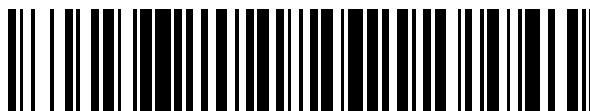


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 136**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08F 297/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2014 PCT/JP2014/055500**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14136788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14759732 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2942370**

54 Título: **Composición de polímero termoplástico, hoja o película, y película multicapa**

30 Prioridad:

07.03.2013 JP 2013045217

27.08.2013 JP 2013175353

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

01.08.2017

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621, Sakazu, Kurashiki-shi

Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

AKAHORI, YOSUKE;

KONISHI, DAISUKE y

NAKATA, HIROMICHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 136 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, hoja o película, y película multicapa

La presente invención se refiere a un producto moldeado producido usando una composición de polímero termoplástico. La presente invención se refiere además al producto moldeado que es una lámina o película, y a una película de múltiples capas que comprende una capa que contiene la composición de polímero termoplástico.

Entre los elastómeros termoplásticos, se usan ampliamente los elastómeros termoplásticos estirénicos tales como un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) y productos hidrogenados de los mismos, desde el punto de vista de la excelente flexibilidad, elasticidad de caucho, reciclabilidad y similares, con coste bajo.

Se han llevado a cabo estudios para mejorar diferentes propiedades físicas de los elastómeros termoplásticos basados en estireno. Por ejemplo, se ha propuesto una composición de resina elastómera termoplástica para polvo de moldeo, que se usa para así obtener un artículo moldeado con textura suave y excelente resistencia al rayado, e incluye un elastómero termoplástico estirénico, un elastómero termoplástico basado en poliuretano, y similares (véase el documento PTL 1); y una composición que tiene una excelente flexibilidad, procesabilidad por moldeo y resistencia al rayado, que es una composición elastómera termoplástica obtenida por adición de un copolímero que tiene unidades que presentan compatibilidad tanto con un elastómero termoplástico estirénico (un copolímero de bloques hidrogenado) como con una resina metacrílica, a una composición que incluye ambos (véase el documento PTL 2).

Además, se ha propuesto una composición de resina termoplástica que retiene características de superficie tales como dureza de superficie, presentadas por una resina acrílica, resistencia al agua, transparencia, y similares, y que también tiene propiedades tales como flexibilidad y características de baja temperatura, que es una composición de resina termoplástica acrílica, obtenida combinando un producto hidrogenado de un copolímero de bloques que incluye un bloque de polímero (a) que contiene un compuesto vinílico aromático que tiene un peso molecular específico, y un polímero de bloques (b) que contiene isopreno, o isopreno y butadieno, con una resina acrílica que tiene una viscosidad intrínseca específica a una relación específica (véase el documento PTL 3); y una composición de resina termoplástica que tiene un bloque que contiene una estructura a-b-a (a: un bloque que contiene monómeros vinílicos aromáticos, y b: un bloque que contiene isopreno y/o butadieno) con respecto a una resina acrílica, y que contiene un producto hidrogenado de copolímeros de 3 bloques componentes que tienen un peso molecular medio numérico específico a una relación específica (véase el documento PTL 4).

Se ha propuesto una composición que tiene características superiores de flexibilidad, resistencia a la intemperie, y buen aspecto, que es una composición de resina termoplástica que incluye una resina basada en poliolefina (A), un producto hidrogenado (B) de un copolímero de bloques termoplástico que consiste en un bloque que contiene monómeros vinílicos aromáticos y un bloque que contiene isopreno y/o butadieno, una resina acrílica (C), un agente plastificante basado en hidrocarburo (D) y un producto hidrogenado (E) de un copolímero de bloques termoplástico que consiste en un bloque que contiene monómeros vinílicos aromáticos y un bloque que contiene isopreno y/o butadieno, que tiene un producto polimerizado de un monómero acrílico en una cadena lateral del mismo (véase el documento PTL 5)

La composición del documento PTL1 se ha mejorado tentativamente debido a su inferioridad respecto a un elastómero termoplástico basado en poliuretano con respecto a la resistencia al rayado, pero todavía tiene problemas tales como rendimiento deteriorado y amarilleamiento en el caso de conformarse en un artículo moldeado, desde los puntos de vista de insuficiente resistencia a la hidrólisis y resistencia a la intemperie. Las composiciones de los documentos de PTL 2 a 5 retienen características de superficie tales como dureza de la superficie presentada por una resina acrílica, resistencia a la intemperie, transparencia, y similares, y también tienen excelentes propiedades de procesabilidad por moldeo, transparencia y similares, debido a su suficiente flexibilidad. Sin embargo, se evaluaron la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión de las composiciones, y como resultado no son suficientemente satisfactorias.

En estas circunstancias, se sigue demandando una composición de polímero termoplástico que se pueda usar eficazmente en sitios donde la composición se somete a rozamiento frecuente y aplicaciones donde es importante el aspecto estético, por ejemplo.

Con el fin de resolver los problemas anteriores, el documento PTL6 propone la siguiente composición de polímero.

Una composición de polímero que incluye:

un copolímero de bloques (a) con un peso molecular medio ponderado de 30.000 a 200.000, que tiene un bloque de polímero A compuesto principalmente de α -metilestireno y un bloque de polímero B que puede estar hidrogenado, que contiene un dieno conjugado o isobutileno, una resina acrílica (b) y un agente plastificante (c), en una relación de combinación (relación en masa) que cumple las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$0,05 \leq Wb/Wa \leq 2 \quad (1)$$

$$W_c/(W_a+W_b+W_c) \leq 0,5 \quad (2)$$

en donde W_a , W_b y W_c representan los contenidos (en masa) de los respectivos componentes del copolímero de bloques (a), la resina acrílica (b) y el agente plastificante (c), cada uno de los cuales constituye la composición de polímero.

5 Lista de citas

Bibliografía de patentes

PTL 1: JP 2001-158812-A

PTL 2: JP 5-230322-A

PTL 3: JP 6-329865-A

10 PTL 4: JP 5-295216-A

PTL 5: JP 5-345841-A

PTL 6: JP 2004-2657-A

15 La composición de polímero descrita en el documento PTL 6, presentado por el presente solicitante, se describe que tiene una estructura de mar-isla en la que el componente (a) forma una fase continua y el componente (b) con un diámetro medio de partículas dispersas de 200 nm o menos, está disperso en la misma. Además, también se describe que la composición tiene todo de buena procesabilidad por moldeo, flexibilidad, elasticidad del caucho, propiedades mecánicas y transparencia, y también tiene resistencia al rayado y resistencia a la abrasión, compatible con un elastómero termoplástico basado en poliuretano y un elastómero termoplástico basado en poliéster.

20 Sin embargo, los autores de la presente invención han investigado más la tecnología descrita en el documento PTL 6, y como resultado se ha demostrado que todavía necesita algunas mejoras adicionales en transparencia, facilidad de recubrimiento (por ejemplo, facilidad de transferencia de una tinta de impresión y dificultad de sangrado) y propiedades mecánicas cuando se conforma en una lámina o película.

25 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un producto moldeado producido usando una composición de polímero termoplástico que tiene todo de buena procesabilidad por moldeo, flexibilidad, elasticidad de caucho, y es capaz de mejorar más la transparencia, facilidad de recubrimiento y propiedades mecánicas cuando se conforma en una lámina o película, mientras que se mantiene la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión compatible con un elastómero termoplástico basado en poliuretano y un elastómero termoplástico basado en poliéster; y proporcionar el producto moldeado que es una lámina o película, y proporcionar una película de múltiples capas que tiene una capa que contiene la composición de polímero termoplástico.

30 De acuerdo con la presente invención, el objeto descrito antes se logra proporcionando los puntos [1] a [9] siguientes:

[1] Un producto moldeado producido usando una composición de polímero termoplástico que incluye:

35 (I) un copolímero de bloques que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, o un producto hidrogenado del mismo, que tiene un bloque de polímero (A) compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno;

(II) un polímero acrílico, y

opcionalmente (III) un agente plastificante

en una relación que cumpla las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$40 \quad 0,05 \leq W(II)/W(I) \leq 2 \quad (1)$$

$$0 \leq W(III)/(W(I)+W(II)+W(III)) \leq 0,5 \quad (2)$$

en donde $W(I)$, $W(II)$ y $W(III)$ representan el contenido (en masa) del copolímero de bloques (I), el polímero acrílico (II) y el plastificante (III), respectivamente, en la composición de polímero termoplástico; y

45 que tiene una estructura de mar-isla en la que el polímero acrílico (II) está disperso en forma de partículas en una fase continua que incluye el copolímero de bloques (I), en el que el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, y 35% o más de las partículas dispersas tiene diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm

[2] El producto moldeado como se describe en [1], en el que el valor de turbidez medido de acuerdo con la norma JIS K 7105, usando una probeta moldeada que tiene un espesor de 200 μm , es 1,4 o menos.

