el control de la vibración, (vii) materiales de recubrimiento de cables, (viii) composiciones de fusión de alta frecuencia, (ix) materiales de moldeo por colada, (x) composiciones adhesivas, (xi) composiciones de asfalto, (xii) materiales de suministros médicos y (xiii) materiales para automóviles.

65 Por otra parte, entre los ejemplos de los productos moldeados se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, hojas, películas, tubos, telas no tejidas y productos moldeados fibrosos, y cuero sintético. Específicamente, se pueden

utilizar para materiales de envasado de alimentos, materiales de suministros médicos, electrónica para el hogar y piezas de la misma, dispositivos electrónicos y piezas de los mismos, piezas de automóviles, componentes industriales, artículos para el hogar, materias primas para juguetes, materias primas para calzado, materiales de fibra, materiales primas para adhesivos y modificadores de asfalto.

5 Entre los ejemplos de las partes de automóviles se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, rodales laterales, ojales, mandos, burlletes, maleteros, marcos de ventanas y materiales de sellado de los mismos, reposabrazos, tiradores, asas, cajas de consolas, reposacabezas, paneles de instrumentos, parachoques, alerones y cubiertas para almacenamiento de los dispositivos del *airbag*.

10 Entre los ejemplos del suministro médico se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, bolsas de sangre, bolsas de almacenamiento de plaquetas, bolsas para solución de infusión (solución de fármaco), bolsas para diálisis artificial, tubos médicos y catéteres.

15 Los productos moldeados se pueden utilizar además para mangueras industriales o para alimentos, mangueras de limpiador, embalaje para frigoríficos, diversos materiales de recubrimiento para cables eléctricos y otros, materiales de recubrimiento para empuñaduras, muñecas flexibles, sustratos para películas, láminas y cinta adhesiva, sustratos de películas protectoras de superficie y adhesivos para las películas, adhesivos para alfombras, películas para envasado extensible, películas termorretráctiles, materiales de recubrimiento para tuberías de acero recubiertas y selladores.

Ejemplos

25 La presente invención se describirá con más detalle mediante los ejemplos siguientes, pero el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos.

Los métodos de medición de las propiedades físicas y los métodos de evaluación aplicados a los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran a continuación.

30 I. Evaluaciones de la composición y la estructura del caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

(I-1) Contenido de estireno del caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

35 Se utilizó un copolímero de bloque aromático de vinilo no hidrogenado ((I) antes de la hidrogenación) para medir el contenido de estireno con un espectrofotómetro de ultravioleta (UV-2450, fabricado por Shimadzu Corp.).

(I-2) Contenido de bloque de estireno del caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

40 Se utilizó un copolímero de bloque aromático de vinilo no hidrogenado ((I) antes de la hidrogenación) para medir el contenido de bloque de estireno mediante el método de descomposición oxidativa con tetróxido de osmio, como se describe en I. M. Kolthoff, y otros, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946).

Se utilizó una solución de 0,1 g de ácido ósmico en 125 ml de terc-butanol para la descomposición del copolímero.

45 (I-3) Contenido de enlace de vinilo del caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

Se utilizó un copolímero de bloque aromático de vinilo no hidrogenado ((I) antes de la hidrogenación) para medir el contenido de enlace de vinilo con un espectrofotómetro de infrarrojos (FT/IR-230, fabricado por JASCO Corp.).

50 El contenido de enlace de vinilo del copolímero de bloque se calculó mediante el método de Hampton.

(I-4) Peso molecular y distribución del peso molecular del caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

55 El peso molecular y la distribución del peso molecular se midieron mediante GPC (aparato: HLC-8220, fabricado por Tosoh Corp.; columna: TSKgel SuperH-RC × 2 columnas).

Se utilizó tetrahidrofurano como disolvente.

La medición se realizó a una temperatura de 35°C.

60 El peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno se determinó utilizando una curva de calibración preparada utilizando poliestirenos estándar disponibles comercialmente cuyo peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio en número son conocidos.

65 Obsérvese que la distribución del peso molecular es una relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n).

(I-5) Grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad monomérica de dieno conjugado y contenido de isopreno en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

- 5 Un copolímero de bloque hidrogenado tras la hidrogenación se utilizó para medir estos valores con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (DPX-400, fabricado por BRUKER CORP. (Alemania)).

