

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 035**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)	<b>B29K 23/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 23/10</b>	(2006.01)
<b>B32B 18/00</b>	(2006.01)	<b>B29K 705/02</b>	(2006.01)	<b>C09J 153/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 9/00</b>	(2006.01)	<b>B29C 45/14</b>	(2006.01)		
<b>B32B 9/04</b>	(2006.01)	<b>B32B 15/08</b>	(2006.01)		
<b>B32B 25/04</b>	(2006.01)	<b>B29C 45/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)	<b>B32B 15/085</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)	<b>B29C 70/68</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)	<b>C04B 35/634</b>	(2006.01)		
<b>B29K 96/04</b>	(2006.01)	<b>C04B 37/00</b>	(2006.01)		
<b>B29K 105/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 53/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12865189 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2803701**

54 Título: **Composición de polímero termoplástico y artículo moldeado**

30 Prioridad:

**11.01.2012 JP 2012002956**

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

**21.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MINAMIDE, ASAKO;  
MASUDA, MIKIO y  
SUZUKI, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 626 035 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de polímero termoplástico y artículo moldeado

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero termoplástico que se puede adherir a un material cerámico, un metal o una resina sintética sin realizar un tratamiento de imprimación o similar y que tiene excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, resistencia térmica y estabilidad de almacenamiento, y a un artículo moldeado de la misma, y se refiere igualmente a un método para la producción del artículo moldeado, particularmente un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética, mediante moldeo por inserción.

10 Los materiales cerámicos, los metales y las resinas sintéticas, que tienen excelentes durabilidad, resistencia térmica y resistencia mecánica, se emplean ampliamente en diversos usos tales como en aparatos domésticos, piezas electrónicas, piezas mecánicas y piezas de automóviles. Esos elementos se usan a veces mediante adhesión a un elemento elastómero con excelente flexibilidad, o combinación con el mismo, con el fin de unirlo a otro elemento estructural o con el fin de absorber impactos, prevenir roturas o sellar, dependiendo del uso previsto, de la estructura de la pieza y del método de uso.

15 Como tal elemento elastómero, a veces se usa preferentemente un elastómero termoplástico estirénico que tiene excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas y moldeabilidad. El elastómero termoplástico estirénico usado en el presente documento significa un copolímero de bloques que tiene un bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático y un bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado, o un producto hidrogenado del mismo. No obstante, el elastómero termoplástico estirénico es un material que tiene baja polaridad y su fuerza adhesiva a un material cerámico, un metal o similar no es suficiente, y el elastómero termoplástico estirénico presenta un problema en cuanto a que la adhesión por fusión es difícil como tal. Por esta razón, a fin de que un material cerámico o un metal y el elastómero termoplástico estirénico se adhieran entre sí, se divulga un método de aplicación de un adhesivo o de aplicación previa de un tratamiento de imprimación a la superficie del material cerámico, metal o resina sintética (véanse los documentos de patente 1 a 6).

25 Sin embargo, los métodos divulgados en los documentos de patente 1 a 6 presentan los problemas no solo de que las etapas son complicadas, sino también de que la productividad disminuye y los costes de producción aumentan.

30 Para esos problemas, se divulga una composición de polímero termoplástico que contiene un elastómero termoplástico estirénico, una poliolefina modificada y un plastificante (véase el documento de patente 7). Esta composición de polímero termoplástico se puede adherir a un material cerámico, un metal y una resina sintética solamente mediante tratamiento térmico sin aplicar un adhesivo o realizar un tratamiento de imprimación.

Asimismo, el documento de patente 8 divulga una composición de polímero termoplástico que contiene un elastómero termoplástico estirénico específico y una poliolefina funcional, en la cual el sobremoldeo a un soporte polar que contiene poliamida es posible y la compresión fijada a alta temperatura es pequeña.

Referencias de la técnica relacionadas

35 Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-A-2006-291019

Documento de patente 2: JP-A-2006-206715

Documento de patente 3: JP-A-63-25005

Documento de patente 4: JP-A-9-156035

40 Documento de patente 5: JP-A-2009-227844

Documento de patente 6: JP-A-2010-1364

Documento de patente 7: JP-A-2001-192527

Documento de patente 8: JP-T-2006-528255

45 El documento WO 2009/151029 A1 divulga un material sellante y un módulo de batería solar en el que se usa el mismo.

5 Sin embargo, con respecto a la composición de polímero termoplástico divulgada en el documento de patente 7, cuando un artículo moldeado que incluye la composición de polímero termoplástico adherida a un metal o a una resina sintética se sitúa en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior, la adhesividad de la composición de polímero termoplástico disminuye hasta un grado prácticamente insuficiente. Este fenómeno llega a ser un problema en piezas de automóviles expuestas a una temperatura de 60 °C o superior en verano. Además, la composición de polímero termoplástico divulgada en el documento de patente 7 no siempre se adhiere con la fuerza suficiente mediante moldeo por inserción, y esto llega a ser un problema en el caso en el que se usa la composición de polímero termoplástico mediante adhesión a un material de carcasa de instrumentos eléctricos y electrónicos, instrumentos de OA, aparatos eléctricos de uso doméstico y similares.

10 En la composición de polímero termoplástico divulgada en el documento de patente 8, se debe usar sustancialmente una gran cantidad de un plastificante para garantizar la moldeabilidad. El sangrado del plastificante se produce cuando el artículo moldeado se ha almacenado durante un largo periodo de tiempo, las características de adhesividad disminuyen y la estabilidad de almacenamiento llega a alterarse.

15 De todo lo anterior, se requiere que las composiciones de polímero termoplástico divulgadas en los documentos de patente 7 y 8 sean mejoradas adicionalmente.

20 De acuerdo con esto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero termoplástico que se pueda adherir a un material cerámico, un metal o una resina sintética sin realizar un tratamiento de imprimación o similar y que tenga excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, resistencia térmica y estabilidad de almacenamiento, y un artículo moldeado de la misma, y proporcionar además un método para la producción de un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiera a un material cerámico, un metal o una resina sintética, mediante moldeo por inserción.

De acuerdo con la presente invención, el objeto anterior se puede obtener proporcionando:

25 [1] Una composición de polímero termoplástico que incluye de 10 a 120 partes en masa de una resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes en masa de un elastómero termoplástico (A) que es un copolímero de bloques que comprende un bloque polimérico que comprende unidades de un compuesto de vinilo aromático; y un bloque polimérico que comprende unidades de un compuesto de dieno conjugado con una cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 de un 40 % en moles o superior, o un producto hidrogenado del copolímero de bloques,

30 comprendiendo la composición de polímero termoplástico adicionalmente una resina fijadora (C) en una cantidad de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

con la condición de que esté excluida una composición de polímero termoplástico que contiene 1 parte en masa o más de una resina de polivinil acetato;

[2] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con el apartado [1] anterior, en la que las unidades de compuesto de dieno conjugado son unidades de isopreno;

35 [3] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con los apartados [1] y [2] anteriores, que comprende de 10 a 100 partes en masa de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A);

40 [4] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [3] anteriores, en la que el elastómero termoplástico (A) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 70000 a 200000, y es un copolímero de bloques lineal;

[5] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [4] anteriores, en la que la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es una resina de polipropileno modificada con un ácido carboxílico;

45 [6] Un artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [5] anteriores;

[7] El artículo moldeado de acuerdo con el apartado [6] anterior, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico, un metal y una resina sintética;

50 [8] El artículo moldeado de acuerdo con el apartado [7] anterior, en el que los materiales cerámicos, los metales o las resinas sintéticas se adhieren entre sí mediante la composición de polímero termoplástico, o al menos dos tipos seleccionados entre un material cerámico, un metal y una resina sintética se adhieren entre sí mediante la composición

de polímero termoplástico:

5 [9] Un método para producir el artículo moldeado de acuerdo con el apartado [6] anterior mediante moldeo por inserción, que comprende llenar un molde que sujeta una pieza de inserción con la composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [5] anteriores, y moldear la composición de polímero termoplástico, en el que la temperatura de la pieza de inserción durante el moldeo por inserción es de 30 a 150 °C; y

[10] Un método para producir el artículo moldeado de acuerdo con el apartado [6] anterior, que usa al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico, un metal y una resina sintética como pieza de inserción.

10 Una composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede adherir a un material cerámico, un metal o una resina sintética sin realizar un tratamiento de imprimación o similar y tiene excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad, estabilidad de almacenamiento y resistencia térmica. Por supuesto, la composición de polímero termoplástico se puede adherir a un material cerámico, un metal o una resina sintética que ha sido sometido a un tratamiento de imprimación.

15 Un artículo moldeado en el que una composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética tiene una adhesividad prácticamente suficiente incluso si se sitúa en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior, y se puede usar en una amplia variedad de usos. Asimismo, se puede producir un artículo moldeado en el que una composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere en el mismo a un material cerámico, un metal o una resina sintética con una mayor resistencia de adherencia, y el artículo moldeado así producido se puede emplear en usos que requieren una mayor resistencia de adherencia.

20 Adicionalmente, un artículo moldeado de la presente invención puede mantener una buena adhesividad sin el sangrado del plastificante o similar incluso si el artículo moldeado se almacena durante un largo periodo de tiempo.

La Fig. 1 es una vista frontal de un molde con lado móvil para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

25 La Fig. 2 es una vista horizontalmente transversal de un molde con lado móvil para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

La Fig. 3 es una vista verticalmente transversal de un molde con lado móvil para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

La Fig. 4 es una vista frontal de un molde con lado fijo para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

30 La Fig. 5 es una vista horizontalmente transversal de un molde con lado fijo para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

La Fig. 6 es una vista verticalmente transversal de un molde con lado fijo para moldeo por inserción, empleado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

35 Se describirán en primer lugar una composición de polímero termoplástico y un artículo moldeado de la misma, y después se describirá un método para producir un artículo moldeado mediante moldeo por inserción.

[Composición de polímero termoplástico]

40 Una composición de polímero termoplástico de la presente invención es una composición de polímero termoplástico que incluye de 10 a 120 partes en masa de una resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes de un elastómero termoplástico (A) que es un copolímero de bloques que incluye: un bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático; y un bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado con una cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 de un 40 % en moles o superior, o un producto hidrogenado del copolímero de bloques (abreviado en lo sucesivo en el presente documento como elastómero termoplástico (A)). La composición de polímero termoplástico de la presente invención incluye adicionalmente una resina fijadora (C). Se describen a continuación componentes constituyentes de la composición de polímero  
45 termoplástico de la presente invención.

(Elastómero termoplástico (A))

El elastómero termoplástico (A) confiere flexibilidad, buenas propiedades mecánicas y moldeabilidad a una

composición de polímero termoplástico de la presente invención, y desempeña un papel de matriz en la composición. Se asume en la presente invención que cuando la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 es de un 40 % en moles o superior en el bloque polimérico que incluye las unidades de un compuesto de dieno conjugado tal como se ha descrito anteriormente, la compatibilidad con la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) aumenta en particular, proporcionando de este modo una adhesividad de inserción elevada y una adhesividad elevada en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior a la composición de polímero termoplástico obtenida. En la presente descripción, la adhesividad entre la composición de polímero termoplástico y las piezas de inserción en un artículo moldeado obtenido mediante moldeo por inserción se denomina a veces "adhesividad de inserción".

Bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático

Ejemplos de un compuesto de vinilo aromático que constituye el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno. El bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático puede incluir unidades estructurales derivadas de uno solo tipo de esos compuestos de vinilo aromático, y puede incluir unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de los mismos. Entre ellos, son preferentes el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno y el 4-metilestireno.

En la presente invención, el "bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático" es preferentemente un bloque polimérico que incluye un 80 % en masa o más de unidades de un compuesto de vinilo aromático, más preferentemente un bloque polimérico que incluye un 90 % en masa o más de unidades de un compuesto de vinilo aromático y, aún más preferentemente, un bloque polimérico que incluye un 95 % en masa o más de unidades de un compuesto de vinilo aromático (cada valor es un valor en términos de una cantidad de una materia prima cargada). El bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático puede tener solamente unidades de un compuesto de vinilo aromático, aunque puede tener otra unidad de monómero copolimerizable junto con las unidades de compuesto de vinilo aromático, siempre que no afecte negativamente a la ventaja de la presente invención.