5 [3] El producto moldeado como se describe en [1] o [2], en el que cuando una aguja que tiene un diámetro de 1 mm y un radio de la punta de 0,5 mm se empuja en una probeta que tiene un espesor de 200 μm a una velocidad de 50 mm/min de acuerdo con la norma JIS Z 1707, la resistencia al empuje en el momento de penetración de la aguja es 19 N o más.

[4] El producto moldeado como se describe en uno cualquiera de [1] a [3], en el que en el copolímero de bloques (I), el peso molecular medio numérico del bloque de polímero (A) es 2.000 a 20.000, y

10 el bloque de polímero (B) incluye un bloque (b1) que tiene un contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 de las unidades de compuesto de dieno conjugado menor de 30% en moles, y un bloque (b2) con un peso molecular medio numérico de 3.500 a 65.000 que tiene un contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 de compuesto de dieno conjugado de 30% en moles o más.

15 [5] El producto moldeado como se describe en uno cualquiera de [1] a [4], en el que la gravedad específica de la composición de polímero termoplástico medida por un método de inmersión de acuerdo con la norma ISO 1183 es de 0,9 g/cm³ a 1,08 g/cm³.

[6] El producto moldeado como se describe en uno cualquiera de [1] a [5], en el que de 40% a 60% de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más, y menos de 60 nm.

[7] El producto moldeado como se describe en uno cualquiera de [1] a [6], en donde el producto moldeado es una lámina o una película.

20 [8] Una película de múltiples capas que incluye una capa que contiene la composición de polímero termoplástico como se define en uno cualquiera de [1] a [6].

[9] Un método para producir el producto moldeado como se describe en [7], que incluye la etapa de llevar a cabo el moldeo usando un dispositivo de moldeo de película que incluye una mezcladora estática.

25 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un producto moldeado producido usando una composición de polímero termoplástico que tiene todo de buena procesabilidad por moldeo, flexibilidad y elasticidad de caucho, y puede mejorar más la transparencia, facilidad de recubrimiento (por ejemplo, facilidad de transferencia de una tinta de impresión y dificultad en el sangrado), y propiedades mecánicas cuando se conforma en una lámina o película, a la vez que mantiene la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión, compatible con un elastómero termoplástico basado en poliuretano y un elastómero termoplástico basado en poliéster; para proporcionar un
30 producto moldeado que es una lámina o película; y proporcionar una película de múltiples capas que tiene una capa que contiene una composición de polímero termoplástico.

Figura 1. La figura 1 es una imagen de la estructura de fase de una película producida usando la composición de polímero termoplástico (A-1) obtenida en el ejemplo 1, como se observa por microscopía de sonda de barrido (SPM).

35 Figura 2. La figura 2 es una imagen de la estructura de fase de una película producida usando la composición de polímero termoplástico (B-2) obtenida en el ejemplo 2, como se observa por microscopía de sonda de barrido (SPM).

Figura 3. La figura 3 es una vista conceptual de un ejemplo de un dispositivo para producir una lámina o película usando una composición de polímero termoplástico para producir un producto moldeado de acuerdo con la presente invención.

40 La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención es una composición de polímero termoplástico que incluye:

(I) un copolímero de bloques que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, o un producto hidrogenado del mismo, que tiene un bloque de polímero (A) compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno (en lo sucesivo denominado a veces un copolímero de bloques (I));

45 (II) un polímero acrílico (en lo sucesivo denominado un polímero acrílico (II)), y

opcionalmente (III) un agente plastificante (en lo sucesivo denominado a veces un agente plastificante (III))

en una relación que cumpla las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$0,05 \leq W(\text{II})/W(\text{I}) \leq 2 \quad (1)$$

$$0 \leq W(\text{III})/(W(\text{I})+W(\text{II})+W(\text{III})) \leq 0,5 \quad (2)$$

en donde W(I), W(II) y W(III) representan el contenido del copolímero de bloques (I), el polímero acrílico (II) y el agente plastificante (III), respectivamente, en la composición de polímero termoplástico; y

5 que tiene una estructura de mar-isla en la que el polímero acrílico (II) está disperso en forma de partículas en una fase continua que incluye el copolímero de bloques (I), en el que el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, y 35% o más de las partículas dispersas tiene diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm.

10 En la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, no solo el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, sino que también 35% o más de las partículas dispersas tienen diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm, como se ha descrito antes.

Los autores de la presente invención han llevado a cabo estudios detallados sobre la composición de polímero descrita en el documento PTL 6, y como resultado, se demostró que el propio diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, pero también están presentes partículas dispersas con diferentes tamaños que cubren diámetros de partículas dispersas grandes o pequeños.

15 Por otra parte, la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención está controlada de modo que 35% o más de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) tienen diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más, y menos de 60 nm, y debido a su estructura de fase, se ha proporcionado satisfactoriamente una lámina o película producida usando la composición de polímero termoplástico con todos de mejora transparencia, facilidad de recubrimiento y propiedades mecánicas.

20 En lo sucesivo, se describirán en orden los respectivos componentes.

Además, en la siguiente descripción, las frases restrictivas con "siendo preferiblemente" se pueden elegir de forma arbitraria en una combinación de frases restrictivas, y "siendo preferible" significa que es más preferible.

Copolímero de bloques (I)

25 El copolímero de bloques (I) para usar en la presente invención es un copolímero de bloques que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, o un producto hidrogenado del mismo, que tiene un bloque de polímero (A) compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno.

30 Comparado con un caso donde se usen un copolímero de bloques o un producto hidrogenado del mismo distinto de las unidades de α -metilestireno, por ejemplo unidades de estireno, para el bloque de polímero (A), la transparencia, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas son significativamente mejores usando el copolímero de bloques (I).

35 El contenido total del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques (I) es preferiblemente 70% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, todavía más preferiblemente 90% en masa o más, y en particular preferiblemente 95% en masa o más. El valor es un valor obtenido no considerando restos de un agente de acoplamiento como se describe más adelante.

Bloque de polímero (A)

40 El bloque de polímero (A) que constituye una parte del copolímero de bloques (I) está compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno. La expresión "está compuesto principalmente de" como se usa en la presente memoria, significa que está compuesto de unidades de α -metilestireno en una cantidad de 50% en masa o más basado en la masa total del bloque de polímero (A). El contenido de unidades de α -metilestireno en el bloque de polímero (A) es más preferiblemente 70% en masa o más, todavía más preferiblemente 90% en masa o más, y en particular preferiblemente 95% en masa o más, basado en la masa total del bloque de polímero (A), desde el punto de vista de la transparencia, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas de la composición de polímero termoplástico.

45 Dentro de un intervalo que no impida el objeto de la presente invención como se ha descrito antes, el bloque de polímero (A) puede contener normalmente otras unidades de monómeros en la cantidad preferiblemente de 50% en masa o menos, más preferiblemente 30% en masa o menos, todavía más preferiblemente 10% en masa o menos, y en particular preferiblemente 5% en masa o menos, basado en la masa total del bloque de polímero (A). Los ejemplos de dichos otros monómeros incluyen al menos un seleccionado de compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, y 4-(fenilbutil)estireno; compuestos de dieno conjugado tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno; y compuestos vinílicos tales como isobutileno. En particular son adecuados el estireno y p-metilestireno. En el caso donde el bloque de polímero (A) contiene otras unidades de monómero polimerizables, puede contener dichas otras unidades de monómero polimerizable en cualquier forma aleatoria y decreciente.

55

El peso molecular medio numérico del bloque de polímero (A) es preferiblemente de 2.000 a 20.000 y más preferiblemente de 3.000 a 15.000. Si el peso molecular medio numérico del bloque de polímero (A) es 2.000 o más, la composición de polímero termoplástico tiene una buena deformación remanente por compresión a una temperatura alta, mientras que si el peso molecular medio numérico del bloque de polímero (A) es 20.000 o menos, la viscosidad del fundido del copolímero de bloques (I) no aumenta demasiado, y el copolímero de bloques (I) se mezcla en estado fundido fácilmente con otros componentes y tiene una excelente procesabilidad. Además, el peso molecular medio numérico mencionado en la presente memoria descriptiva es un peso molecular con respecto al poliestireno como patrón, determinado por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC).

El contenido del bloque de polímero (A) en el copolímero de bloques (I) es de 5% en masa a 70% en masa, más preferiblemente de 10% en masa a 65% en masa, todavía más preferiblemente de 20% en masa a 60% en masa, y en particular preferiblemente de 25% en masa a 55% en masa, basado en la masa total de los bloques de polímero (A) y (B). Si el contenido del bloque de polímero (A) es 5% en masa o más, se logran mejores propiedades mecánicas de la composición de polímero termoplástico, buena deformación remanente por compresión a una temperatura alta y excelente resistencia al calor. Si el contenido del bloque de polímero (A) es 70% en masa o menos, no aumenta demasiado la viscosidad del fundido del copolímero de bloques (I) y el copolímero de bloques se mezcla en estado fundido fácilmente con otros componentes y tiene una excelente procesabilidad cuando se forma en una composición de polímero termoplástico.