10 El contenido de un dieno no hidrogenado conjugado se calculó a partir del grado de hidrogenación del doble enlace de la unidad monomérica de dieno conjugado y el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) se calculó a partir del contenido del dieno conjugado no hidrogenado y el contenido de isopreno.

(I-6) Temperatura máxima de la tangente δ en el caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

- 15 Los datos de la viscoelasticidad dinámica se determinaron cortando una muestra en un tamaño de una anchura de 10 mm y una longitud de 35 mm, introduciendo la muestra en un aparato ARES (nombre comercial, fabricado por TA Instruments Co., Ltd.) en una geometría de tipo torsión y midiendo en las condiciones de una longitud de medición efectiva de 25 mm, una deformación del 0,5%, una frecuencia de 1 Hz y un velocidad de aumento de la temperatura de 3°C/min de -80°C a 150°C.

20 La temperatura máxima se determinó mediante la detección automática de picos mediante "RSI Orchestrator" (nombre comercial, fabricado por TA Instruments Co., Ltd.).

II. Características de la composición reticulada

- 25 (II-1) Dureza: la dureza se midió según la norma JIS K 7215.

30 Obsérvese que se utilizó una hoja de prensado que tiene un espesor de 6,3 mm como pieza de ensayo para la medición de la dureza de durómetro de tipo A.

Se determinó que la pieza de ensayo tenía prácticamente suficiente flexibilidad cuando tenía una dureza Shore A en el intervalo de 50 a 70.

35 (II-2) Tensión de tracción, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

El ensayo de tracción se realizó utilizando una pesa de No. 3 a una velocidad de travesaño de 500 mm/min de acuerdo con la norma JIS K6251. Tensión de tracción (100% Mo): Se midió la tensión a un alargamiento del 100%.

40 Resistencia a la tracción (Tb): Se midió la resistencia a la rotura. Alargamiento a la rotura (Eb): Se midió el alargamiento a la rotura.

(II-3) Deformación permanente por compresión

45 Se realizó la prueba de deformación permanente por compresión de acuerdo con la norma JIS K6262.

La prueba se realizó en las condiciones de medición de una temperatura de 120°C durante 22 horas.

50 Se determinó que la resistencia térmica era buena cuando la deformación permanente por compresión fue del 35% o menos.

(II-4) Punto de reblandecimiento

55 Una hoja de 2 mm de una composición reticulada se utilizó como muestra. La temperatura (°C) a la que una sonda que tiene una carga de 10 g penetra hasta 100 μ m en la hoja de muestra se midió a una velocidad de aumento de la temperatura de 3°C/min utilizando TEM 100 fabricado por SEIKO I & E Ltd. La temperatura resultante se definió como un punto de reblandecimiento.

(II-5) Procesabilidad del moldeo

60 Capacidad de moldeo por extrusión: una lámina que tiene una anchura de 50 mm y un espesor de 1 mm se extruyó y la capacidad de moldeo por extrusión se determinó globalmente mediante la observación de puntos duros debido a una mala fusión, las propiedades de descenso de nivel, el aspecto de la superficie y la forma.

o: Buena: Ningún problema en particular.

Δ : Ligeramente mala: Nivel intermedio entre buena y mala.

65 x: Mala: El nivel en que claramente se necesita una mejora.

(II-6) Grado de reticulación

Aproximadamente 100 mg de gránulos de una composición reticulada se pesaron como muestra, que se sumergió en 30 ml de ciclohexano en un recipiente sellado a 23°C durante 48 horas.

5 A continuación, esta muestra se recogió en un papel de filtro y se secó durante 72 horas o más hasta que tuviera un peso constante a temperatura ambiente.

10 Un valor obtenido restando la masa de todos los componentes insolubles en ciclohexano (tal como el agente de reticulación, el aditivo y la carga) que no sean un componente de caucho de copolímero y la masa de una resina olefínica (III) en la muestra antes de la inmersión en ciclohexano desde la masa del residuo seco se define como "la masa final corregida (Y)".

15 Por otra parte, la suma de la masa de los componentes reticulables, es decir, un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y un caucho de copolímero etilénico (II) de la muestra se define como "la masa inicial corregida (X)".

El grado de reticulación se calculó a partir de estos valores mediante la siguiente expresión.