Ejemplos de otro monómero copolimerizable incluyen 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno y metil vinil éter. En el caso de tener la otra unidad de monómero copolimerizable, la proporción de la misma es preferentemente de un 20 % en masa o menos, más preferentemente de un 10 % en masa o menos y, aún más preferentemente, de un 5 % en masa o menos, basado en las unidades estructurales totales del bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático.

Bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado

Un compuesto que constituye el bloque polimérico que incluye unidades de compuesto de dieno conjugado puede ser todo un dieno conjugado que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. El compuesto es preferentemente butadieno, isopreno o una mezcla de butadieno e isopreno y, más preferentemente, isopreno. El bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado puede tener solamente unidades de un compuesto de dieno conjugado, aunque puede tener otra unidad de monómero copolimerizable junto con las unidades de un compuesto de dieno conjugado, siempre que no llegue a afectar negativamente a la ventaja de la presente invención. Ejemplos del otro monómero copolimerizable incluyen el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno y el 4-metilestireno. La proporción del otro monómero copolimerizable es preferentemente de un 20 % en masa o inferior, más preferentemente de un 10 % en masa o inferior y, aún más preferentemente, de un 5 % en masa o inferior, basado en las unidades estructurales totales del bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado.

Con respecto a la forma de unión del compuesto que constituye el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado, se requiere que la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 sea de un 40 % en moles o superior, tal como se ha descrito anteriormente, desde el punto de vista de la resistencia térmica. Desde el mismo punto de vista, la cantidad total es preferentemente de un 45 a un 90 % en moles, más preferentemente de un 50 a un 85 % en moles y, aún más preferentemente, de un 50 a un 80 % en moles. La forma de unión distinta al enlace 1,2 y al enlace 3,4 es el enlace 1,4, y la cantidad del enlace 1,2 es generalmente inferior a un 5 % en moles.

La cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 se puede calcular mediante medición por RMN  $^1\text{H}$ . Específicamente, la cantidad total se puede calcular a partir de la relación entre el valor integrado de los picos presentes a un desplazamiento de 4,2 a 5,0 ppm derivado de las unidades con enlaces 1,2 y enlaces 3,4 y el valor integrado de los picos presentes a un desplazamiento de 5,0 a 5,45 ppm derivado de la unidad con enlaces 1,4.

La forma de unión entre el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático y el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado en el elastómero termoplástico (A) no está limitada en particular, y puede ser un patrón lineal, un patrón ramificado, un patrón radial o una forma de unión de una combinación de dos o más de los mismos. Es preferente la forma de unión lineal.

5 Cuando el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático está representado por "a" y el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado está representado por "b", ejemplos de la forma de unión lineal incluyen un copolímero dibloque representado por a-b, un copolímero tribloque representado por a-b-a o b-a-b, un copolímero tetrabloque representado por a-b-a-b, un copolímero pentabloque representado por a-b-a-b-a o b-a-b-a-b, un copolímero de tipo (a-b)<sub>n</sub>X (X representa un residuo de acoplamiento, y n es un número entero de 2 o más), y mezclas de esos. Entre ellos es preferente el copolímero tribloque, siendo más preferente el copolímero tribloque representado por a-b-a.

10 Desde el punto de vista de la mejora de la resistencia térmica y la resistencia a la intemperie, en el elastómero termoplástico (A) es preferente que una parte o la totalidad del bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto conjugado esté hidrogenado (abreviado en lo sucesivo en el presente documento como "hidrogenación"). El grado de hidrogenación del bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado en tal caso es preferentemente de un 80 % o más, y más preferentemente de un 90 % o más. En la presente descripción, el grado de hidrogenación es un valor obtenido mediante la medición del valor de yodo del elastómero termoplástico (A) antes y después de la reacción de hidrogenación.

15 El contenido del bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático en el elastómero termoplástico (A) es preferentemente de un 5 a un 75 % en masa, más preferentemente de un 5 a un 60 % en masa, aún más preferentemente de un 10 a un 40 % en masa, y particularmente preferente de un 15 a un 25 % en masa, basado en el elastómero termoplástico (A) entero, desde los puntos de vista de la flexibilidad y de las propiedades mecánicas.

20 El peso molecular promedio en peso del elastómero termoplástico (A) lineal es preferentemente de 30000 a 50000, más preferentemente de 50000 a 400000, más preferentemente de 60000 a 200000, aún más preferentemente de 70000 a 200000, particularmente preferente de 70000 a 190000, siendo lo más preferente de 80000 a 180000, desde los puntos de vista de las propiedades mecánicas y de la moldeabilidad. Cuando el peso molecular promedio en peso es de 30000 o superior, se obtienen buenas propiedades mecánicas, y cuando el peso molecular promedio en peso es de 500000 o inferior se obtiene una buena moldeabilidad. El peso molecular promedio en peso usado en el presente documento es un peso molecular promedio en peso en términos del poliestireno obtenido mediante medición por cromatografía de permeación en gel (GPC).

El elastómero termoplástico (A) se puede usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más del mismo.

30 Tal como se ha descrito previamente, el elastómero termoplástico (A) específico está contenido en la composición de polímero termoplástico de la presente invención. Adicionalmente, "el copolímero de bloques que tiene el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático y el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado con la cantidad de enlaces 1,4 superior al 60 % en moles o un producto hidrogenado del mismo" puede estar contenido. Sin embargo, para evitar que la ventaja de la presente invención se vea afectada negativamente de forma considerable, el contenido de "el copolímero de bloques que incluye el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de vinilo aromático y el copolímero de bloques que incluye unidades de compuesto de dieno conjugado con la cantidad de enlaces 1,4 superior al 60 % en moles o un producto hidrogenado del mismo" es preferentemente de 120 partes en masa o inferior, más preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 50 partes en masa o inferior, más preferentemente de 20 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 10 partes en masa o inferior, y particularmente preferente de sustancialmente 0 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Cuando el contenido es de 120 partes en masa o inferior con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A), se obtienen buenas propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Asimismo, en el artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética, la adhesividad en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior es excelente, y no se produce fácilmente el pelado. Esto supone que está relacionada la compatibilidad con el componente (B) descrita en lo sucesivo en el presente documento.

50 Cada término en el paréntesis anterior se explica del mismo modo que en la explicación anteriormente descrita, excepto para el término "el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado con la cantidad de enlaces 1,4 superior al 60 % en moles".

En "el bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado con la cantidad de enlaces 1,4 superior al 60 % en moles", ejemplos de un compuesto de dieno conjugado que procede de las unidades de un compuesto de dieno conjugado incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

55 El bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado con la cantidad de enlaces 1,4 superior al 60 % en moles puede incluir unidades estructurales derivadas de uno solo tipo del compuesto de dieno

conjugado, y puede incluir unidades estructurales derivadas de dos o más tipos del mismo. Es particularmente preferente que el bloque polimérico incluya unidades estructurales derivadas de butadieno o isopreno, o unidades estructurales derivadas de butadieno e isopreno.

La cantidad de enlaces 1,4 se puede calcular mediante la medición por RMN <sup>1</sup>H descrita previamente.

5 (Método de producción del elastómero termoplástico (A))

El método de producción del elastómero termoplástico (A) no está limitado en particular. Por ejemplo, el elastómero termoplástico (A) se puede producir mediante un método de polimerización aniónica. Se describen a continuación métodos específicos.

10 (i) Un método de polimerización secuencial de un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de dieno conjugado tal como isopreno, y después un compuesto de vinilo aromático, usando un compuesto de alquil litio como iniciador.

(ii) Un método de polimerización secuencial de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado tal como isopreno, usando un compuesto de alquil litio como iniciador, y adición posterior de un agente de acoplamiento para realizar el acoplamiento.

15 (iii) Un método de polimerización secuencial de un compuesto de dieno conjugado tal como isopreno, y después un compuesto de vinilo aromático, usando un compuesto de dilitio como iniciador.

Ejemplos del compuesto de alquil litio en los apartados (i) y (ii) anteriores incluyen metil litio, etil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio y pentil litio. Ejemplos del agente de acoplamiento en el apartado (ii) anterior incluyen diclorometano, dibromometano, dicloroetano, dibromoetano y dibromobenceno. Ejemplos del compuesto de dilitio en el apartado (iii) anterior incluyen naftaleno dilitio y ditiohexil benceno.

20 La cantidad del iniciador, tal como un compuesto de alquil litio o un compuesto de dilitio, y del agente de acoplamiento usado se determina mediante el peso molecular promedio en peso del elastómero termoplástico (A) deseado. El iniciador, tal como un compuesto de alquil litio o un compuesto de dilitio, se usa generalmente en una cantidad de 0,01 a 0,2 partes en con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de compuesto de vinilo aromático e isopreno usada en un método de polimerización aniónica. En el apartado (ii) anterior, el agente de acoplamiento se usa  
25 generalmente en una cantidad de 0,001 a 0,8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total del compuesto de vinilo aromático y del compuesto de dieno conjugado, tal como isopreno, usada en un método de polimerización aniónica.

30 La polimerización aniónica se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente. El disolvente no está limitado en particular siempre que sea inerte y que no influya negativamente en la polimerización. Ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, octano y decano; e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno y xileno. La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 0 a 80 °C durante un periodo de 0,5 a 50 horas en cualquiera de los métodos descritos anteriormente.

35 Al efectuar la polimerización aniónica, la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 en el elastómero termoplástico (A) se puede aumentar mediante adición, por ejemplo, de una base de Lewis orgánica, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 en el elastómero termoplástico (A) se puede controlar fácilmente mediante la cantidad de base de Lewis orgánica añadida.

40 Ejemplos de la base de Lewis orgánica incluyen ésteres tales como acetato de etilo; aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiltilen diamina (TMEDA) y N-metilmorfolina; compuestos heterocíclicos aromáticos que contienen nitrógeno tal como piridina; amidas tales como dimetil acetamida; éteres tales como dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano (THF) y dioxano; glicol éteres tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; sulfóxidos tales como dimetil sulfóxido; y cetonas tales como acetona y metil etil cetona. Estas bases de Lewis orgánicas se pueden usar de un solo tipo y se pueden usar como combinación de dos tipos o más de las mismas.

45 La cantidad de la base de Lewis orgánica usada es preferentemente de 0,01 a 1000 veces, más preferentemente de 0,1 a 100 veces y, aún más preferentemente, de 0,1 a 50 veces, en proporción estequiométrica con respecto a los iones de litio contenidos en el iniciador desde el punto de vista de conseguir que la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 en el elastómero termoplástico (A) sea del 40 % en moles o superior. Cuando la cantidad de la base de Lewis orgánica usada se ajusta dentro de este intervalo, la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 en el elastómero termoplástico (A) se puede controlar opcionalmente.

50 Tras efectuar la polimerización mediante el método anterior, el copolímero de bloques contenido en un líquido de reacción se solidifica vertiendo el líquido de reacción en un disolvente lento del copolímero de bloques, tal como metanol, o se retira vertiendo el líquido de reacción en agua caliente junto con vapor para efectuar la separación

azeotrópica (destilación con arrastre de vapor), seguida de secado. De este modo, se puede aislar un elastómero termoplástico (A) no hidrogenado.

5 El elastómero termoplástico (A) hidrogenado se puede producir sometiendo el elastómero termoplástico (A) no hidrogenado obtenido anteriormente a una reacción de hidrogenación. La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo disolviendo el elastómero termoplástico estirénico (A) no hidrogenado obtenido anteriormente en un disolvente inerte para la reacción y el catalizador de hidrogenación, o usando el elastómero termoplástico (A) no hidrogenado tal cual sin aislar del líquido de reacción, y haciéndolo reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

10 Ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; un catalizador heterogéneo obtenido mediante soporte de un metal tal como Pt, Pd, Ru, Rh o Ni sobre un portador tal como carbono, alúmina o tierra de diatomeas; un catalizador de Ziegler de una combinación de un metal de transición y un compuesto de alquil aluminio, un compuesto de alquil litio o similares; y un catalizador de metaloceno.