Bloque de polímero (B)

El bloque de polímero (B) que constituye una parte del copolímero de bloques (I) está compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno, y está compuesto preferiblemente principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado. La expresión "está compuesto principalmente de" como se usa en la presente memoria significa que está compuesto de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno en una cantidad de 50% en masa o más basado en la masa total del bloque de polímero (B). El contenido de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno en el bloque de polímero (B) es más preferiblemente 70% en masa o más, todavía más preferiblemente 90% en masa o más, y en particular preferiblemente 95% en masa o más, basado en la masa total del bloque de polímero (B).

Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado que forma la unidad de compuesto de dieno conjugado, se selecciona al menos uno de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y similares. Entre estos, se prefieren el butadieno, isopreno, o una mezcla de butadieno e isopreno, y el butadieno es más preferido. En el caso donde estén contenidas dos o más clases de unidades de compuesto de dieno conjugado, pueden estar contenidas en cualquiera de las formas aleatoria, en bloques y decreciente.

Además, el bloque de polímero (B) puede contener otros monómeros polimerizables distintos de las unidades de compuesto de dieno conjugado y las unidades de isobutileno si la cantidad de dichos otros monómeros normalmente es preferiblemente 50% en masa o menos, más preferiblemente 30% en masa o menos, todavía más preferiblemente 10% en masa o menos, y en particular preferiblemente 5% en masa o menos, basado en la masa total del bloque de polímero (B), dentro de un intervalo que no impida el propósito de la presente invención. Los ejemplos preferidos de los monómeros incluyen al menos un compuesto vinílico aromático seleccionado de estireno, α -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletieno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, y similares. Si el bloque de polímero (B) contiene monómeros distintos de las unidades de compuesto de dieno conjugado y las unidades de isobutileno, puede contener dichos otros monómero en cualquiera de las formas aleatoria y decreciente.

Además, el copolímero de bloques (I) puede ser un producto hidrogenado, en el que un producto no hidrogenado se somete a la adición de hidrógeno (a veces denominado "hidrogenación"). Se prefiere que el copolímero de bloques (I) esté hidrogenado desde el punto de vista de la mejora de la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie, y similares.

Aunque la relación de adición de hidrógeno (relación de hidrogenación) no está particularmente limitada, preferiblemente 70% en moles o más, más preferiblemente 80% en moles o más, todavía más preferiblemente 85% en moles o más, incluso todavía más preferiblemente 90% en moles o más, y en particular preferiblemente 95% en moles o más de los dobles enlaces carbono-carbono basado en las unidades de compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero (B) entero están hidrogenados. La relación de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero de dieno conjugado es un valor calculado usando un espectro de resonancia magnética nuclear (espectro de RMN ^1H), que se aplicará en lo sucesivo.

El contenido del bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques (I) es preferiblemente de 30% en masa a 95% en masa, más preferiblemente de 35% en masa a 90% en masa, todavía más preferiblemente de 40% en masa a 80% en masa, y en particular preferiblemente de 45% en masa a 75% en masa, basado en la masa total de los bloques de polímeros (A) y (B). Si el contenido del bloque de polímero (B) es 30% en masa o más, la viscosidad del fundido del copolímero de bloques (I) no aumenta demasiado y el copolímero de bloques se mezcla en estado fundido fácilmente con otros componente, mientras que si el contenido del bloque de polímero (B) es 95% en masa o menos, la deformación remanente por compresión a una temperatura alta es excelente cuando se conforma en una

composición de polímero termoplástico.

El peso molecular medio numérico del bloque de polímero (B) es preferiblemente de 9.000 a 190.000. Si el peso molecular medio numérico del bloque de polímero (B) es 9.000 o más, mejora la resistencia al calor de la composición de polímero termoplástico, mientras que si el peso molecular medio numérico es 190.000 o menos, la viscosidad del fundido del copolímero de bloques (I) no aumenta demasiado y el copolímero de bloques se mezcla fácilmente con otros componentes, y por lo tanto, tiene una procesabilidad excelente.

Tipo de unión del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B)

El tipo de unión del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques (I) puede ser de cualquiera de los tipos lineal, ramificada o radial, o una combinación de los mismos, y entre estos, se prefiere un tipo lineal, un tipo ramificado o una combinación de los mismos.

Por ejemplo, cuando A indica el bloque de polímero (A) y B indica el bloque de polímero (B), los ejemplos de dicho copolímero de bloques incluyen un copolímero dibloque de tipo A-B, un copolímero tribloque de tipo A-B-A, un copolímero tetrabloque de tipo A-B-A-B, y un copolímero de tipo (A-B) n X, en donde X representa un resto de un agente de acoplamiento, y n es un número entero de 3 o más. Los copolímeros de bloques de estos tipos de uniones se pueden usar solos o en combinación de dos o más de estas clases. Entre estas, se prefiere un copolímero tribloque de tipo A-B-A, o una mezcla de un copolímero tribloque de tipo A-B-A y un copolímero dibloque de tipo A-B, como el copolímero de bloques (I).

Aquí, en la presente memoria descriptiva, en el caso donde el mismo tipo de bloques de polímeros estén unidos linealmente entre sí por un agente de acoplamiento divalente o similar, el bloque entero de polímero unido se manipula como un bloque de polímero. Por lo tanto, incluyendo los ilustrados, más estrictamente excluyendo un caso donde un bloque de polímero que se indicará por Y-X-Y, en donde X representa un resto de un agente de acoplamiento, que debe distinguirse de un bloque de polímero individual Y, el bloque de polímero se indica colectivamente Y. En la presente memoria descriptiva, puesto que dicho bloque de polímero que contiene un resto de un agente de acoplamiento se trata como antes, incluye, por ejemplo, un resto de un agente de acoplamiento, y estrictamente, un copolímero de bloques que se va a indicar por Y-Z-X-Z-Y, en donde X representa un resto de un agente de acoplamiento, se indica como Y-Z-Y y se trata como un ejemplo del copolímero tribloque.

Además, puede estar presente un bloque de polímero (C) que incluye otros monómeros polimerizables tales como metacrilato de metilo y estireno, además del α -metilestireno, el compuesto de dieno conjugado e isobutileno, en el copolímero de bloques (I) dentro de un intervalo que no impida el propósito de la presente invención. En este caso, cuando el bloque de polímero (C) se representa por C, los ejemplos de estructura del copolímero de bloques incluyen un copolímero tribloque de tipo A-B-C, un copolímero tetrabloque de tipo A-B-C-A y un copolímero tetrabloque de tipo A-B-A-C.

Método para producir el copolímero de bloques (I)

El copolímero de bloques (I) se puede producir por un método de polimerización aniónica en el caso en el que el bloque de polímero (B) esté compuesto principalmente de las unidades de compuesto de dieno conjugado, y los ejemplos de síntesis específicos del mismo son como sigue.

Polimerización

(1) Un método para obtener un copolímero de bloques de tipo A-B-A por polimerización del compuesto de dieno conjugado en el disolvente tetrahidrofurano usando un iniciador dianiónico, y posteriormente polimerización de α -metilestireno en unas condiciones de temperatura de -78°C (véase, *Macromolecules*, vol. 2, pág. 453-458 (1969)).

(2) Un método para obtener un copolímero de bloques de tipo (A-B) n X por polimerización en masa de α -metilestireno usando un iniciador aniónico y posteriormente polimerización de un compuesto de dieno conjugado, y después llevando a cabo una reacción de acoplamiento por un agente de acoplamiento tal como tetraclorosilano (véase, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, vol. 37, pp. 377-379 (1984); y *Polym. Bull.*, vol. 12, pp. 71-77 (1984)).

(3) Un método para obtener un copolímero de bloques de tipo A-B-A por polimerización de α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa, a la temperatura de -30°C a 30°C , en un disolvente no polar, usando un compuesto organolítico como iniciador de la polimerización en presencia de un compuesto polar en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa, polimerización de un compuesto de dieno conjugado con el polímero vivo obtenido, y después adición al mismo de un agente de acoplamiento.

(4) Un método para obtener un copolímero de bloques de tipo A-B-C por polimerización de α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa, a la temperatura de -30°C a 30°C , en un disolvente no polar, usando un compuesto organolítico como iniciador de la polimerización en presencia de un compuesto polar en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa, polimerización de un compuesto de dieno conjugado con el polímero vivo obtenido, y después polimerización de un monómero polimerizable aniónico distinto del α -metilestireno con un polímero vivo de un copolímero de bloques, que incluye el bloque de polímero de α -metilestireno y un bloque

de polímero de dieno conjugado.

Entre los métodos, se prefieren los métodos (3) y (4), y el método (3) es más preferido.