20
$$\text{Grado de reticulación [\%]} = (Y/X) \times 100$$

Relación entre el punto de reblandecimiento (S) y la dureza (H) $S \geq (1/2) \times H + 105$

El valor de $(1/2) \times H + 105$ se calculó a partir de los valores de la (II-1) Dureza (dureza Shore A) y el (II-4) Punto de reblandecimiento.

25 A continuación, cada componente utilizado en los ejemplos y el ejemplo comparativo se muestra a continuación.

Preparación del catalizador de hidrogenación

30 El catalizador de hidrogenación utilizado para la reacción de hidrogenación de un polímero descrito a continuación se preparó mediante el método siguiente.

35 En un recipiente de reacción, cuya atmósfera se había reemplazado con nitrógeno, se cargó 1 litro de ciclohexano seco y purificado. A esto se añadieron 100 mmol de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio. A la mezcla se le añadió una solución de n-hexano que contenía 200 mmol de trimetilaluminio con suficiente agitación y se dejó que la mezcla resultante reaccionara a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días.

Preparación de caucho de copolímero aromático de vinilo (I)

40 Polímero A. Producto hidrogenado de isopreno-estireno-butadieno-estireno-isopreno

Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

45 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

55 A continuación, a ello se añadió una solución de ciclohexano que contenía 67 partes en masa de butadieno y la mezcla resultante se polimerizó durante 1 hora a 70°C.

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

60 A continuación, se cargó una solución de ciclohexano que contenía 1,5 partes en masa de isopreno y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C, para obtener un polímero de isopreno-estireno-butadieno-estireno-isopreno.

65 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de isopreno del 3% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 212.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 64.000 y una distribución del peso molecular de 1,05.

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

5 A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

10 Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero A), el grado de hidrogenación del butadieno fue del 100% y el del isopreno del 4%. La temperatura máxima de la tangente δ observada fue -43°C y 100°C.

Polímero B. Producto hidrogenado de estireno-isopreno-butadieno-isopreno-estireno

15 Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

20 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

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

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

35 A continuación, se cargó una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C, para obtener un polímero de estireno-isopreno-butadieno-isopreno-estireno.

40 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,8% en masa, un contenido de isopreno del 3% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 213.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 64.000 y una distribución del peso molecular de 1,04.

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

45 A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

50 Con respecto al grado de hidrogenación del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero B), el grado de hidrogenación del butadieno fue del 100% y el del isopreno del 5%. La temperatura máxima de la tangente δ observada fue -43°C y 100°C.

Polímero C. Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno

55 Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

60 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

65 A continuación, se añadió una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C, para obtener un polímero de estireno-butadieno-estireno.

5 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 212.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 63.000 y una distribución del peso molecular de 1,05.

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

15 A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero. Con respecto al grado de hidrogenación del butadieno del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero C), fue del 80%. La temperatura máxima de la tangente δ observada fue -49°C y 100°C.

Polímero D. Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno

20 Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

25 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

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

35 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 212.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 63.000 y una distribución del peso molecular de 1,03.

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

A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

45 Con respecto al grado de hidrogenación del butadieno del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero D), fue del 100%. El butadieno no se quedó en el polímero y el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado fue del 0% en masa. La temperatura máxima de la tangente δ fue de -42°C y 100°C.

Polímero E. Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno

50 Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

55 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

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

65 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 214.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 64.000 y una

distribución del peso molecular de 1,04.

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

A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

10 El grado de hidrogenación del butadieno del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero E) fue del 50% y el contenido de butadieno residual fue del 35% en masa del copolímero. La temperatura máxima de la tangente δ fue -48°C y 100°C.

Polímero F. Estireno-butadieno-estireno

15 Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

20 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 40 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,04 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

A continuación, se añadió una solución de ciclohexano que contenía 40 partes en masa de estireno y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C, para obtener un polímero de estireno-butadieno-estireno.

30 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 80% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 79,8% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 211.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 63.000 y una distribución del peso molecular de 1,04. La temperatura máxima de la tangente δ fue de -68°C y 100°C.

35 Polímero G. Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno

Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

40 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,03 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

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

50 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 314.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 91.000 y una distribución del peso molecular de 1,04.

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

60 A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

65 Con respecto al grado de hidrogenación del butadieno del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero E), fue del 70% y el contenido de butadieno residual fue del 21% en masa del copolímero. La temperatura máxima de la tangente δ fue -48°C y 100°C.