15 La reacción de hidrogenación se puede efectuar generalmente en las condiciones de presión de hidrógeno: de 0,1 a 20 MPa, temperatura de reacción: de 20 a 250 °C, y tiempo de reacción: de 0,1 a 100 horas. En el caso de este método, el elastómero termoplástico (A) hidrogenado se puede aislar vertiendo el líquido de reacción de hidrogenación en un disolvente lento tal como metanol a fin de solidificarlo, o vertiendo el líquido de reacción de hidrogenación en agua caliente junto con vapor para eliminar el disolvente mediante separación azeotrópica (destilación con arrastre de vapor), seguida de secado.

(Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B))

20 Cuando la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) está contenida en la composición de polímero termoplástico de la presente invención, la composición se puede adherir bien a un material cerámico, un metal o una resina sintética, y un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética, puede mantener una elevada adhesividad incluso expuesto a un entorno a una temperatura de 60 °C o superior.

25 Ejemplos del grupo polar presente en la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) incluyen un grupo (meta)acrililoiloxi; un grupo hidroxilo; un grupo amida; un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro; un grupo carboxilo; y un grupo anhídrido de ácido. El método de producción de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) no está limitado en particular. La resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) se obtiene mediante copolimerización aleatoria, copolimerización en bloques o copolimerización por injerto del polipropileno y el monómero copolimerizable que contiene el grupo polar mediante métodos conocidos. Entre ellas, son preferentes la copolimerización en bloques y la copolimerización por injerto, siendo la más preferente la copolimerización por injerto. Además de lo anterior, la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) se obtiene sometiendo una resina de polipropileno a una reacción tal como de oxidación o cloración mediante métodos conocidos.

35 La resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) puede ser una resina obtenida mediante copolimerización de una  $\alpha$ -olefina distinta al propileno con el monómero copolimerizable que contiene un grupo polar junto con el propileno. Ejemplos de la  $\alpha$ -olefina incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno y ciclohexeno. La  $\alpha$ -olefina se puede copolimerizar con el monómero copolimerizable que contiene un grupo polar mediante métodos conocidos, y ejemplos de la copolimerización incluyen copolimerización aleatoria, copolimerización en bloques y copolimerización por injerto. La proporción de la unidad estructural derivada de la  $\alpha$ -olefina distinta al propileno con respecto a las unidades estructurales totales presentes en la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferentemente de un 0 a un 45 % en moles, más preferentemente de un 0 a un 35 % en moles y, aún más preferentemente, de un 0 a un 25 % en moles.

45 Ejemplos de monómero copolimerizable que contiene un grupo polar incluyen acetato de vinilo, cloruro de vinilo, óxido de etileno, óxido de propileno, acrilamida y un ácido carboxílico insaturado o un éster o anhídrido del mismo. Entre ellos, es preferente un ácido carboxílico insaturado o un éster o anhídrido del mismo. Ejemplos de ácido carboxílico insaturado o un éster o anhídrido del mismo incluyen ácido (meta)acrílico, éster del ácido (meta)acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido hímico y anhídrido hímico. Entre ellos, son más preferentes el ácido maleico y el anhídrido maleico. Estos monómeros copolimerizables que contienen un grupo polar se pueden usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más de los mismos.

50 La resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferentemente polipropileno que contiene un grupo carboxilo como grupo polar, esto es, una resina de polipropileno modificada con un ácido carboxílico y, más preferentemente, una resina de polipropileno modificado con ácido maleico y una resina de polipropileno modificado con anhídrido maleico, desde el punto de vista de la adhesividad.

Ejemplos específicos del éster del ácido (meta)acrílico como monómero copolimerizable que contiene un grupo polar

5 incluyen ésteres alquílicos del ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isohexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo y acrilato de 2-etilhexilo; y ésteres alquílicos del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isohexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de isooctilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Estos ésteres del ácido (meta)acrílico se pueden usar de un solo tipo y se pueden usar como combinación de dos tipos o más de los mismos.

10 El grupo polar presente en la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) se puede tratar posteriormente tras la polimerización. Por ejemplo, el grupo ácido (meta)acrílico o el ácido carboxílico se pueden neutralizar con un ion metálico para formar un ionómero, o se pueden esterificar con metanol o etanol. Asimismo, se puede efectuar la hidrólisis del acetato de vinilo.

15 El caudal de fusión (MFR) en las condiciones de 230 °C y carga: 2,16 kg (21,18 N) de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferentemente de 0,1 a 300 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 50 g/10 min, más preferentemente de 1 a 30 g/10 min, aún más preferentemente de 1 a 20 g/10 min, y particularmente preferente de 1 a 15 g/10 min. Cuando el MFR en las condiciones anteriores de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es de 0,1 g/10 min o superior, se obtiene una buena moldeabilidad. Por otro lado, cuando el MFR es de 300 g/10 min o inferior, es fácil desarrollar buenas propiedades mecánicas.

20 El punto de fusión de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferentemente de 100 °C o superior, más preferentemente de 110 a 170 °C y, aún más preferentemente de 120 a 145 °C, desde el punto de vista de la resistencia térmica. El punto de fusión usado en el presente documento significa el valor leído a partir del pico endotérmico de una curva de calorimetría diferencial de barrido cuando la temperatura aumenta a una velocidad de 10 °C/min.

25 La proporción de la unidad estructural que contiene un grupo polar presente en la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a la unidad estructural entera presente en la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferentemente de 0,01 a un 10 % en masa. Cuando la proporción es de un 0,01 % en masa o superior, la adhesividad a un material cerámico, un metal y una resina sintética aumenta. Cuando la proporción de la unidad estructural que contiene un grupo polar es de un 10 % en masa o inferior, la afinidad con la resina termoplástica (A) mejora, y se obtienen buenas propiedades mecánicas. Asimismo, se puede suprimir la formación de un gel. Desde el mismo punto de vista, la proporción es preferentemente de un 0,01 a un 7 % en masa, más preferentemente de un 0,01 a un 5 % en masa, más preferentemente de un 0,1 a un 5 % en masa, más preferentemente de un 0,1 a un 3 % en masa y, aún más preferentemente, de un 0,2 a un 1 % en masa. La resina de polipropileno que tiene una unidad estructural que contiene un grupo polar en alta concentración se diluye con una resina de polipropileno que no tiene una unidad estructural que contiene un grupo polar de modo que la proporción de la unidad estructural que contiene un grupo polar se optimiza, y se puede usar tal resina de polipropileno.

40 La composición de polímero termoplástico de la presente invención contiene de 10 a 120 partes en masa de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Cuando la cantidad de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es inferior a 10 partes en masa, la composición de polímero termoplástico llega a ser difícil que se adhiera a un material cerámico, un metal o una resina sintética. Por otro lado, cuando la cantidad de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es superior a 120 partes en masa, se obtiene suficiente adhesividad, pero la composición de polímero termoplástico se hace dura, y la flexibilidad y las propiedades mecánicas son difíciles de desarrollar. Desde el mismo punto de vista, el contenido de la resina de polipropileno que contiene el grupo polar (B) es preferentemente de 15 partes en masa o superior, y más preferentemente de 20 partes en masa o superior, y es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 80 partes en masa o inferior y, aún más preferentemente de 70 partes en masa o inferior, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

Según lo anterior, el contenido de la resina de polipropileno que contiene el grupo polar (B) es preferentemente de 15 a 100 partes en masa, más preferentemente de 15 a 80 partes en masa y, aún más preferentemente, de 20 a 70 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

50 (Resina fijadora (C))

La composición de polímero termoplástico de la presente invención contiene adicionalmente una resina fijadora (C). Cuando la resina fijadora (C) está contenida, la moldeabilidad mejora adicionalmente mientras se mantienen las características adhesivas.

55 Ejemplos de la resina fijadora (C) incluyen resinas de hidrocarburos alifáticos insaturados, resinas de hidrocarburos alifáticos saturados, resinas de hidrocarburos alicíclicos insaturados, resinas de hidrocarburos alicíclicos saturados,

5 resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas de hidrocarburos aromáticos hidrogenadas, resinas de éster de colofonia, resinas de éster de colofonia hidrogenadas, resinas de terpeno fenol, resinas de terpeno fenol hidrogenadas, resinas de terpeno, resinas de terpeno hidrogenadas, resinas de terpeno modificadas con hidrocarburos aromáticos, resinas de cumarona-indeno, resinas de fenol y resinas de xileno. La resina fijadora (C) se puede usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más de la misma. Entre ellas, son preferentes las resinas de hidrocarburos alifáticos saturados, resinas de hidrocarburos alicíclicos saturados, resinas de hidrocarburos aromáticos hidrogenadas y resinas de terpeno hidrogenado, siendo las más preferentes las resinas de hidrocarburos aromáticos hidrogenadas y las resinas de terpeno hidrogenadas.

10 El punto de reblandecimiento de la resina fijadora (C) es preferentemente de 50 a 200 °C, más preferentemente de 65 a 180 °C y, aún más preferentemente, de 80 a 160 °C. Cuando el punto de reblandecimiento es de 50 °C o superior, se pueden mantener las características adhesivas para una temperatura del entorno y la estabilidad de almacenamiento de un artículo moldeado de la composición de polímero termoplástico. Por otro lado, cuando el punto de reblandecimiento es de 200 °C o inferior, se pueden mantener las características adhesivas para una temperatura de tratamiento térmico. El punto de reblandecimiento usado en el presente documento es un valor medido de acuerdo con la norma ASTM 28-67.

15 El contenido de la resina fijadora (C) contenida en la composición de polímero termoplástico de la presente invención es de 1 a 100 partes en masa, preferentemente de 5 a 70 partes en masa, más preferentemente de 5 a 50 partes en masa, y particularmente preferente de 10 a 45 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A). Cuando el contenido de la resina fijadora (C) es de 100 partes en masa o inferior, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A), la composición de polímero termoplástico no se hace dura, y la flexibilidad y las propiedades mecánicas son fáciles de desarrollar.

(Otros componentes opcionales)

25 La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener un plastificante dentro de un intervalo que no afecte negativamente de forma considerable a la ventaja de la presente invención, si es necesario. El plastificante no está limitado en particular, e incluye plastificantes que se usan generalmente en cauchos y plásticos.

Ejemplos del plastificante incluyen aceites de proceso parafínicos, nafténicos y aromáticos; derivados del ácido ftálico tales como ftalato de dioctilo y ftalato de dibutilo; aceite blanco, aceite mineral, un oligómero de etileno y  $\alpha$ -olefina, cera de parafina, parafina líquida, polibuteno, polibuteno de bajo peso molecular y poliisopreno de bajo peso molecular. Entre ellos, son preferentes los aceites de proceso, siendo el más preferente el aceite de proceso parafínico.

30 Aparte de los anteriores, se pueden usar plastificantes de ésteres de ácidos orgánicos tales como ésteres de ácidos orgánicos monobásicos y ésteres de ácidos orgánicos polibásicos; y plastificantes de ácido fosfórico tales como organofosfato y organofosfito; y similares.

35 Ejemplos de ésteres de ácidos orgánicos monobásicos incluyen ésteres de glicol representados por dicaproato de trietilenglicol, di-(2-etil-butilato) de trietilenglicol, di-(n-octilato) de trietilenglicol o di-(2-etil-hexilato) de trietilenglicol, que se obtienen mediante la reacción entre: glicoles tales como el trietilenglicol, tetraetilenglicol o tripropilenglicol; ácidos orgánicos monobásicos tales como ácido butírico, ácido isobutírico, ácido caproico, ácido 2-etilbutírico, ácido heptílico, ácido n-octílico, ácido 2-etilhexílico, ácido pelargónico (ácido n-nonílico) o ácido decílico.

40 Ejemplos de ésteres de ácidos orgánicos polibásicos incluyen ésteres entre un ácido orgánico polibásico, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, y alcoholes, representados por sebacato de dibutilo, azelato de dioctilo o adipato de dibutilcarbitol.

Ejemplos de fosfato orgánico incluyen fosfato de tributoxiletilo, fosfato de isodecilfenilo, y fosfato de triisopropilo.

El plastificante se puede usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más del mismo.