Los ejemplos del compuesto organolítico usando como un iniciador de la polimerización en los métodos anteriores incluyen compuestos monolíticos tales como metil-litio, etil-litio, pentil-litio, n-butil-litio, secbutil-litio y terc-butil-litio, y compuestos de dilitio, tales como tetraetilen-dilitio.

El disolvente usado para la polimerización del α -metilestireno es un disolvente no polar, y sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano y n-pentano, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

El compuesto polar usado para la polimerización del α -metilestireno es un compuesto que no tiene un grupo funcional (tal como un grupo hidroxilo y un grupo carbonilo) que reaccione con una especie aniónica, pero que tiene un heteroátomo tal como un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno en la molécula, y sus ejemplos incluyen éter dimetilico, éter dietílico, monoglina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, trietilamina, N-metilmorfolina, dimetoxietano, éter dimetilico del dietilenglicol y tetrahidrofurano.

Cuando el α -metilestireno polimeriza con una relación de conversión alta y después polimeriza un compuesto de dieno conjugado, la concentración del compuesto polar en el sistema de reacción es preferiblemente 0,1% en masa a 10% en masa, y más preferiblemente 0,5% en masa a 3% en masa, desde el punto de vista de control de la cantidad de enlaces 1,4 en el bloque de polímero (B).

Desde el punto de vista de la polimerización del α -metilestireno con una alta relación de conversión y la viscosidad de la solución de la reacción en las últimas etapas de la polimerización, la concentración de α -metilestireno en el sistema de reacción está preferiblemente en el intervalo de 5% en masa a 50% en masa, y más preferiblemente en el intervalo de 25% en masa a 40% en masa.

Además, la relación de conversión significa la relación de la cantidad de α -metilestireno convertida en el copolímero de bloques (I) durante la polimerización del α -metilestireno no polimerizado, y en la presente invención, la relación es preferiblemente 70% en masa o más y más preferiblemente 85% en masa o más

Desde el punto de vista de la temperatura de techo (una temperatura a la que la reacción de polimerización alcanza un estado de equilibrio y no avanza sustancialmente) del α -metilestireno, la velocidad de polimerización del α -metilestireno, las propiedades del polímero vivo, y similares, las condiciones de temperatura durante la polimerización del α -metilestireno preferiblemente son de -30°C a 30°C , más preferiblemente de -20°C a 10°C , y todavía más preferiblemente de -15°C a 0°C . Mediante el ajuste de la temperatura de polimerización a 30°C o inferior, el α -metilestireno puede polimerizar con una alta relación de conversión. Además, la relación de desactivación del polímero vivo producido es pequeña, y se suprime la mezcla del homopolímero de α -metilestireno en el copolímero de bloques obtenido, de modo que puede no ser menos probable que las propiedades físicas se deterioren. Ajustando la temperatura de polimerización a -30°C o mayor, la solución de la reacción se puede agitar a la vez que se previene un aumento en la viscosidad de la solución de la reacción en la etapas posteriores de la polimerización del α -metilestireno. Por lo tanto, no se requiere el coste de mantener un estado de baja temperatura, lo cual es por lo tanto, económicamente preferible.

En los métodos anteriores, se puede permitir que otro compuesto vinílico aromático coexista durante la polimerización del α -metilestireno y sea copolimerizado con el α -metilestireno, siempre que no se deterioren las características del bloque de polímero de α -metilestireno. Los ejemplos del compuesto vinílico aromático incluyen al menos uno seleccionado de estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, vinilnaftaleno, y vinilantraceno.

Puesto que se produce un poli-(α -metilestirilo de litio) vivo por la polimerización del α -metilestireno usando un organolítico como un iniciador de la polimerización, después se lleva a cabo la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado con el poli-(α -metilestirilo de litio).

El compuesto de dieno conjugado se añade a un sistema de reacción que se va a someter a polimerización. El método para añadir el compuesto de dieno conjugado al sistema de reacción no está particularmente limitado, y el compuesto de dieno conjugado se puede añadir directamente a una solución del poli-(α -metilestirilo de litio) vivo o se puede diluir con un disolvente y después añadir.

Para el método de adición del compuesto de dieno conjugado después de diluirlo en un disolvente, se puede añadir el compuesto de dieno conjugado y después diluir con un disolvente; se pueden introducir un compuesto de dieno conjugado y un disolvente al mismo tiempo; o se puede añadir un compuesto de dieno conjugado después de dilución con un disolvente. Preferiblemente, se recomienda un método en el que se añade un compuesto de dieno conjugado en una cantidad que corresponde de 1 equivalente molar a 100 equivalente molares, y preferiblemente de 5 equivalente molares a 50 equivalente molares, basado en el poli-(α -metilestirilo de litio) vivo, de modo que los extremos activos vivos se modifican, y después la mezcla se diluye con un disolvente y posteriormente, se introduce el resto del compuesto de dieno conjugado y se somete a una reacción de polimerización a una temperatura

superior a 30°C, y preferiblemente de 40°C a 80°C.

Para modificar el poli-(α -metilestirilo de litio) vivo en sus extremos activos, se puede usar un compuesto vinílico aromático tal como estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno y 1,1-difeniletileno, en lugar del compuesto de dieno conjugado.

- 5 Los ejemplos del disolvente usado en la presente memoria para la dilución incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano y n-heptano, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

10 El copolímero de bloques (I) así obtenido se puede conseguir vertiendo el líquido de reacción de polimerización en metanol o similar, para la coagulación, seguido de calentamiento o secado a presión reducida, o vertiendo un líquido de reacción de polimerización en agua hirviendo para separar todo el disolvente por destilación azeotrópica, la llamada destilación por arrastre de vapor, seguido de calentamiento o secado a presión reducida.

15 Un copolímero de bloques de tipo tribloque o tetrabloque radial se puede producir haciendo reaccionar, por ejemplo, un agente de acoplamiento polifuncional con un polímero vivo de un copolímero de bloques que incluye el bloque de polímero de α -metilestireno y un bloque de polímero de dieno conjugado, obtenido por copolimerización del compuesto de dieno conjugado con el poli-(α -metilestirilo de litio) vivo.

El copolímero de bloques en este caso puede ser una mezcla que contiene, en cualesquiera proporciones, copolímeros de bloques de tipo dibloque, tribloque y tetrabloque radial, que se obtienen ajustando la cantidad de agente de acoplamiento polifuncional que se va a usar.

20 Los ejemplos de agente de acoplamiento polifuncional incluyen benzoato de fenilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, pivalato de metilo, pivalato de etilo, pivalato de fenilo, α,α' -dicloro-o-xileno, α,α' -dicloro-m-xileno, α,α' -dicloro-p-xileno, bis(clorometil)éter, dibromometano, diyodometano, ftalato de dimetilo, diclorodimetilsilano, diclorodifenilsilano, triclorometilsilano, tetraclorosilano y divinilbenceno.

Reacción de adición de hidrógeno

25 El polímero de bloques que incluye un bloque de polímero (A) compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado, se puede formar por adición de hidrógeno (a veces denominado hidrogenación) de una parte (por ejemplo, 70% o más) de los dobles enlaces carbono-carbono basado en las unidades de compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloques, como se ha descrito antes, desde el punto de vista de la buena resistencia al calor y resistencia a la intemperie.

30 En el caso de hidrogenación del copolímero de bloques, se puede obtener un producto hidrogenado por polimerización de un compuesto de dieno conjugado con el poli-(α -metilestirilo de litio) vivo, y después adición de un compuesto con hidrógeno activo, tal como alcoholes, ácidos carboxílicos y agua, para terminar la reacción de polimerización, y llevar a cabo la hidrogenación en un disolvente orgánico inerte en presencia de un catalizador de hidrogenación, de acuerdo con un método conocido.

35 Además, en el caso de hidrogenación de un copolímero de bloques de tipo tribloque o tetrabloque radial obtenido por reacción de un agente de acoplamiento polifuncional con el polímero vivo del copolímero, se puede obtener un producto hidrogenado por adición de un compuesto con hidrógeno activo tal como alcoholes, ácidos carboxílicos y agua, según sea necesario, para terminar la reacción de acoplamiento, y después llevar a cabo la hidrogenación en un disolvente orgánico inerte en presencia de un catalizador de hidrogenación de acuerdo con un método conocido.

40 El copolímero de bloques, un copolímero tribloque de tipo A-B-C no hidrogenado obtenido por polimerización de un monómero polimerizable aniónico distinto de α -metilestireno y un compuesto de dieno conjugado con el copolímero de bloques, o un copolímero de bloques de tipo tribloque no hidrogenado o un copolímero de bloques de tipo tetrabloque radial no hidrogenado (ambos incluidos en el "copolímero de bloques (I)" usado en la presente invención) obtenido haciendo reaccionar un agente de acoplamiento polifuncional con un polímero vivo de un copolímero de bloques que incluye el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B), como está se puede someter a una
45 reacción de adición de hidrógeno sin sustituir el disolvente que se ha usado para su producción.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones de una temperatura de reacción de 20°C a 100°C y una presión de hidrógeno de 0,1 MPa a 10 MPa en presencia de un catalizador de hidrogenación.