Polímero H. Producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno

Un reactor de tipo vaso con un volumen interno de 10 l y equipado con un agitador y una camisa se lavó y se secó y, después, la atmósfera del reactor se reemplazó con nitrógeno para llevar a cabo la polimerización por lotes.

5 En primer lugar, una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno se cargó en el reactor. A continuación, a ello se añadieron 0,03 partes en masa de n-butil litio en base a 100 partes en masa del total de monómeros y 0,55 mol de tetrametiletilendiamina (TMEDA) respecto a 1 mol del n-butil litio, y la mezcla resultante se polimerizó durante 30 minutos a 70°C.

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

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

20 El polímero obtenido tenía un contenido de estireno del 30% en masa, un contenido de bloque de poliestireno del 29,7% en masa, un contenido de enlace de vinilo de una parte de bloque de polibutadieno del 35% en masa, un peso molecular de todo el polímero de 321.000, un peso molecular del bloque de poliestireno de 94.000 y una distribución del peso molecular de 1,04.

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

A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizante en base a 100 partes en masa del polímero.

30 Con respecto al grado de hidrogenación del butadieno del copolímero de bloque hidrogenado resultante (polímero E), fue del 75% y el contenido de butadieno residual fue del 17,5% en masa del copolímero. La temperatura máxima de la tangente δ fue -47°C y 100°C.

Caucho de copolímero etilénico (II)

35 Nombre comercial del EPDM: Nordel IP 4770R (fabricado por The Dow Chemical Company).

Resina olefínica (III)

40 Nombre comercial de la resina de polipropileno: PL 500A (fabricado por SunAllomer Ltd.), MFR (230°C, 2,16 kg); 3,3 g/min.

Agente de reticulación (IV)

45 Nombre comercial de la resina fenólica de polimetilol: TACKIROL 250-I (fabricado por Taoka Chemical Co., Ltd.).

Auxiliar de la reticulación (V)

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

50 Ablandador de caucho (VI)

Nombre comercial del aceite de parafina: PW-380 (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Ejemplos 1 a 7, ejemplos comparativos 1 a 10

55 Cada uno de los componentes como se han descrito anteriormente se amasó en fusión de acuerdo con la relación de componentes como se muestra en la tabla 1 siguiente utilizando una extrusora de doble tornillo (fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd.) a una temperatura del cilindro de 210°C y una velocidad de rotación del tornillo de 250 rpm para producir una composición reticulada.

60 Los resultados de medición de las propiedades físicas de las composiciones reticuladas resultantes se muestran en las tablas 1 y 2.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Caucho de copolímero aromático de vinilo (I) (A)	50		100			
Caucho de copolímero aromático de vinilo (I) (B)		50			50	50
Caucho de copolímero etilénico (II)	50	50		100	50	50
Resina olefínica (III)	30	30	30	30	30	5
Agente de reticulación (IV)	3	3	3	3		3
Auxiliar de la reticulación (V)	5	5	5	5		5
Ablandador de caucho (VI)	100	100	100	100	100	100
Dureza Shore A	65	65	68	65	64	64
Tb	6,8	6,9	5,9	7,1	6,5	5,3
100% Mo	2,8	2,9	2,7	3,1	2,4	2,4
Eb	550	560	530	520	760	370
Deformación permanente por compresión	32	31	39	40	74	49
Punto de reblandecimiento	145	147	130	70	106	93
Procesabilidad de moldeo	○	○	○	Δ	○	×
Grado de reticulación	91	92	85	92	0	94
1/2 x dureza shore A + 105	137,5	137,5	139	137,5	137	137

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Caucho de copolímero aromático de vinilo (I) (A)	50		100			
Caucho de copolímero aromático de vinilo (I) (B)		50			50	50
Caucho de copolímero etilénico (II)	50	50		100	50	50
Resina olefínica (III)	30	30	30	30	30	5
Agente de reticulación (IV)	3	3	3	3		3
Auxiliar de la reticulación (V)	5	5	5	5		5
Ablandador de caucho (VI)	100	100	100	100	100	100
Dureza Shore A	65	65	68	65	64	64
Tb	6,8	6,9	5,9	7,1	6,5	5,3
100% Mo	2,8	2,9	2,7	3,1	2,4	2,4
Eb	550	560	530	520	760	370
Deformación permanente por compresión	32	31	39	40	74	49
Punto de reblandecimiento	145	147	130	70	106	93
Procesabilidad de moldeo	○	○	○	Δ	○	x
Grado de reticulación	91	92	85	92	0	94
1/2 x dureza shore A + 105	137,5	137,5	139	137,5	137	137

Como se muestra en las tablas 1 y 2, las composiciones reticuladas de los ejemplos 1 a 7 fueron excelentes en cuanto a flexibilidad, resistencia mecánica y resistencia térmica y mostraron buenos resultados también en la procesabilidad de moldeo.