45 Cuando está contenido el plastificante, el contenido del mismo está preferentemente en un intervalo que no afecte negativamente a la estabilidad de almacenamiento de un artículo moldeado de la composición de polímero termoplástico obtenida. El contenido es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 70 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 28 partes en masa o inferior, y particularmente preferente de 10 partes en masa o inferior, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

50 La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener otro polímero termoplástico tal como un polímero olefínico, un polímero estirénico, un polímero de polifenilén éter o polietilenglicol dentro de un intervalo que no afecte negativamente de forma considerable a la ventaja de la presente invención, si es necesario. Ejemplos de polímero olefínico incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno, y un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio, entre propileno y otra  $\alpha$ -olefina tal como etileno o 1-buteno.

Cuando está contenido el otro elastómero termoplástico, el contenido del mismo es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 50 partes en masa o inferior, más preferentemente de 20 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 10 partes en masa o inferior, y particularmente preferente de 5 partes en masa o inferior, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

5 La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener una carga inorgánica, si es necesario.

10 La carga inorgánica es útil para mejorar propiedades tales como la resistencia térmica y la resistencia a la intemperie de la composición de polímero termoplástico de la presente invención, para ajustar la dureza, y para mejorar la eficiencia económica como extensor, y similares. La carga inorgánica no está limitada en particular. Ejemplos de cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbón, sulfato de bario, globos de vidrios, y fibras de vidrio. La carga inorgánica se puede usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más de la misma.

15 Cuando está contenida la carga inorgánica, el contenido de la misma está preferentemente en un intervalo que no afecte negativamente a la flexibilidad de la composición de polímero termoplástico. En general, el contenido es preferentemente de 100 partes en masa o inferior, más preferentemente de 70 partes en masa o inferior, aún más preferentemente de 30 partes en masa o inferior y, particularmente preferente, de 10 partes en masa o inferior, con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

20 La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener un antioxidante, un lubricante, un fotoestabilizante, un adyuvante de procesamiento, un colorante tal como un pigmento o un tinte, un retardante de la llama, un agente antiestático, un agente deslustrador, un aceite de silicona, un agente antibloqueante, un absorbente de ultravioleta, un agente desmoldante, un agente espumante, un agente bactericida, un agente antimoho, un perfume y similares, en un intervalo que no afecte negativamente a la ventaja de la presente invención.

25 Ejemplos del antioxidante incluyen antioxidantes de tipo hidroxilo, tipo lactona, tipo fósforo y tipo fenol con impedimento estérico. Entre ellos, es preferente el antioxidante de tipo fenol con impedimento estérico. Cuando está contenido el antioxidante, el contenido del mismo está preferentemente en un intervalo en el que no se produce coloración cuando la composición de polímero termoplástico se amasa en estado fundido. El contenido es preferentemente de 0,1 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).

30 El método de preparación de la composición de polímero termoplástico de la presente invención no está limitado en particular, y la composición se puede preparar mediante cualquier método siempre que sea un método que pueda mezclar uniformemente los componentes. La composición se obtiene generalmente mediante un método de amasado en estado fundido. El amasado en estado fundido se puede llevar a cabo mediante usando un aparato de amasado en estado fundido tal como tal como una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, una amasadora, un mezclador discontinuo, un laminador, o un mezclador Banbury. En general, la composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede obtener llevando a cabo el amasado en estado fundido preferentemente a una temperatura de 170 a 270 °C.

40 La composición de polímero termoplástico así obtenida de la presente invención tiene una dureza medida según la norma JIS K6253, método JIS-A (denominada en lo sucesivo en el presente documento "dureza A") preferentemente de 90 o inferior, más preferentemente de 30 a 90 y, aún más preferentemente, de 35 a 85. Cuando la dureza A es muy elevada, la flexibilidad, la elasticidad y las propiedades mecánicas son difíciles de desarrollar, y el uso preferente de la composición tiende a ser difícil como composición de polímero termoplástico con excelente adhesividad a una resina sintética, particularmente una resina que contiene una carga inorgánica (fibras de vidrio o similar), un material cerámico y un metal.

45 El caudal de fusión (MFR) de la composición de polímero termoplástico medido mediante el método de acuerdo con la norma JIS K7210 en las condiciones de 230 °C y carga: 2,16 kg (21,18 N) está dentro de un intervalo preferentemente de 1 a 50 g/10 min, más preferentemente de 1 a 40 g/10 min, aún más preferentemente de 2 a 30 g/10 min. Cuando el MFR cae dentro de este intervalo, se obtiene una buena moldeabilidad, y esto facilita una etapa para adherir la composición a una resina sintética, particularmente una resina sintética que contiene una carga inorgánica (fibras de vidrio o similar), un material cerámico y un metal.

50 [Artículo moldeado]

La presente invención proporciona un artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de la presente invención.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención tiene una excelente moldeabilidad. Por tanto, se

pueden producir diversos artículos moldeados. El artículo moldeado puede ser una lámina o una película.

5 Como método de moldeo, es posible emplear varios métodos de moldeo usados generalmente para la composición de polímero termoplástico. Específicamente, se puede usar un método de moldeo opcional tal como un método de moldeo por inyección, un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por compresión, un método de moldeo por soplado, un método de moldeo por calandrado, o un método de colada. Asimismo, se pueden emplear el método general con boquilla en T, el método de calandrado, el método de soplado o el método en cinta para moldear una película o una lámina.

10 Es preferente que el artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de la presente invención no produzca sangrado a fin de mantener estable la adhesividad incluso tras el almacenamiento durante un largo periodo de tiempo. Específicamente, es preferente que no se observe sangrado cuando se corta una lámina moldeada a partir de la composición de polímero termoplástico con un diámetro de 29 mm y se intercala entre dos cartones, se coloca un peso de 1 kg sobre esto, y se observa el estado de los cartones tras dejarlo reposar a 70 °C durante 360 horas.

15 La presente invención proporciona además un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico, un metal y una resina sintética, y un artículo moldeado en el que los materiales cerámicos, metales o resinas sintéticas se adhieren entre sí mediante la composición de polímero termoplástico, o al menos dos tipos seleccionados entre un material cerámico, un metal y una resina sintética se adhieren entre sí mediante la composición de polímero termoplástico. Es particularmente preferente el artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico (particularmente un vidrio) y un metal (particularmente aluminio). La fuerza adhesiva de la composición de polímero termoplástico en el artículo moldeado es preferentemente de 20 N/25 mm o superior, más preferentemente de 30 N/25 mm o superior y, aún más preferentemente, de 60 N/25 mm o superior, en un método de moldeo por compresión. La fuerza adhesiva de 20 N/25 mm o superior es comparable a la fuerza adhesiva en el caso de realizar un tratamiento de superficie tal como una imprimación, y es una fuerza adhesiva prácticamente duradera. La fuerza adhesiva usada en el presente documento es un valor medido mediante el método descrito en los ejemplos de acuerdo con la norma JIS K6854-2.

El material cerámico que se puede usar en el artículo moldeado de la presente invención significa un material no metálico de tipo inorgánico, e incluye un óxido metálico, un carburo metálico y un nitruro metálico. Ejemplos del material cerámico incluyen vidrio, cemento, alúmina, circonia, material cerámico de tipo óxido de zinc, titanato de bario, titanato circonato de plomo, carburo de silicio, nitruro de silicio, y ferritas.

30 Ejemplos del metal que se puede usar en el artículo moldeado de la presente invención incluyen hierro, cobre, aluminio, magnesio, níquel, cromo, zinc, y aleaciones que incluyen aquellos como componentes. El artículo moldeado puede ser un artículo moldeado que tiene una superficie metálica formada mediante chapado tal como chapado de cobre, chapado de níquel, chapado de cromo, chapado de estaño, chapado de zinc, chapado de platino, chapado de oro o chapado de plata.

35 Se usa un metal ligero tal como una aleación de aluminio o magnesio en un material de carcasa de instrumentos eléctricos y electrónicos, instrumentos de OA, aparatos eléctricos de uso doméstico, elementos para automóviles y similares, y tal material de carcasa se puede usar.

40 Ejemplos de la resina sintética que se puede usar en el artículo moldeado de la presente invención incluyen una resina de poliamida, una resina de poliéster, una resina de policarbonato, una resina de poli(sulfuro de fenileno), una resina de (met)acrilonitrilo-butadieno-estireno, una resina de (met)acrilonitrilo-estireno, una resina de (met)acrilato-butadieno-estireno, una resina de (met)acrilato-estireno, una resina de butadieno-estireno, una resina epoxi, una resina fenólica, una resina de ftalato de dialilo, una resina de poliimida, una resina de melamina, una resina de poliacetato, una resina de polisulfona, una resina de poliéter sulfona, una resina de poliéter imida, una resina de polifenilén éter, una resina de poliariolato, una resina de poliéter éter cetona, una resina de poliestireno, una resina de poliestireno sindiotáctica, y una resina de poliolefina. Estas resinas se pueden usar de un solo tipo y se pueden usar como combinación de dos tipos o más de las mismas.

45 La resina sintética puede contener una carga inorgánica. Ejemplos de cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbón, sulfato de bario, fibras de vidrio, y globos de vidrio. La carga inorgánica se puede usar de un solo tipo y se puede usar como combinación de dos tipos o más de la misma. De estas, son preferentes las fibras de vidrio.

55 La cantidad de carga inorgánica calculada está preferentemente en un intervalo en el que la moldeabilidad y la resistencia mecánica de la resina que contiene la carga inorgánica no se vean afectadas negativamente. La cantidad es preferentemente de 0,1 a 100 partes en masa, más preferentemente de 1 a 50 partes en masa, aún más preferentemente de 3 a 40 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina sintética.

5 El método de producción del artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a un material cerámico o a un metal no está limitado en particular, y se puede emplear cualquier método siempre que sea un método para producir un artículo moldeado mediante adhesión en estado fundido. Ejemplos del método incluyen un método de moldeo por inserción, un método de laminación por extrusión, un método de moldeo por comprensión, y un método de colada fundida.

Se describirá en lo sucesivo en el presente documento el método para producir un artículo moldeado mediante el método de moldeo por inserción.

10 En el caso de producir un artículo moldeado mediante un método de laminación por extrusión, el artículo moldeado se puede producir extruyendo directamente la composición de polímero termoplástico de la presente invención en estado fundido, que se extruye a través de una boquilla con una forma predeterminada unida a una extrusora a una superficie o sus bordes de un adherente de un material cerámico o un metal, formado previamente con una forma y tamaño predeterminados.

15 En el caso de producir un artículo moldeado mediante un método de moldeo por comprensión, el artículo moldeado se puede producir moldeando previamente un artículo moldeado de la composición de polímero termoplástico de la presente invención mediante un método de moldeo por inyección o mediante un método de moldeo por extrusión, y adhiriendo el artículo moldeado a un adherente previamente formado con una forma y tamaño predeterminados usando una máquina de moldeo por comprensión mediante calentamiento y presurizado. En este caso, se puede proporcionar una capa protectora de una resina no polar tal como una resina olefínica o una resina olefínica cíclica como capa más externa sobre la superficie que no se adhiere al adherente con fines de protección y decoración, si es necesario.

20 El método de producción del artículo moldeado que incluye la composición de polímero termoplástico adherida a la resina sintética no está limitado en particular. La composición de polímero termoplástico y la resina sintética se pueden fundir simultáneamente y se pueden someter después a moldeo por co-extrusión o moldeo por co-inyección. Asimismo, se puede aplicar un recubrimiento por fusión o un recubrimiento con solución sobre un artículo moldeado previamente moldeado. Además de lo anterior, se puede emplear el moldeo de dos colores y el moldeo por inserción.

[Método de producción de un artículo moldeado mediante moldeo por inserción]

La presente invención proporciona adicionalmente un método para producir un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética mediante moldeo por inserción.

30 El "moldeo por inserción" usado en el presente documento significa un método para obtener un artículo moldeado de una composición de polímero termoplástico insertando una pieza de inserción que incluye un material cerámico, un metal o una resina sintética en un molde con una forma predeterminada y llenando el molde con la composición de polímero termoplástico, y se puede obtener un artículo moldeado en el que la pieza de inserción y la composición de polímero termoplástico se integran (en lo sucesivo en el presente documento, el artículo moldeado obtenido mediante adhesión e integración de la pieza de inserción y la composición de polímero termoplástico se denomina a veces cuerpo adherido) mediante el método.