50 Los ejemplos de catalizador de hidrogenación incluyen: níquel Raney; catalizadores heterogéneos en los que un metal tal como platino (Pt) paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), y níquel (Ni) está soportado sobre un vehículo tal como carbón, alúmina y tierra de diatomeas; catalizadores de tipo Ziegler que incluyen combinaciones de compuestos orgánicos de metales que incluyen metales del grupo 8 tales como níquel y cobalto con un compuesto organoaluminico o compuestos organolíticos tales como trietilaluminio y triisobutilaluminio; y catalizadores basados en metalocenos incluyendo combinaciones de compuestos de bis(ciclopentadienilo) de metales de transición tales
55 como titanio, circonio y hafnio con compuestos orgánicos de metales que contienen litio, sodio, potasio, aluminio,

cinc, magnesio, o similares.

Como el copolímero de bloques (I) hidrogenado, se usan preferiblemente los obtenidos por el método anterior.

El copolímero de bloques (I) se puede preparar por un método de polimerización catiónica en el caso donde el bloque de polímero (B) está compuesto principalmente de unidades de isobutileno, y los ejemplos de síntesis específicos para este son los siguientes.

Por ejemplo, el copolímero de bloques (I) que tiene el bloque de polímero (B) que consiste en isobutileno se obtiene por polimerización viva catiónica habitual, usando 1,4-di(2-metoxi-2-propil)benceno, 1,4-di(2-cloro-2-propil)benceno, o similares. Por ejemplo, un polímero vivo se obtiene por polimerización catiónica de isobutileno en condiciones de temperatura de -90°C a -10°C , usando un iniciador que tiene una combinación de 1,4-di(2-metoxi-2-propil)benceno o 1,4-di(2-cloro-2-propil)benceno con un ácido de Lewis tal como tetracloruro de titanio en un disolvente hidrocarbonado tal como hexano y metilciclohexano o un disolvente hidrocarbonado halogenado tal como cloruro de metilo y cloruro de metileno, añadiendo además piridina, 2,6-diterc-butilpiridina, o similar, según sea necesario, y posteriormente por polimerización catiónica del α -metilestireno, se puede preparar un copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-poliisobutileno-poli(α -metilestireno).

Propiedades y estados del copolímero de bloques (I)

En la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, el peso molecular medio numérico del copolímero de bloques (I) es de 30.000 a 200.000. Si el peso molecular medio numérico está dentro de este intervalo, la composición de polímero termoplástico obtenida puede ser excelente en cualquiera de las propiedades de transparencia, facilidad de recubrimiento y propiedades mecánicas. Desde este punto de vista, el peso molecular medio numérico del copolímero de bloques (I) preferiblemente es de 40.000 a 150.000, y más preferiblemente de 40.000 a 100.000.

La estructura no está limitada a una forma lineal, una forma ramificada, o similar.

Como copolímero de bloques (I) usado en la presente invención, se usan preferiblemente los obtenidos por el método descrito antes, y en particular se prefieren los obtenidos por polimerización de α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa a una temperatura de -30°C a 30°C en presencia de un compuesto polar, en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa, usando un compuesto organolítico como un iniciador en un disolvente no polar, y posteriormente, primero polimerización de un compuesto de dieno conjugado en la cantidad de 1 equivalente molar a 100 equivalentes molares con respecto al poli(α -metilestirilo de litio) vivo durante la polimerización de un compuesto de dieno conjugado, formando así un bloque (b1) y después, adición además de un compuesto de dieno conjugado a una temperatura que es 30°C superior que la del sistema de reacción para llevar a cabo la polimerización, formando así un bloque (b2), desde el punto de vista de excelente características de una composición de polímero termoplástico en un amplio intervalo de temperatura. Es decir, en este caso, el bloque de polímero (B) incluye el bloque (b1) y el bloque (b2).

La estructura del copolímero de bloques (I) no está limitada a una forma lineal, una forma ramificada, o similares, pero como el copolímero de bloques (I), se prefiere un copolímero de bloques que incluye una estructura representada por una fórmula A-b1-b2. Los ejemplos del copolímero de bloques incluyen un copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A, una mezcla de copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A y un copolímero de tipo A-b1-b2, y un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_nX$, en donde X representa un resto de un agente de acoplamiento y n es un número entero de 2 o más. Entre estos, se prefiere un copolímero de bloques que tiene al menos una estructura (A-b1-b2), y los ejemplos del mismo incluye un copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A, una mezcla de un copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A y un copolímero de tipo A-b1-b2, un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_nX$, en donde X representa un resto de un agente de acoplamiento y n es un número entero de 2 o más, y una mezcla de un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_nX$ y un copolímero de tipo A-b1-b2. Entre estos, desde el punto de vista de la procesabilidad por moldeo, propiedades mecánicas o similares, se prefieren un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_nX$ y una mezcla de un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_nX$ y un copolímero de tipo A-b1-b2, y se prefieren en particular un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_2X$ y una mezcla de un copolímero de tipo $(A-b1-b2)_2X$ y un copolímero de tipo A-b1-b2.

El peso molecular medio numérico del bloque (b1) en el bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques (I) preferiblemente está en el intervalo de 1.000 a 30.000, y además, el contenido de unidades con enlace 1,4 de las unidades de compuesto de dieno conjugado que constituyen el bloque (b1) preferiblemente es menor de 30% en moles (más preferiblemente de 5% en moles a 25% en moles, y todavía más preferiblemente de 10% en moles a 20% en moles). Si el peso molecular medio numérico del bloque (b1) está dentro del intervalo anterior, el copolímero se puede producir de forma más conveniente. Además, el peso molecular medio numérico del bloque (b2) preferiblemente está en el intervalo de 3.500 a 85.000, y más preferiblemente en el intervalo de 3.500 a 65.000. Además, el contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 del compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque (b2) preferiblemente es 30% en moles o más (preferiblemente de 30% en moles a 80% en moles, y más preferiblemente de 40% en moles a 70% en moles). En este caso, el copolímero de bloques (I) puede ser bien un copolímero de bloques hidrogenado o no hidrogenado. Si el peso molecular medio numérico del bloque (b2) está dentro del intervalo anterior, la procesabilidad secundaria en una película, una lámina o similares, es excelente.

Además, el contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polímero (B) entero es preferiblemente de 20% en moles a 80% en moles, y más preferiblemente de 30% en moles a 70% en moles.

Polímero acrílico (II)

5 El polímero acrílico (II) para usar en la presente invención preferiblemente es al menos uno seleccionado de copolímeros obtenidos por copolimerización de otros monómeros copolimerizables compuestos principalmente de un homopolímero de metacrilato de metilo (II-1) y metacrilato de metilo (II-2).

10 Los ejemplos de otros monómeros copolimerizables incluyen compuestos olefínicos tales como etileno y propileno; ácidos acrílicos o sus sales de metales; ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo; ácidos metacrílicos o sus sales de metales; ésteres metacrílicos tales como metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de ciclohexilo; acetato de vinilo; compuestos vinílicos aromáticos tales como α -metilestireno y p-metilestireno; anhídrido maleico; y compuestos basados en maleimida tales como N-metil-maleimida, N-fenil-maleimida y N-ciclohexil-maleimida.

15 En el caso donde estos se copolimerizan con metacrilato de metilo, se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos. Para un copolímero obtenido por copolimerización de metacrilato de metilo con los otros monómeros copolimerizables, la relación de los otros monómeros copolimerizables preferiblemente es una relación que no afecta significativamente a las propiedades del polímero acrílico (II). Específicamente, la relación es preferiblemente 30% en masa o menos, y más preferiblemente 25% en masa o menos.

20 El polímero acrílico (II) preferiblemente es un homopolímero de metacrilato de metilo, es decir, poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Se prefiere más una combinación de PMMA con al menos un seleccionado de un copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), un copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA) y un copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA). Como el copolímero para usar en la combinación con PMMA, EMA es más preferido desde el punto de vista de que es posible ajustar la viscosidad de una composición de polímero termoplástico más fácilmente.

25 El índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condiciones: 230°C, 37,3 N) del polímero acrílico (II) es preferiblemente de 1 g/10 minutos a 56 g/10 minutos, más preferiblemente de 5 g/10 minutos a 46 g/10 minutos, y todavía más preferiblemente de 9 g/10 minutos a 36 g/10 minutos.