5 **Aplicabilidad industrial**

La composición reticulada de la presente invención tiene aplicabilidad industrial, como en compuestos de carga de refuerzo, productos reticulados, espumas, materiales para películas de múltiples capas y hojas de múltiples capas, materiales de construcción, materiales insonorizados de control de vibraciones, materiales de recubrimiento de cables, composiciones de fusión de alta frecuencia, materiales de moldeo por colada, composiciones adhesivas, composiciones de asfalto, materiales de suministros médicos, materiales de automóviles, y similares; y el producto moldeado tiene aplicabilidad industrial como láminas, películas, tubos, telas no tejidas y productos moldeados fibrosos, cuero sintético, materiales de envasado de alimentos, materiales de suministros médicos, electrónica para el hogar y piezas de la misma, dispositivos electrónicos y piezas de los mismos, componentes industriales, artículos para el hogar, materias primas para juguetes, materias primas para calzado, materiales de fibra, materias primas para adhesivos y modificadores de asfalto. En particular, el producto moldeado tiene aplicabilidad industrial como parte sustitutiva del caucho vulcanizado que se ha utilizado como pieza de automóvil.

20

REIVINDICACIONES

1. Composición reticulada obtenida por reticulación de una composición, que comprende:

5 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 al 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre 75°C y 125°C y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre -70°C y -25°C, tal como se han obtenido mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz);

10 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

15 de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa de una cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II); y

de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II),

20 en la que el punto de reblandecimiento es de 135°C o superior, y

en la que la proporción (grado de reticulación) de una masa total de un producto reticulado del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y un producto reticulado del caucho de copolímero etilénico (II) en base a la masa total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II) es del 90% o más.

25 2. Composición reticulada, según la reivindicación 1, en la que el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) tiene un bloque de monómero de dieno conjugado en un extremo.

30 3. Composición reticulada, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el caucho de copolímero aromático de vinilo (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque aromático de vinilo que comprende una unidad monomérica aromática de vinilo y una unidad monomérica de dieno conjugado.

35 4. Composición reticulada, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además de 1 a 300 partes en masa de un ablandador de caucho (V) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II).

5. Composición reticulada, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el caucho de copolímero etilénico (II) es un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM).

40 6. Composición reticulada, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina olefínica (III) es polipropileno.

7. Procedimiento para producir una composición reticulada, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende: una etapa de mezclar una composición y reticularla dinámicamente en condiciones de fusión, comprendiendo la composición,

45 de 1 a 99 partes en masa de un caucho de copolímero aromático de vinilo (I) que comprende del 5 a 70% en masa de una unidad monomérica aromática de vinilo y del 0,1 al 30% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre 75°C y 125°C y que tiene una o más temperaturas máximas de la tangente δ entre -70°C y -25°C, tal como se han obtenido mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz);

50 de 99 a 1 partes en masa de un caucho de copolímero etilénico (II);

de 10 a 100 partes en masa de una resina olefínica (III) en base a 100 partes en masa de una cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II); y

55 de 0,01 a 50 partes en masa de un agente de reticulación (IV) en base a 100 partes en masa de la cantidad total del caucho de copolímero aromático de vinilo (I) y el caucho de copolímero etilénico (II).

8. Producto moldeado obtenido por moldeo de la composición reticulada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

60 9. Composición reticulada, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende un caucho de copolímero aromático de vinilo, un caucho de copolímero etilénico, una resina olefínica y un agente de reticulación, en la que, en un intervalo de dureza (H: dureza Shore A) de 60 a 90, una relación entre un punto de reblandecimiento (S (°C)) y la dureza (H: dureza Shore A) satisface la condición siguiente:

$$S \geq (1/2) \times H + 105.$$