(Pieza de inserción)

40 El método para sujetar la pieza de inserción en el molde no está limitado en particular, y se puede emplear cualquier método conocido. Ejemplos del método incluyen un método de fijación que usa un tornillo, y un método de fijación mediante una línea de vacío.

Al menos un tipo seleccionado entre el grupo que consiste en un vidrio, un material cerámico, un metal, un material metalizado y una resina sintética se usa preferentemente como pieza de inserción en la presente invención, y más preferentemente se usa un material cerámico, un metal y un material metalizado.

(Molde)

45 El molde usado en el moldeo por inserción no está limitado en particular y, por ejemplo, se usan preferentemente los moldes mostrados en las Figs. 1 a 6.

Las Figs. 1 a 3 son una vista frontal, una vista horizontalmente transversal y una vista verticalmente transversal de un molde con lado móvil, respectivamente, y las Figs. 4 a 6 son una vista frontal, una vista horizontalmente transversal y una vista verticalmente transversal de un molde con lado fijo, respectivamente.

50 En la Fig. 1 se muestran dos cavidades de CAV1 y CAV2. Estas cavidades son cavidades practicadas de modo que

tengan distinta profundidad, y se puede seleccionar la CAV1 o la CAV2 conmutando un paso de flujo. Además, una pieza de inserción (4) dispuesta en la cavidad se puede fijar mediante una línea de vacío (2). Las Fig. 2 y 3 muestran el estado en el que la pieza de inserción (4) y una composición de polímero termoplástico (5) están dispuestas en la cavidad. La Fig. 4 muestra un canal (6) para controlar la temperatura del molde, y las flechas gruesas de las Figs. 1, 5 y 6 muestran una vía de la composición de polímero termoplástico suministrada desde un cilindro.

(Condición del moldeo por inserción)

En la presente invención, la temperatura de la pieza de inserción durante el moldeo por inserción es preferentemente de 30 a 150 °C. Cuando la temperatura de la pieza de inserción cae dentro de este intervalo de temperaturas, se obtiene suficiente resistencia de adherencia entre la pieza de inserción y la composición de polímero termoplástico. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de la pieza de inserción es preferentemente de 50 a 150 °C, más preferentemente de 80 a 150 °C, aún más preferentemente de 100 a 150 °C, y particularmente preferente de 115 a 145 °C. Cuando la temperatura de la pieza de inserción es de 30 °C o superior, no es necesario proporcionar una instalación de enfriamiento por separado, y se obtiene una suficiente adhesividad de inserción entre la pieza de inserción y la composición de polímero termoplástico. Por otro lado, cuando la temperatura es de 150 °C o inferior, la contracción y la deformación de la composición de polímero termoplástico en el proceso de enfriamiento son pequeñas, y se obtiene fácilmente la forma deseada. Adicionalmente, la energía necesaria para el calentamiento y el enfriamiento es pequeña y se reduce el tiempo del ciclo de moldeo.

El método para ajustar la temperatura de la pieza de inserción durante el moldeo por inserción hasta el intervalo anterior no está limitado en particular. Ejemplos del método incluyen un método para efectuar el control de temperatura mediante un sistema de control de la temperatura de un molde, y un método para proporcionar un sistema que controla selectivamente la temperatura de la pieza de inserción. En el caso en el que la temperatura se controla hasta 50 °C o menos, un método para efectuar el control de temperatura mediante un sistema de control de la temperatura de un molde es fácil y sencillo. Por otro lado, en el caso en el que la temperatura se controla hasta 50 °C o más, es preferente un método para proporcionar un sistema que controla selectivamente la temperatura de la pieza de inserción, desde el punto de vista de la sencillez del control de la temperatura.

El "sistema de control de la temperatura de un molde" es una función para controlar la temperatura del propio molde, del molde y el "sistema que controla selectivamente la temperatura de la pieza de inserción" es un sistema de control de la temperatura solamente para la pieza de inserción, proporcionado en las proximidades de la pieza de inserción.

Mediante el control selectivo de la temperatura de la pieza de inserción, la temperatura de la pieza de inserción aumenta fácilmente, y el cuerpo adherido se libera fácilmente. El control selectivo de la temperatura de la pieza de inserción puede emplear un elemento de calentamiento tal como un calentador eléctrico, un calentador de inducción electromagnética, un medio de calentamiento o una placa caliente.

En el caso de utilizar un calentador eléctrico o un calentador de inducción electromagnética, el calentador se usa insertándolo en un molde o fijando una placa de calentamiento con un calentador insertado en la misma a la superficie del molde. En el caso de utilizar un medio de calentamiento, se ilustra un método en el que se proporciona en un molde un paso de flujo del medio de calentamiento, y se suministra un medio de calentamiento con una temperatura predeterminada desde el exterior y se descarga al exterior. El medio de calentamiento no está limitado en particular, y ejemplos del mismo incluyen fluidos tales como aceite, agua, vapor de agua, aire, nitrógeno y un gas de combustión.

Cuando se emplea un metal en la pieza de inserción, el calentamiento se puede efectuar pasando directamente una corriente eléctrica a través del metal, y el calentamiento por inducción se puede realizar mediante una bobina de inducción.

El tiempo para mantener la temperatura de la pieza de inserción en el intervalo descrito anteriormente no está limitado en particular. El tiempo es preferentemente de 3 minutos o inferior y, más preferentemente de 2 minutos o inferior, desde el punto de vista de la eficacia de producción y es preferentemente de 5 segundos o superior, más preferentemente de 15 segundos o superior y, aún más preferentemente, de 30 segundos o superior, desde el punto de vista de la adhesividad. Incluso si se transfiere inmediatamente a una operación de enfriamiento que se describe en lo sucesivo en el presente documento sin proporcionar sustancialmente el tiempo de retención, se obtiene suficiente fuerza adhesiva.

Para controlar eficazmente la temperatura de la pieza de inserción, es eficaz proporcionar una estructura termoaislante entre la periferia de la pieza de inserción y el molde.

Los procedimientos para controlar la temperatura de la pieza de inserción hasta el intervalo descrito anteriormente son los siguientes:

(1) Un método de ajuste de la temperatura de la pieza de inserción hasta una temperatura predeterminada antes de

llenar el molde, que tiene la pieza de inserción sujeta en el mismo, con la composición de polímero termoplástico (método de precalentamiento).

5 (2) Un método de aumento de la temperatura de la pieza de inserción hasta una temperatura predeterminada en el molde, después de llenar el molde con la composición de polímero termoplástico sin efectuar un control de temperatura en la etapa de llenado del molde con la composición de polímero termoplástico (método de post-calentamiento).

(3) Un método de aumento de la temperatura de la pieza de inserción hasta cierto grado en la etapa de llenado del molde con la composición de polímero termoplástico, llenado del molde con la composición de polímero termoplástico, y aumento posterior de la temperatura de la pieza de inserción hasta una temperatura predeterminada en el molde.

10 De estos métodos, los métodos (1) y (2) son preferentes desde el punto de vista del control de la adhesividad, el método (1) es más preferente desde el punto de vista de la facilidad de control de la temperatura de la pieza de inserción, y el método (2) es más preferente desde el punto de vista del aspecto del cuerpo adherido.

15 En el caso del método (1), el control de la temperatura de la pieza de inserción se puede detener justo después del inicio de la operación de llenado del molde con la composición de polímero termoplástico, y el control de la temperatura de la pieza de inserción puede continuar durante el llenado del molde con la composición de polímero termoplástico.

20 Tras obtener el cuerpo adherido mediante un aumento de la temperatura de la pieza de inserción hasta la temperatura predeterminada, el cuerpo adherido se enfría según sea necesario a fin de extraer el cuerpo adherido del molde (liberar del molde). Es preferente que la temperatura de la superficie del cuerpo adherido sea de 30 a 50 °C en el momento de extraer el cuerpo adherido del molde. El método de enfriamiento no está limitado en particular y, por ejemplo, se ilustra un método para efectuar el enfriamiento mediante un sistema de control de la temperatura del molde (que incluye el enfriamiento natural)- Es posible acortar el tiempo de enfriamiento disponiendo un paso de flujo de un medio de enfriamiento próximo al cuerpo adherido. En particular, en el caso en el que la temperatura de la pieza de inserción se ha controlado selectivamente usando un medio de calentamiento, el enfriamiento se puede efectuar sustituyendo el medio de calentamiento por un medio de enfriamiento usando el paso de flujo del medio de calentamiento.

25 En la presente invención, se puede usar un canal de colada caliente durante el moldeo por inserción como medio capaz de omitir la retirada de la resina solidificada en un paso de flujo del molde (por ejemplo, una espiga, un canal de colada y una compuerta) y liberar fácilmente el cuerpo adherido del molde. El método de calentamiento del canal de colada caliente puede usar cualquiera de un método de calentamiento interno y un método de calentamiento externo. Ejemplos de un método de cierre de la compuerta del canal de colada caliente incluyen un método mediante equilibrio térmico y un método mediante una válvula de compuerta. Ejemplos de cierre mediante equilibrio térmico incluyen placa caliente, compuerta de espiga y borde caliente.

35 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede adherir a un material cerámico, un metal o una resina sintética sin realizar un tratamiento de imprimación o similar y tiene excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas, moldeabilidad y resistencia térmica. El artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética tiene una adhesividad prácticamente suficiente incluso si se sitúa en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior, y se puede usar en una amplia variedad de usos. Asimismo, un cuerpo adherido en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a un material cerámico, un metal o una resina sintética se puede producir mediante moldeo por inserción con excelente adhesividad de inserción, y se puede emplear en usos que requieren una mayor resistencia de adherencia en un entorno a una temperatura de 60 °C o superior.

40 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede aplicar ampliamente como artículo moldeado. En el artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de la presente invención, la forma, la estructura, los usos y similares no están limitados en particular, y cualquiera de ellos está englobado en el alcance de la presente invención siempre que la composición de polímero termoplástico de la presente invención se adhiera a un material cerámico, un metal o una resina sintética.

45 Por ejemplo, el artículo moldeado se puede usar preferentemente en un material absorbente de impactos adherido a una carcasa de electrodomésticos eléctricos, un material antideslizante, un material de revestimiento, un material impermeable, un material de diseño, un molde de ventanas para automóviles, una junta, una pieza de conexión entre un vidrio y un marco metálico en un módulo de célula solar, y similares.

50 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se usa preferentemente como adhesivo. Tal como se muestra en los ejemplos de la presente solicitud, la composición de polímero termoplástico de la presente invención tiene buena adhesividad para cualquiera de un material cerámico, un metal y una resina sintética y, por tanto, se usa preferentemente como adhesivo para adherir no solo el mismo tipo de materiales, sino también diferentes tipos de

materiales. Adicionalmente, la composición de polímero termoplástico tiene flexibilidad y, por tanto, tiene acción amortiguadora frente a, por ejemplo, las diferencias del coeficiente de dilatación térmica de diferentes tipos de materiales.

5 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se usa preferentemente como lámina adhesiva. La composición de polímero termoplástico puede unir no solo el mismo tipo de materiales entre sí, sino también diferentes tipos de materiales entre sí mediante la preparación de una lámina de la composición mediante un método de moldeo por extrusión o similar, y el intercalado de la lámina entre los elementos constituidos por al menos un tipo de un material cerámico, un metal o una resina sintética, seguidos de la unión mediante termocompresión. Además, la  
10 composición de polímero termoplástico tiene flexibilidad y, por tanto, se puede conformar en una pieza irregular mediante un método de moldeo en vacío o similar. Por tanto, la composición es útil como capa adhesiva entre un material de superficie decorativo y un material de base.

### Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle mediante ejemplos y similares, si bien se ha de entender que la invención no se interpreta como limitada a los mismos.