30 El polímero acrílico (II) se puede producir por técnicas de polimerización comunes tales como polimerización en solución, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión, y el método para producir el mismo no está particularmente limitado. Además, en la presente invención se pueden usar polímeros acrílicos conocidos como el polímero acrílico (II) sin limitación particular. Los ejemplos del mismo incluyen la serie ACRYPET (marca registrada) (fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), serie DELPET (marca registrada) (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation), serie SUMIPEX (marca registrada) (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), y serie PARAPET (marca registrada) (fabricada por Kuraray Co., Ltd.).

35 Además, por ejemplo, también se puede usar un copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), un copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), un copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), o similares, cada uno fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.

Agente plastificante (III)

40 Como agente plastificante para usar en la presente invención, por ejemplo, se pueden usar agentes plastificantes conocidos que incluyen aceite basado en hidrocarburo tal como aceite parafínico, nafténico y aromático; aceite vegetal tal como aceite de cacahuete y de colofonia; éster fosfórico; polietilenglicol de bajo peso molecular; parafina líquida, y aceite sintético basado en hidrocarburo, tal como un polietileno de bajo peso molecular, un oligómero de copolímero de etileno- α -olefina, polibuteno líquido, poliisopreno líquido o un producto hidrogenado de los mismos, y polibutadieno líquido o un producto hidrogenado del mismo. Estos agentes plastificantes se pueden usar solo o en combinación de dos o más clases de los mismos. Entre estos, se usa preferiblemente aceite basado en hidrocarburo tal como aceite parafínico, o aceite sintético basado en hidrocarburo, tal como un oligómero de copolimerización de etileno- α -olefina.

45 Desde el punto de vista de la procesabilidad por moldeo y facilidad de recubrimiento, la viscosidad dinámica a 40°C del agente plastificante (III) es preferiblemente de 50 mm²/s a 1.000 mm²/s, más preferiblemente de 50 mm²/s a 800 mm²/s, y todavía más preferiblemente de 80 mm²/s a 600 mm²/s.

50 Relación del contenido del copolímero de bloques (I), polímero acrílico (II) y agente plastificante (III)

La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención contiene el copolímero de bloques (I), el polímero acrílico (II) y opcionalmente el agente plastificante (III) en una relación que cumple las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$0,05 \leq W(II)/W(I) \leq 2 \quad (1)$$

$$0 \leq W(\text{III})/(W(\text{I})+W(\text{II})+W(\text{III})) \leq 0,5 \quad (2)$$

en donde W(I), W(II) y W(III) representan el contenido (en masa) del copolímero de bloques (I), el contenido (en masa) del polímero acrílico (II) y el contenido (en masa) del agente plastificante (III), respectivamente, en la composición de polímero termoplástico.

- 5 En la fórmula (1), si el valor de "W(II)/W(I)", es decir, la relación de contenido (en masa) del polímero acrílico (II) al copolímero de bloques (I) en la composición de polímero termoplástico es menor que 0,05, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas se hacen insuficientes, mientras que si el valor de "W(II)/W(I)" es mayor que 2, la flexibilidad, la elasticidad de caucho, la transparencia y las propiedades mecánicas de la composición de polímero termoplástico se deterioran. El valor de "W(II)/W(I)" es preferiblemente de 0,3 a 1,9, más preferiblemente de 0,3 a 1,6, todavía más preferiblemente de 0,4 a 1,6, y en particular preferiblemente de 0,6 a 1,3.

Además, si el valor de "W(III)/(W(I)+W(II)+W(III))", es decir, la relación de contenido (en masa) del agente plastificante (III) a la cantidad total del copolímero de bloques (I), el polímero acrílico (II) y el agente plastificante (III), es más de 0,5, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas se deterioran.

- 15 Eventualmente, el límite inferior de "W(III)/(W(I)+W(II)+W(III))" es 0 y el agente plastificante (III) puede no estar contenido. Sin embargo, desde el punto de vista de la transparencia, la facilidad de recubrimiento y la procesabilidad por moldeo, es preferible que el agente plastificante (III) esté contenido. El valor de "W(III)/(W(I)+W(II)+W(III))" preferiblemente es de 0,01 a 0,5, más preferiblemente de 0,01 a 0,3, y todavía más preferiblemente de 0,03 a 0,3.

- 20 Además, desde el punto de vista de la transparencia, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas, el valor de "W(III)/(W(I)+W(II)+W(III))" preferiblemente es de 0,1 a 0,8, más preferiblemente de 0,2 a 0,8, y todavía más preferiblemente de 0,2 a 0,7.

Otros componentes

- La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención puede contener polímeros termoplásticos distintos del copolímero de bloques (I) y el polímero acrílico (II), según sea necesario. Los ejemplos de dichos otros polímeros termoplásticos incluyen polietileno tal como un polietileno de densidad media y un polietileno de densidad baja (LDPE); copolímeros de etileno y α -olefina tales como un copolímero de etileno y 1-buteno; un copolímero de etileno y 1-hexeno, copolímero de etileno y 1-hepteno, un copolímero de etileno y 1-octeno, un copolímero de etileno y 4-metil-1-penteno, un copolímero de etileno y 1-noneno, y un copolímero de etileno y 1-deceno; un copolímero de etileno y acetato de vinilo; polipropileno tal como polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico, y polipropileno sindiotáctico; resinas poliolefinicas tales como un copolímero aleatorio de etileno y propileno y un copolímero de etileno y acetato de vinilo; resinas estirénicas tales como poliestireno, poli(α -metilestireno), y un copolímero de estireno y acrilonitrilo; un copolímero de bloques estirénico que tiene un bloque que contiene estireno, distinto del copolímero de bloques (I), como segmento duro; y poli(óxido de fenileno), policarbonato, un elastómero de poliolefina termoplástico, y un elastómero de poliolefina termoplástico reticulable. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

- 35 Entre estos, se prefieren el polietileno y polipropileno, y el polipropileno es más preferido. Los índices de fluidez del polietileno y polipropileno son preferiblemente de 5 g/10 minutos a 60 g/10 minutos, y más preferiblemente de 10 g/10 minutos a 60 g/10 minutos.

- 40 En el caso donde están contenidos dichos otros polímeros termoplásticos, el contenido de los mismos es preferiblemente 60% en masa o menos, y más preferiblemente 50% en masa o menos, con respecto a la composición de polímero termoplástico.

- 45 Además, la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, puede contener además de los componentes descritos antes, otros componentes. Los ejemplos de dichos otros componentes incluyen cargas inorgánicas tales como talco, arcilla, mica, silicato de calcio, vidrio, esferas de vidrio huecas, fibras de vidrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato básico de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, borato de cinc, dawsonita, polifosfato amónico, aluminato de calcio, hidrocalcita, sílice, tierra de diatomeas, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de antimonio, ferrito de bario, ferrito de estroncio, negro de humo, grafito, fibras de carbono, carbón activado, esferas de carbón huecas, titanato de calcio, zirconato titanato de plomo, carburo de silicio y mica; cargas orgánicas tales como harina de madera y almidón; y pigmentos orgánicos.

- 50 Además, la composición de polímero termoplástico puede contener un estabilizante térmico, un estabilizante frente a la luz, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un lubricante, un agente colorante, un agente antiestático, un retardante de llama, un agente espumante, un repelente del agua, un agente impermeabilizante, una resina de pegajosidad, un agente que imparte conductividad eléctrica, un agente que imparte conductividad térmica, un agente que imparte propiedad de protección frente a ondas electromagnéticas, un agente fluorescente, un agente antibloqueo y un agente antibacteriano, según sea necesario.

En el caso donde la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la

presente invención contiene dichos otros componentes (excluyendo “dichos otros polímeros termoplásticos”), el contenido de los mismos no está particularmente limitado dentro de un intervalo que no impida significativamente el efecto de la presente invención, pero normalmente es preferiblemente 30 partes en masa o menos cada uno, más preferiblemente 20 partes en masa o menos cada uno, y todavía más preferiblemente 10 partes en masa o menos cada uno, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (I) a (III).

Estructura de fase

La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, que contiene los respectivos componentes, tiene una estructura de mar-isla en la que el polímero acrílico (II) está disperso en forma de partículas en una fase continua que incluye el copolímero de bloques (I), el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, y 35% o más de las partículas dispersas tienen diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm.

En la presente invención, las partículas dispersas de polímero acrílico (II) no solo están controladas para tener un diámetro medio de partículas dispersas de 200 nm o menos, sino que también están controladas de modo que 35% o más (preferiblemente 40% o más, más preferiblemente 60% o menos, todavía más preferiblemente 55% o menos, e incluso todavía más preferiblemente 50% o menos) de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) tienen diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm. En relación con esto, cuando se conforma en una lámina o película, comparado con la lámina o película de una composición de polímero descrita en el documento PTL 6, se puede cumplir todos de buena transparencia, facilidad de recubrimiento y propiedades mecánicas. La razón exacta de esto no está clara, pero se supone que un cambio sutil de la estructura de fase aumenta más la transparencia.