15 Cada componente usado en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos es tal como sigue:

[Elastómero termoplástico (A1)]

Se cargaron 64 l de ciclohexano como disolvente y 0,20 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco, y se cargaron en el mismo 0,3 l (correspondientes a 15 veces en proporción estequiométrica con respecto a los átomos de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como base de Lewis orgánica. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Seguidamente se añadieron 23 l de isopreno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.  
20  
25

Posteriormente se disolvieron 10 kg del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y se secó al vacío. De este modo se obtuvo un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (denominado en lo sucesivo en el presente documento el elastómero termoplástico (A1)). El elastómero termoplástico (A1) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 107000, un contenido de estireno del 21 % en masa, un grado de hidrogenación del 85 %, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 contenidos en el bloque de poliisopreno del 60 % en moles.  
30  
35

[Elastómero termoplástico (A2)]

Se cargaron 86 l de ciclohexano como disolvente y 0,22 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco, y se cargaron en el mismo 0,02 l (correspondientes a 0,7 veces en proporción estequiométrica con respecto a los átomos de litio en el iniciador) de etilenglicol dimetil éter como base de Lewis orgánica. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Seguidamente se añadieron 25,5 l de butadieno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno.  
40  
45

Posteriormente se disolvieron 10 kg del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y después se secó al vacío. De este modo se obtuvo un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (denominado en lo sucesivo en el presente documento el elastómero termoplástico (A2)). El elastómero termoplástico (A2) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 126000, un contenido de estireno del 21 % en masa, un grado de hidrogenación del 95 %, una distribución de pesos  
50

moleculares de 1,11, y la cantidad total de enlaces 1,2 contenidos en el bloque de polibutadieno del 78 % en moles.

[Elastómero termoplástico (A3)]

5 Se cargaron 150 l de ciclohexano como disolvente y 0,22 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco, y se cargaron en el mismo 0,3 l (correspondientes a 14 veces en proporción estequiométrica con respecto a los átomos de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como base de Lewis orgánica. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 0,72 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Posteriormente se añadió una mezcla de 12,6 l de isopreno y 14,0 l de butadieno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 2,2 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno.

15 Posteriormente se disolvieron 10 kg del copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y después se secó al vacío. De este modo se obtuvo el producto hidrogenado (A3) del copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno. El elastómero termoplástico (A3) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 165000, un contenido de estireno del 13 % en masa, un grado de hidrogenación del 85 %, una distribución de pesos moleculares de 1,02, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 del 63 % en moles.

[Elastómero termoplástico (A4)]

25 Se cargaron 80 l de ciclohexano como disolvente y 0,40 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco, y se cargaron en el mismo 0,6 l (correspondientes a 15 veces en proporción estequiométrica con respecto a los átomos de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como base de Lewis orgánica. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 4,2 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Seguidamente se añadieron 28 l de isopreno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 4,2 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

35 Posteriormente se disolvieron 20 kg del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y después se secó al vacío. De este modo se obtuvo un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (denominado en lo sucesivo en el presente documento el elastómero termoplástico (A4)). El elastómero termoplástico (A4) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 72 800, un contenido de estireno del 30 % en masa, un grado de hidrogenación del 90 %, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 contenidos en el bloque de poliisopreno del 60 % en moles.

[Elastómero termoplástico (A'5)]

45 Se cargaron 80 l de ciclohexano como disolvente y 0,047 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Posteriormente se añadió una mezcla de 8,1 l de isopreno y 6,6 l de butadieno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 2,3 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poli(isopreno/butadieno)-bloque de poliestireno.

55 Posteriormente se disolvieron 20 kg del copolímero tribloque de poliestireno- poli(isopreno/butadieno)-poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y

después se secó al vacío. De este modo se obtuvo un producto hidrogenado de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poli(isopreno/butadieno)-bloque de poliestireno (denominado en lo sucesivo en el presente documento el elastómero termoplástico (A'5)). El elastómero termoplástico (A'5) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 380000, un contenido de estireno del 30 % en masa, un grado de hidrogenación del 97 %, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 contenidos en el bloque de poli(isopreno/butadieno) del 5 % en moles.

[Elastómero termoplástico (A'6)]

Se cargaron 80 l de ciclohexano como disolvente y 0,32 l de sec-butil-litio (10 % en masa de la solución de ciclohexano) como iniciador en un vaso presurizado purgado con nitrógeno y seco. Tras elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 2,5 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. Seguidamente se añadieron 30 l de isopreno y la polimerización se efectuó durante 4 horas. Se añadieron adicionalmente 2,5 l de estireno y la polimerización se efectuó durante 3 horas. El líquido de reacción obtenido se vertió en 80 l de metanol, y los sólidos precipitados se separaron mediante filtración y se secaron a 50 °C durante 20 horas. De este modo se obtuvo un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno.

Posteriormente se disolvieron 20 kg del copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno obtenido anteriormente en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (cantidad de paladio depositado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad del 5 % en masa basada en el copolímero, y la reacción se efectuó en las condiciones de presión de hidrógeno: 2 MPa a 150 °C durante 10 horas. Tras enfriar de forma natural y liberar la presión, se retiró el paladio sobre carbono mediante filtración, y el filtrado se concentró y después se secó al vacío. De este modo se obtuvo un producto hidrogenado de un copolímero tribloque de bloque de poliestireno-bloque de poliisopreno-bloque de poliestireno (denominado en lo sucesivo en el presente documento el elastómero termoplástico (A'6)). El elastómero termoplástico (A'6) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 97000, un contenido de estireno del 18 % en masa, un grado de hidrogenación del 97 %, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 contenidos en el bloque de poliisopreno del 5 % en moles.

[Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B1)]

Se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "Prime Polypro F327" (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.), 160 mg de anhídrido maleico y 42 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano en las condiciones de 180 °C y un número de revoluciones de un tornillo de 40 r.p.m. usando un mezclador discontinuo. El material amasado (resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B1)) obtenido tenía un MFR [230 °C, carga: 2,16 kg (21,18 N)] de 6 g/10 min, una concentración de anhídrido maleico del 0,3 %, y un punto de fusión de 138 °C.

La concentración de anhídrido maleico es un valor obtenido mediante valoración del material amasado con una solución en metanol de hidróxido potásico, lo mismo en lo sucesivo en el presente documento. El punto de fusión es un valor leído a partir del pico endotérmico de una curva de calorimetría diferencial de barrido cuando la temperatura aumenta a una velocidad de 10 °C/min, y lo mismo en lo sucesivo en el presente documento.

[Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B2)]

Se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "NOVATEC-PP FG3DE" (fabricado por Japan Polypropylene Corporation), 160 mg de anhídrido maleico y 42 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano en las condiciones de 180 °C y un número de revoluciones del tornillo de 40 r.p.m. usando un mezclador discontinuo. El material amasado (resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B2)) obtenido tenía un MFR [230 °C, carga: 2,16 kg (21,18 N)] de 10 g/10 min, una concentración de anhídrido maleico del 0,3 %, y un punto de fusión de 143 °C.

[Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B3)]

Se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "NOVATEC-PP F113G" (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.), 5 g de anhídrido maleico y 1,3 g de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano en las condiciones de 200 °C y un número de revoluciones del tornillo de 100 r.p.m. usando un mezclador discontinuo. El material amasado (resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B3)) obtenido tenía un MFR [230 °C, carga: 2,16 kg (21,18 N)] de 250 g/10 min, una concentración de anhídrido maleico del 3,0 %, y un punto de fusión de 161 °C.

[Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B4)]

Se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "NOVATEC-PP E111G" (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.), 8,4 g de anhídrido maleico y 126 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano en las condiciones de 200 °C y un número de revoluciones del tornillo de 100 r.p.m. usando un mezclador discontinuo. El material amasado (resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B4)) obtenido tenía un MFR [230 °C, carga: 2,16 kg (21,18 N)] de

## ES 2 626 035 T3

80 g/10 min, una concentración de anhídrido maleico del 6,0 %, y un punto de fusión de 135 °C.

[Resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B'5)]

- 5 Se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "NEO-ZEX 0434N" (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.), 160 mg de anhídrido maleico y 42 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano en las condiciones de 180 °C y un número de revoluciones del tornillo de 40 r.p.m. usando un mezclador discontinuo. El material amasado (resina de polietileno que contiene un grupo polar (B'5)) obtenido tenía un MFR [190 °C, carga: 2,16 kg (21,18 N)] de 2 g/10 min, una concentración de anhídrido maleico del 0,3 %, y un punto de fusión de 117 °C.

[Resina fijadora (C1)]

- 10 Resina de hidrocarburos aromáticos hidrogenada "Regalite 1100" (fabricada por Eastman Chemical Company), punto de reblandecimiento: 100 °C

[Resina fijadora (C2)]

Resina de hidrocarburos aromáticos hidrogenada "Regalite 1125" (fabricada por Eastman Chemical Company), punto de reblandecimiento: 123 °C

[Resina fijadora (C3)]

- 15 Resina de terpenos hidrogenada "CLEARON M115" (fabricada por Yasuhara Chemical Co., Ltd.), punto de reblandecimiento: 115 °C

[Resina fijadora (C4)]

Resina de terpenos hidrogenada "CLEARON P150" (fabricada por Yasuhara Chemical Co., Ltd.), punto de reblandecimiento: 152 °C

- 20 [Plastificante (D1)]

Aceite de proceso parafínico "Diana Process PW-380" (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.).

La preparación de las piezas de ensayo en los ejemplos y ejemplos comparativos y la medición o evaluación de cada propiedad se efectuaron tal como sigue, y los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

(1) Medición del caudal de fusión (MFR)

- 25 Se cortó con precisión cada lámina de las composiciones de polímero termoplástico preparadas mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, y se midió el MFR en las condiciones de 230 °C y carga: 2,16 kg (21,18 N) mediante el método de acuerdo con la norma JIS K7210, y se usó el valor como índice de moldeabilidad. La moldeabilidad es excelente ya que el valor de MFR es alto.

(2) Medición de la dureza

- 30 Se apilaron láminas de cada composición de polímero termoplástico preparada mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos a fin de preparar un material apilado con un espesor de 6 mm, y se midió la dureza A del mismo empleando un durómetro de tipo A de acuerdo con la norma JIS K6253.

(3) Resistencia a la tracción a la rotura y alargamiento a la rotura

- 35 Se preparó una pieza de ensayo de tipo Dumbbell (forma Dumbbell #5) para cada lámina de la composición de polímero termoplástico preparada mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos mediante el método de acuerdo con la norma JIS K6251, y se midieron la resistencia a la tracción a la rotura y el alargamiento a la rotura de las mismas a 23 °C con una velocidad de tensión de 500 mm/min.

(4) Medición de la fuerza adhesiva

- 40 Con respecto al material laminado PET/composición de polímero termoplástico/ lámina de vidrio y el material laminado PET/composición de polímero termoplástico/placa de aluminio, preparados de acuerdo con el método descrito más adelante, se midieron la resistencia al pelado entre la capa de composición de polímero termoplástico y la placa de

vidrio y entre la capa de composición de polímero termoplástico y la placa de aluminio, respectivamente, en las condiciones de ángulo de pelado: 180°, velocidad de tensión: 50 mm/min y temperatura ambiente: 23 °C o 60 °C de acuerdo con la norma JIS K6854-2, y se midió la fuerza adhesiva. La fuerza adhesiva a 60 °C es un índice de la resistencia térmica.

5 (5) Medición de la propiedad de sangrado

Se cortó cada lámina de las composiciones de polímero termoplástico preparada mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos a un tamaño que tenía un diámetro de 29 mm, y se intercaló entre cartones. Se colocó un peso de 1 kg sobre el conjunto resultante, y se observó el estado de los cartones tras dejarlo reposar a 70 °C durante 360 horas. El caso en el que no se observó sangrado se indicó como O, y el caso en el que se observó sangrado se indicó como X.

<Preparación del material laminado con placa de vidrio>

Se limpiaron ambas superficies de una placa de vidrio que tenía una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm, con una solución acuosa de tensioactivo, metanol, acetona y agua destilada como líquidos de limpieza en este orden, y se secaron. Cada lámina de la placa de vidrio, las composiciones de polímero termoplástico preparadas mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, y una lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) con un espesor de 50 µm se apilaron en este orden, y el producto en capas resultante se dispuso en la parte central de un separador metálico que tenía unas dimensiones externas de 200 mm x 200 mm, unas dimensiones internas de 150 mm x 150 mm y un espesor de 2 mm.