Además, las estructuras de las fases se pueden identificar por el método descrito en los siguientes ejemplos, y el diámetro medio de partículas dispersas de polímero acrílico (II) es un valor determinado calculando un valor medio de 100 valores obtenidos midiendo los diámetros largos de las partículas dispersas que se pueden observar por micrografía (por ejemplo, microscopía de sonda de barrido) con una regla, y dividiendo los valores de la longitud por los aumentos de la micrografía.

Características y propiedades físicas de la composición de polímero termoplástico

La dureza Shore A de la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención es aproximadamente de 30 a 100.

Puesto que la composición de polímero termoplástico es ligera con una gravedad específica de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$ a $1,10 \text{ g/cm}^3$, se usa adecuadamente en cualquiera de las aplicaciones.

El índice de fluidez (MFR) está en el intervalo de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a 40 g/10 minutos, y más específicamente, de 0,5 g/10 minutos a 35 g/10 minutos. Si el MFR está en este intervalo, mejoran la fluidez y la procesabilidad por moldeo.

La resistencia a la tracción es aproximadamente de 35 MPa a 60 MPa, y el alargamiento de rotura es aproximadamente de 180% a 500%.

Además, el valor de turbidez medido de acuerdo con la norma JIS K 7105, usando una probeta moldeada con la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención que tiene un espesor de 200 μm , es preferiblemente 1,4 o menos, más preferiblemente 1,3 o menos, y todavía más preferiblemente 1,2 o menos, y a veces es 0,9 o menos. Es decir, el producto moldeado de la presente invención tiene una transparencia excelente.

Cuanto se empuja una aguja que tiene un diámetro de 1 mm y un radio en la punta de 0,5 mm en una probeta moldeada que tiene un espesor de 200 μm a una velocidad de 50 mm/min, la resistencia al empuje en el momento de la penetración de la aguja es 19 N o más, y normalmente de 19 N a 33 N.

Además, los valores anteriores de las propiedades físicas son todos valores medidos de acuerdo con el método descrito en los ejemplos descritos más adelante.

Método para producir la composición de polímero termoplástico

La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención se puede producir por el siguiente método.

Específicamente, primero, todos los componentes que se van a mezclar se amasan en estado fundido por un método conocido en la técnica relacionada para producir pelets. Por ejemplo, los respectivos constituyentes se amasan en estado fundido usando un dispositivo de amasado tal como una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de dos tornillos, una mezcladora Banbury, un dispositivo Brabender, dispositivo de rodillos abierto, y una amasadora para obtener pelets de la composición de polímero termoplástico. En este momento, la temperatura de amasado en general preferiblemente es de 160°C a 280°C y más preferiblemente de 190°C a 260°C.

Para el amasado en estado fundido, por ejemplo, se puede usar cualquiera de los siguientes métodos:

(1) un método en el que todos los componentes que constituyen la composición de polímero termoplástico se combinan en seco previamente en una mezcladora tal como una mezcladora de alta velocidad y una mezcladora de tambor antes del amasado, y después se amasan en estado fundido de una vez;

5 (2) un método en el que se alimentan primero los componentes excepto el agente plastificante (III) a una extrusora antes de iniciar el amasado en estado fundido, se añade una cantidad predeterminada del agente plastificante (III) a la extrusora usando un alimentador lateral o similar, durante el procedimiento, y después se amasan en estado fundido todos los componentes; y

10 (3) un método en el que previamente los componentes excepto el polímero acrílico (II) se amasan en estado fundido, y se añade una cantidad predeterminada del polímero acrílico (II) a la extrusora usando un alimentador lateral o similar, durante el procedimiento, y después se amasan en estado fundido todos los componentes.

15 La composición de polímero termoplástico así obtenida se puede moldear y procesar por cualquiera de los diferentes métodos de moldeo, tales como un método de moldeo por inyección (tal como un método de moldeo con inserción, un método de moldeo de dos colores, un método de moldeo de tipo sándwich, y un método de moldeo por inyección de gas), un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por inflado, un método de moldeo de película en hilera en T, un método de moldeo por laminado, un método de moldeo por soplado, un método de moldeo por cavidades, un método de moldeo por compresión y un método de moldeo por calandria.

20 La presente invención también proporciona una lámina o película así obtenida. Un método para producir la lámina o película preferiblemente tiene una etapa de llevar a cabo el moldeo usando una máquina de moldeo de película que incluye una mezcladora estática, desde el punto de vista de la transparencia, la facilidad de recubrimiento y las propiedades mecánicas. Más específicamente, el dispositivo de moldeo de película se dispone de modo que la mezcladora estática está conectada de forma continua a las salidas de un dispositivo amasador tal como una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de dos tornillos, una mezcladora Banbury, un dispositivo Brabender, un dispositivo de rodillos abierto, y una amasadora, como se ha descrito antes, usado en la producción de pelets por amasado en estado fundido de todos los componentes que constituyen la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, para así llevar a cabo el moldeo de película, y en este momento se prefiere que la mezcladora estática se disponga frente a una hilera en T (véase la figura 3). Además, el moldeo de película también se puede llevar a cabo por amasado en estado fundido directo, omitiendo la etapa de producir los pelets.

30 En el moldeo de película, desde el punto de vista de aumentar la transparencia, la temperatura del cilindro en la mezcladora estática preferiblemente es de 180°C a 240°C, más preferiblemente de 190°C a 240°C, y todavía más preferiblemente de 200°C a 230°C. La temperatura de la cabeza de la hilera preferiblemente es de 210°C a 250°C, y más preferiblemente de 220°C a 240°C. La velocidad del tornillo preferiblemente es de 20 rpm a 70 rpm, y más preferiblemente de 20 rpm a 60 rpm. Además, la temperatura del cilindro laminador preferiblemente es de 70°C a 110°C, y más preferiblemente de 80°C a 100°C.

35 El número de elementos en la mezcladora estática no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la transparencia y dispersabilidad, el número es 2 o más, más preferiblemente 4 o más, y todavía más preferiblemente 6 o más. Por otra parte, desde el punto de vista de la procesabilidad por moldeo, el número de elementos es preferiblemente 20 o menos, más preferiblemente 16 o menos, y todavía más preferiblemente 12 o menos. Además, en el caso donde el número de elementos es 20 o más, el efecto de mejora de la transparencia y la dispersabilidad alcanzan una meseta. Por lo tanto, el número de elementos en la mezcladora estática preferiblemente es de 2 a 20, más preferiblemente de 4 a 16, y todavía más preferiblemente de 6 a 12.

45 Con el fin de obtener la transparencia y las propiedades mecánicas, una resina de tipo película extruida de una boquilla en T preferiblemente se deja que pase a través de un hueco con presión con al menos un par de rodillos de presión para preparar una película. Más preferiblemente, se desea que al menos uno de la pareja de rodillos de presión sea un rodillo metálico elástico. Además, desde el punto de vista de inhibir la contaminación por materiales extraños y ojos de pez, y desde el punto de vista de la transparencia, se prefiere que el dispositivo de moldeo de película contenga una malla de tamiz. El número de malla en la malla de tamiz no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de inhibir la contaminación por materiales extraños y ojos de pez, el número de malla es preferiblemente 50 o más, más preferiblemente 70 o más, y todavía más preferiblemente 90 o más, y desde el punto de vista de obtener transparencia, el número de malla es preferiblemente 300 o menos, más preferiblemente 250 o menos, y todavía más preferiblemente 150 o menos. A partir de lo anterior, el número de malla en la malla de tamiz preferiblemente es de 50 a 300, más preferiblemente de 70 a 250, y todavía más preferiblemente de 90 a 150. Además, la transparencia se puede potenciar inhibiendo en las partículas dispersas en la resina el alargamiento por cizalladura cuando la resina fundida pasa a través de la malla de tamiz. Además, en la presente memoria descriptiva, el número de malla significa el número de mallas que están presentes en 25,4 mm (1 pulgada) definido por la norma ASTM E11.

En general, la lámina y la película no se distinguen claramente, pero hay una tendencia a que una con un espesor

de 200 μm o menos se denomina una película y una que tiene más de ese espesor se denomina una lámina. Lo mismo se aplicará en la presente invención.

5 El límite superior del espesor de la lámina o película es preferiblemente 800 μm , más preferiblemente 600 μm , todavía más preferiblemente 400 μm , y en particular preferiblemente 300 μm . Además, el límite inferior del espesor de la lámina o película es preferiblemente 10 μm , más preferiblemente 30 μm , todavía más preferiblemente 50 μm , y en particular preferiblemente 80 μm .

Película de múltiples capas

10 La presente invención también proporciona una película de múltiples capas que tiene capas que contienen la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención. Además, la "película de múltiples capas" de la presente memoria como se menciona en la presente memoria descriptiva se pretende que incluya una lámina de múltiples capas, y por lo tanto significa una "película de múltiples capas o lámina de múltiples capas", pero por conveniencia, en lo sucesivo se denomina una película de múltiples capas de una forma simplificada.