Las láminas apiladas y el espaciador metálico se intercalaron entre láminas de poli(tetrafluoroetileno), y esto se intercaló después entre placas metálicas externas. Se efectuó el moldeo por compresión en las condiciones de temperatura mostradas en la Tabla 1 o la Tabla 2 y una carga de 20 kgf/cm<sup>2</sup> (2 N/mm<sup>2</sup>) durante 3 minutos para obtener un material laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de vidrio.

<Preparación del material laminado con placa de aluminio>

Se obtuvo un material laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de aluminio efectuando las mismas operaciones que las de la preparación del material laminado con placa de vidrio, excepto por que ambas superficies de una placa de aluminio que tenían una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm, se limpiaron con una solución acuosa de tensioactivo y agua destilada como líquidos de limpieza en este orden, y se secaron.

**<Ejemplos 1 a 17 y ejemplos comparativos 1 a 5>**

Las materias primas mostradas en la Tabla 1 o la Tabla 2 se amasaron en estado fundido en las proporciones mostradas en la Tabla 1 o la Tabla 2 en las condiciones de 230 °C y un número de revoluciones del tornillo de 200 r.p.m. usando una extrusora de doble tornillo, y se extruyeron después en forma de cordón. El material en forma de cordón se cortó para obtener pellas de la composición de polímero termoplástico. Las pellas obtenidas se moldearon por compresión en las condiciones de 230 °C y una carga de 100 kgf/cm<sup>2</sup> (9,8 N/mm<sup>2</sup>) durante 3 minutos. De este modo se obtuvo una lámina con un espesor de 1 mm de la composición de polímero termoplástico.

En los ejemplos 1 a 14 y en los ejemplos comparativos 1 a 5, se midieron el MFR, la dureza, la resistencia a la tracción a la rotura y el alargamiento a la rotura de la lámina de la composición de polímero termoplástico. La resistencia de adherencia entre la lámina y la placa de vidrio y la resistencia de adherencia entre la lámina y la placa de aluminio se midieron de acuerdo con el método descrito anteriormente. Asimismo, se midió la propiedad de sangrado de la composición de polímero termoplástico obtenida de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los ejemplos 1 a 3 y 10 a 14 representan los ejemplos de referencia.

En todos los ejemplos y ejemplos comparativos, se efectuó la producción del artículo moldeado mediante moldeo por inserción y se evaluó la adhesividad de inserción, de acuerdo con el método descrito a continuación.

Se usaron los moldes de las Figs. 1 a 6, y el adherente (pieza de inserción) mostrado en la Tabla 1 o la Tabla 2 se fijó en el molde mediante una línea de vacío. Se hizo pasar corriente eléctrica a través de un calentador, y se controló la temperatura del adherente hasta una temperatura mostrada en la Tabla 1 o en la Tabla 2 mediante conducción térmica. La CAV2 se llenó con la composición de polímero termoplástico que tiene la formulación mostrada en la Tabla 1 o la Tabla 2, y justo antes de iniciar el llenado se detuvo la aplicación de corriente eléctrica al calentador, y la temperatura de la superficie de un cuerpo adherido se enfrió hasta 30 °C. De este modo se obtuvo un cuerpo adherido. La adhesividad de inserción (fuerza adhesiva) a 23 °C del cuerpo adherido obtenido se muestra en las Tablas 1 y 2.

(Adherente)

Se limpiaron cada una de las piezas de inserción con una longitud de 100 mm, una anchura de 35 mm y un espesor de 1 mm, por ambas superficies con una solución acuosa de tensioactivo y agua destilada como líquidos de limpieza en este orden, y después se secaron a 65 °C, y se usaron como adherente.

Pieza de inserción (a): Placa de aluminio (A5052P)

5 Placa de inserción (b): Placa de acero recubierto con zinc electrolítico (SECC)

[Tabla 1]

			Ejemplo						
			1	2	3	4	5	6	7
Componente de la composición (proporción en masa)	Elastómero termoplástico	(A1)	100	100	100	100	100	100	100
		(A2)							
		(A3)							
		(A4)							
		(A'5)							
		(A'6)							
	Polímero olefínico que contiene un grupo polar	(B1)	25		60	31	28	31	36
		(B2)		25					
		(B3)							
		(B4)							
		(B'5)							
	Resina fijadora	(C1)				25			
(C2)						11	25	43	
(C3)									
(C4)									
Plastificante	(D1)								
Propiedades	Dureza (Tipo A)	76	77	83	77	76	79	86	
	Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)	15	13	19	18	17	20	18	
	Alargamiento a la rotura (%)	680	660	740	750	670	710	680	
	Caudal de fusión (g/10 min)	5,0	7,0	5,1	18	16	16	30	
Fuerza adhesiva	Vidrio (23 °C) (N/25 mm)	165	230	175	140	142	155	165	
	Vidrio (60 °C) (N/25 mm)	170	220	169	145	138	160	170	
	Aluminio (23 °C) (N/25 mm)	167	235	180	145	148	160	170	
	Aluminio (60 °C) (N/25 mm)	175	223	163	142	140	165	173	
Moldeo por inserción	Pieza de inserción	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
	Temperatura de la pieza de inserción (°C)	120	120	120	120	120	120	120	
	Tiempo de retención (s)	0	0	0	0	0	0	0	
	Temperatura del cilindro (°C)	230	230	230	230	230	230	230	
	Temperatura del molde (°C)	30	30	30	30	30	30	30	
	Adhesividad de inserción (23 °C) (N/25 mm)	79	105	90	70	72	83	80	
Características del sangrado		0	0	0	0	0	0	0	
			Ejemplo						
			8	9	10	11	12	13	14
Componente de la composición (proporción en masa)	Elastómero termoplástico	(A1)	100	100				100	100
		(A2)			100				
		(A3)				100			
		(A4)					100		
		(A'5)							
		(A'6)							
	Polímero olefínico que contiene un grupo polar	(B1)	31	31	25	25	25		
		(B2)							
		(B3)						25	
		(B4)							25
		(B'5)							
	Resina fijadora	(C1)							
(C2)									
(C3)		25							

ES 2 626 035 T3

	(C4)		25						
	Plastificante	(D1)							
Propiedades	Dureza (Tipo A)		78	78	76	55	82	77	78
	Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)		19	22	14	15	28	13	16
	Alargamiento a la rotura (%)		760	710	670	880	600	680	700
	Caudal de fusión (g/10 min)		17	13	4,8	2,1	13	10	8,0
Fuerza adhesiva	Vidrio (23 °C) (N/25 mm)		129	180	55	56	90	155	164
	Vidrio (60 °C) (N/25 mm)		125	175	35	39	100	140	145
	Aluminio (23 °C) (N/25 mm)		125	183	52	60	95	160	170
	Aluminio (60 °C) (N/25 mm)		120	178	35	43	103	145	148
Moldeo por inserción	Pieza de inserción		(a)						
	Temperatura de la pieza de inserción (°C)		120	120	120	120	120	120	120
	Tiempo de retención (s)		0	0	0	0	0	0	0
	Temperatura del cilindro (°C)		230	230	230	230	230	230	230
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30	30	30	30
	Adhesividad de inserción (23 °C) (N/25 mm)		60	75	23	30	65	72	74
Características del sangrado			0	0	0	0	0	0	

			Ejemplo Comparativo				
			1	2	3	4	5
Componente de la composición (proporción en masa)	Elastómero termoplástico	(A1)	100	100	100		
		(A2)					
		(A3)					
		(A4)					
		(A'5)				100	
		(A'6)					100
	Polímero olefínico que contiene un grupo polar	(B1)	5	150		50	25
		(B2)					
		(B3)					
		(B4)					
		(B'5)			25		
	Resina fijadora	(C1)					
		(C2)					
		(C3)					
(C4)							
	Plastificante	(D1)				150	
Propiedades	Dureza (Tipo A)		70	91	71	51	74
	Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)		9	20	15	14	23
	Alargamiento a la rotura (%)		700	630	870	970	670
	Caudal de fusión (g/10 min)		2,9	5,4	4,0	0,36	5,2
Fuerza adhesiva	Vidrio (23 °C) (N/25 mm)		30	150	2,0	34	2,8
	Vidrio (60 °C) (N/25 mm)		15	140	< 1	19	< 1
	Aluminio (23 °C) (N/25 mm)		33	156	3	38	2
	Aluminio (60 °C) (N/25 mm)		18	135	< 1	19	< 1
Moldeo por inserción	Pieza de inserción		(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	Temperatura de la pieza de inserción (°C)		120	120	120	120	120
	Tiempo de retención (s)		0	0	0	0	0
	Temperatura del cilindro (°C)		230	230	230	230	230
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30	30
	Adhesividad de inserción (23 °C) (N/25 mm)		10	90	< 1	18	< 1
Características del sangrado			0	0	0	X	0

[Tabla 2]

			Ejemplo		
			15	16	17
Componente de la composición (proporción en masa)	Elastómero termoplástico	(A1)	100	100	100
		(A2)			
		(A3)			
		(A4)			
		(A'5)			
		(A'6)			
	Polímero olefínico que contiene un grupo polar	(B1)	25	25	25
		(B2)			
		(B3)			
		(B4)			
		(B'5)			
	Resina fijadora	(C1)			
		(C2)			
		(C3)			
		(C4)			
	Plastificante	(D1)			
Moldeo por inserción	Pieza de inserción	(a)	(b)	(a)	
	Temperatura de la pieza de inserción (°C)	140	120	120	
	Tiempo de retención (s)	0	0	15	
	Temperatura del cilindro (°C)	230	230	230	
	Temperatura del molde (°C)	30	30	30	
	Adhesividad de inserción (23 °C) (N/25 mm)	81	65	85	

En la Tabla 1 se observa que las composiciones de polímero termoplástico obtenidas en los ejemplos 1 a 14 tienen excelente adhesividad a un material cerámico (vidrio) y a un metal sin efectuar un tratamiento de imprimación, y tienen excelentes flexibilidad, propiedades mecánicas y moldeabilidad. La fuerza adhesiva es buena incluso en el entorno de 60 °C, y la resistencia térmica es excelente. En el moldeo por inserción se obtiene un cuerpo adherido con suficiente resistencia, y la adhesividad de inserción es excelente. No se observa sangrado, incluso si un artículo moldeado de la composición de polímero termoplástico se almacena durante un largo periodo de tiempo, y la estabilidad de almacenamiento es excelente. En los ejemplos 4 a 9 se observa que, cuando la resina fijadora (C) está contenida en la composición de polímero termoplástico de acuerdo con la presente invención, la moldeabilidad se puede mejorar adicionalmente mientras se mantiene una buena adhesividad a una temperatura del entorno.

La composición de polímero termoplástico de los ejemplos de referencia 1 a 3 y 10 a 14 y de los ejemplos 4 a 9 de acuerdo con la presente invención tiene excelente adhesividad a una pieza de inserción tal como una placa de aluminio o de acero recubierto con zinc (ejemplos 1 y 15). Cuando la temperatura de inserción se mantiene en un cierto periodo de tiempo tras el llenado de la composición de polímero termoplástico, la fuerza adhesiva se puede mejorar adicionalmente (ejemplo 17).

Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 en el que el contenido de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es pequeño, el ejemplo comparativo 3 que usa la resina de polietileno que contiene un grupo polar (B'5), y los ejemplos Comparativos 4 y 5 que usan el elastómero termoplástico (A'5) y (A'6) que tienen un bloque polimérico que incluye unidades de un compuesto de dieno conjugado en el que la cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 es inferior a un 40 % en moles, en lugar del elastómero termoplástico (A), son todos de baja fuerza adhesiva. En el ejemplo comparativo 2 en el que el contenido de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es superior a 120 partes en masa, la fuerza adhesiva a temperatura ambiente, la resistencia térmica y la adhesividad de inserción son comparables a las de los ejemplos, aunque carece de flexibilidad.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención es útil como adhesivo en una pieza de unión entre un vidrio y un bastidor de aluminio o una pieza de abertura metálica, en una ventana de automóviles y edificios, y una pieza de conexión entre un vidrio y un marco metálico, en módulos de células solares.

El artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de la presente invención es útil como material de carcasa de instrumentos eléctricos y electrónicos, instrumentos de OA, aparatos eléctricos de uso doméstico, elementos para automóviles y similares. Más específicamente, el artículo moldeado es útil como material de carcasa de pantallas de gran tamaño, ordenadores personales de tipo portátil (*notebook*), teléfonos móviles, PHS, PDA (asistentes personales digitales tales como agendas electrónicas), diccionarios electrónicos, videocámaras, cámaras fotográficas digitales, radios y reproductores de casetes móviles o convertidores.

## ES 2 626 035 T3

El artículo moldeado es útil también en una amplia variedad de usos tal como un cuerpo moldeado o estructura adherida a un vidrio, tal como un molde de ventana y una junta de automóviles y edificios, un material de sellado de vidrio, o materiales resistentes a la corrosión.

- 5 El artículo moldeado es útil también como separador de baterías secundarias usado en diversos equipos terminales de información tales como ordenadores personales de tipo portátil (*notebook*), teléfonos móviles o videocámaras, automóviles híbridos o células de combustible para automóviles.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de polímero termoplástico que comprende de 10 a 120 partes en masa de una resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes en masa de un elastómero termoplástico (A) que es un copolímero de bloques que comprende: un bloque polimérico que comprende unidades de un compuesto de vinilo aromático; y un bloque polimérico que comprende unidades de un compuesto de dieno conjugado con una cantidad total de enlaces 1,2 y enlaces 3,4 de un 40 % en moles o superior, o un producto hidrogenado del copolímero de bloques,  
con la condición de que esté excluida una composición de polímero termoplástico que contiene 1 parte en masa o más de una resina de polivinil acetal,  
10 comprendiendo la composición de polímero termoplástico adicionalmente una resina fijadora (C) en una cantidad de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).
2. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las unidades de compuesto de dieno conjugado son unidades de isopreno.
- 15 3. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende de 10 a 100 partes en masa de la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) con respecto a 100 partes en masa del elastómero termoplástico (A).
4. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el elastómero termoplástico (A) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 70000 a 200000, y es un copolímero de bloques lineal.
- 20 5. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina de polipropileno que contiene un grupo polar (B) es una resina de polipropileno modificada con un ácido carboxílico.
6. Un artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico, un metal y una resina sintética.
8. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los materiales cerámicos, los metales o las resinas sintéticas se adhieren entre sí mediante la composición de polímero termoplástico, o al menos dos tipos seleccionados entre un material cerámico, un metal y una resina sintética se adhieren entre sí mediante la composición de polímero  
30 termoplástico.
9. Un método para producir el artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 6 mediante moldeo por inserción, que comprende llenar un molde que sujeta una pieza de inserción con la composición de polímero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y moldear la composición de polímero termoplástico, en el que la temperatura de la pieza de inserción durante el moldeo por inserción es de 30 a 150 °C.
- 35 10. Un método para producir el artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 6, que usa al menos un tipo seleccionado entre un material cerámico, un metal y una resina sintética como pieza de inserción.

FIG. 1

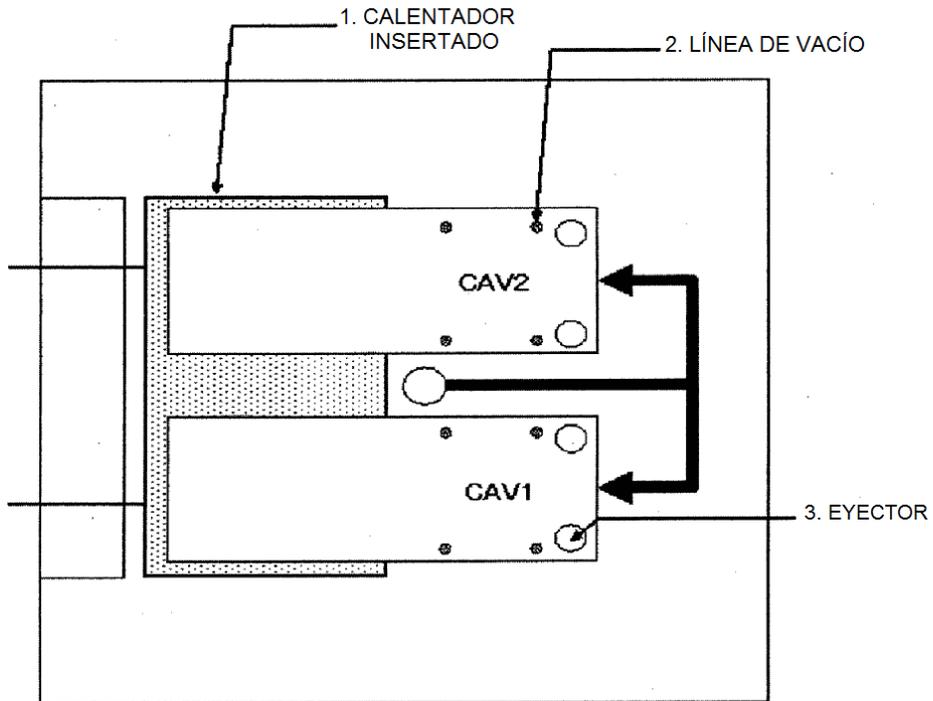


FIG. 2

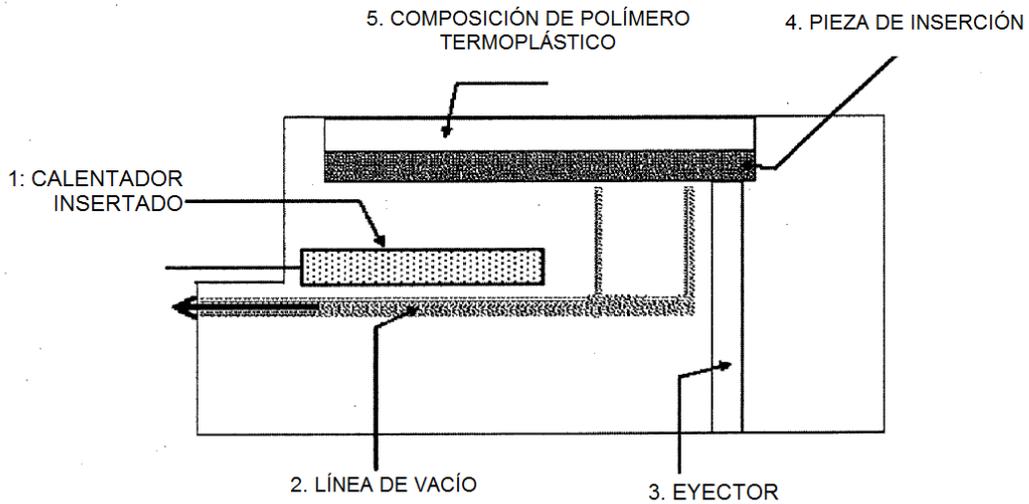


FIG. 3

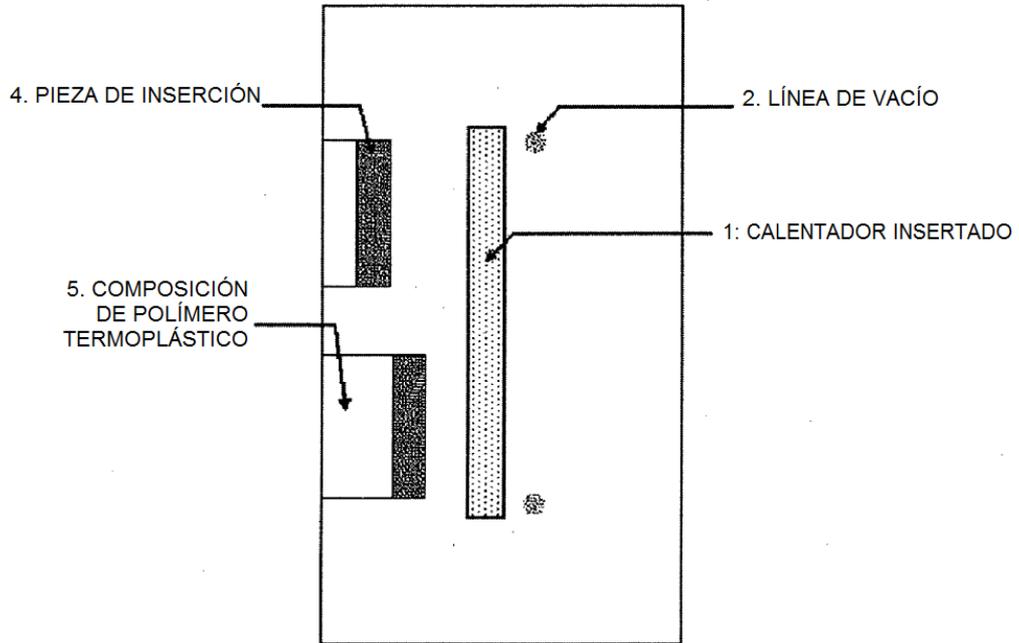


FIG. 4

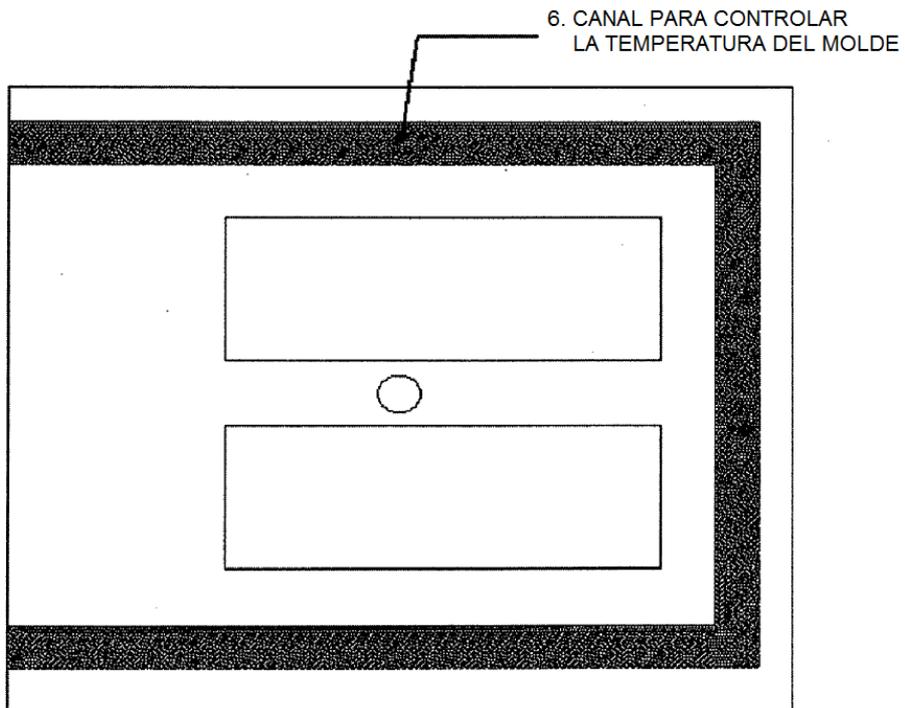


FIG. 5

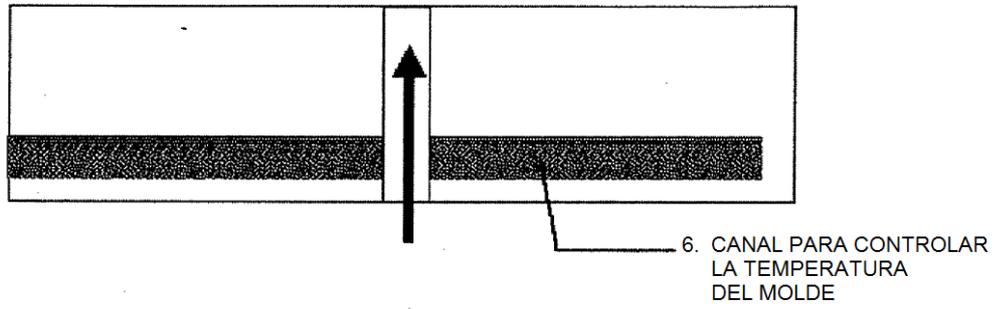


FIG. 6