15 La película de múltiples capas puede incluir una capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención en cualquier posición. Es decir, la capa puede ser una capa inferior, una capa superior (capa de superficie) o una capa intermedia. Además, la capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, puede ser una sola capa o pueden ser dos o más capas.

20 El espesor de cada capa incluida en la película de múltiples capas es preferiblemente de 3 μm a 500 μm , más preferiblemente de 5 μm a 300 μm , y todavía más preferiblemente de 7 μm a 200 μm .

Los ejemplos del material que constituye las capas distintas de la capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención, incluyen resinas termoplásticas, diferentes metales, diferentes tipos de telas, diferentes tipos de piel, diferentes tipos de vidrio y diferentes tipos de madera. Entre estos, se prefieren usar resinas termoplásticas.

25 Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen resinas de poli(éter de fenileno); resinas basadas en poliamida tales como poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 6.10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6.12, poli(hexametilendiamina-tereftalamida), y poli(hexametilendiamina-isoftalamida); resinas tipo poliéster tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); resinas acrílicas tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA); resinas basadas en polioximetileno tales como homopolímero de polioximetileno y un copolímero de polioximetileno; resinas estirénicas tales como poliestireno, una resina de acrilonitrilo-estireno (resina AS), y una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS); resinas de policarbonato; elastómeros olefínicos tales como caucho de etileno-propileno (EPM) y caucho de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM); elastómeros termoplásticos basados en estireno tales como copolímero de bloques de estireno-butadieno, un copolímero de bloques de estireno-isopreno, o un producto hidrogenado de los mismos (excluyendo el copolímero de bloques (I) para usar en la presente invención); resinas olefínicas tales como polietileno y polipropileno; polietileno clorosulfonado; elastómeros termoplásticos basados en poliuretano; elastómeros termoplásticos basados en poliamida; y elastómeros termoplásticos basados en poliéster; y composiciones de resina que contienen elastómeros termoplásticos estirénicos {por ejemplo, una composición de resina que contiene un elastómero termoplástico estirénico, una resina olefínica, un agente plastificante, y similares (con la condición de que esté excluida la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención)}.

Entre estos, como resina termoplástica, se prefieren las resinas olefínicas, los elastómeros olefínicos y las resinas acrílicas.

45 Aunque el número de capas que constituyen la película de múltiples capas de la presente invención, no está particularmente limitado, en particular, la capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención preferiblemente es una película de múltiples capas compuesta de tres capas de cualquiera de una capa superior, una capa intermedia y una capa inferior. Entre estas, desde el punto de vista de la adherencia entre las capas, se prefiere que una capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención se use como una capa intermedia, y tanto la capa superior como la capa inferior son cada una, una capa que consiste en una resina olefínica un elastómero termoplástico olefínico, o una resina acrílica.

Si la capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención se denomina una "capa X", específicamente se prefieren las siguientes configuraciones de capas (las capas superior e inferior son arbitrarias) desde el punto de vista de la adherencia entre las capas.

55 Capa de resina olefínica/capa X/capa de resina olefínica

Capa de resina olefínica/capa X/capa de elastómero termoplástico olefínico

Capa de elastómero termoplástico olefínico/capa X/capa de elastómero termoplástico olefínico

Capa de resina olefínica /capa X/capa de resina acrílica

Capa de elastómero termoplástico olefínico/capa X/capa de resina acrílica

Capa de resina acrílica/capa X/capa de resina acrílica

- 5 Usando una capa que contiene la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención como la capa intermedia, una lámina y una película formadas de una resina polar y una resina no polar, se pueden adherir firmemente.

Método para producir la película de múltiples capas

- 10 El método para producir la película de múltiples capas de la presente invención no está particularmente limitado. El moldeo en forma de una lámina o película se puede llevar a cabo usando un método de moldeo por inyección tal como un método de moldeo por inyección de inserción, un método de moldeo por inyección de dos colores, y un método de inyección de tipo sándwich; un método de moldeo por extrusión tal como un método de moldeo por laminado en hilera en T, un método de moldeo por coextrusión, y un método de recubrimiento por extrusión; un método de moldeo por calandria; o un método de moldeo que implica fundido tal como un método de moldeo por presión.

Por ejemplo, los ejemplos preferidos de un método para producir una película de múltiples capas que incluye tres capas, incluye un método de llevar a cabo el moldeo por coextrusión usando la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención y dos clases de resinas termoplásticas.

20 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle mediante ejemplos y similares. Sin embargo, la presente invención no está limitada a dichos ejemplos

Además, los siguientes se usan como los respectivos componentes usados en los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación. El ejemplo 12 representa un ejemplo de referencia.

- 25 Además, el peso molecular medio numérico se determinó como un valor respecto al poliestireno como patrón llevando a cabo la medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) en las siguientes condiciones.

Condiciones para la medición por GPC

Columna: "TSKgel G4000HXL" (nombre comercial)×2, producto de Tosoh Corporation (temperatura de la columna: 40°C)

- 30 Fase móvil: tetrahidrofurano (caudal: 1 ml/min)

Detector: refractómetro diferencial (se conecta adicionalmente un detector de múltiples longitudes de onda (longitud de onda de detección: 254 nm))

Material patrón: patrón de poliestireno TSK, producto de Tosoh Corporation

Concentración de muestra: 0,06% en masa

- 35 Producción del copolímero de bloques (I)

Ejemplo de producción 1. Producción del copolímero de bloques (I)-1

- 40 Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano, y 3,2 g de tetrahidrofurano. Se añadieron al líquido mezclado 9,8 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (Mn) del poli(α -metilestireno) (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 6.600 y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno era 89%.

- 45 Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 30 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 930 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 3.700 y el contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ¹H era 19% en moles.

Después, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de

polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra tomada del copolímero de bloques (estructura: A-b1-b2) en este punto era 29.800, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ¹H era 60% en moles.

5 Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización, se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno). La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado (copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno): A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), un peso molecular medio numérico (Mn) = 81.000) y el
10 área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar (copolímero de bloques de poli(α-metilestireno)-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico (Mn) = 41.000), y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis por RMN ¹H muestran que el contenido de bloques de poli(α-metilestireno) en el copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno) era 30% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir, los bloques (b1) y (b2) era 60% en moles.

Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno)
20 [en lo sucesivo abreviado como copolímero de bloques (I)-1].

El copolímero de bloques (I)-1 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno) que tiene un peso molecular del pico superior de (Mt) = 81.000, un peso molecular medio numérico de (Mn) = 78.700, un peso molecular medio ponderado de (Mw) = 79.500, y
25 Mw/Mn=1,01, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN ¹H.

Ejemplo de producción 2. Producción del copolímero de bloques (I)-2

30 Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α-metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano, y 8,0 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 9,1 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (Mn) del poli(α-metilestireno) (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 6.600 y la
35 relación de conversión de polimerización del α-metilestireno era 89%.

Posteriormente, se añadieron 81 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 30 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 2.600 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α-metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 9.500 y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ¹H era 19% en moles.
40

Después, se añadieron 460 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra tomada del copolímero de bloques (estructura: A-b 1-b2) en este punto era 85.000, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ¹H era 60% en moles.

45 Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización se añadieron 11,5 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno). La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado [copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno): A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X
50 representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), un peso molecular medio numérico de (Mn) = 210.000] y el área de absorción de UV en el análisis de GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar [copolímero de bloques de poli(α-metilestireno)-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico de (Mn) = 101.000], y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN ¹H muestran que el contenido de los bloques de poli(α-metilestireno) en el copolímero tribloque de poli(α-metilestireno)-polibutadieno-poli(α-metilestireno) era 13% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir, los bloques (b1) y (b2) era 56% en moles.
55

Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y

trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) [en lo sucesivo abreviado como un copolímero de bloques (I)-2].

- 5 El copolímero de bloques (I)-2 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) que tiene un peso molecular del pico superior de (M_t) = 200.300, un peso molecular medio numérico de (M_n) = 197.000, un peso molecular medio ponderado de (M_w) = 199.000, y $M_w/M_n=1,01$, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN 1H .

Ejemplo de producción 3. Producción del copolímero de bloques (I')-3 (Comparativo)

- 15 Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 3,1 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 2,35 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (M_n) del poli(α -metilestireno) (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 30.000 y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno era 89%.

- 20 Posteriormente, se añadieron 28 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 30 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 930 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 14.700 y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN 1H era 19% en moles.

- 25 Después, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (M_n) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra tomada del copolímero de bloques (estructura: A-b1-b2) en este punto era 102.000, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN 1H era 60% en moles.

- 30 Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización se añadieron 2,9 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno). La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado [copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno): A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), un peso molecular medio numérico de (M_n) = 322.000] y el área de absorción de UV en el análisis de GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar [copolímero de bloques de poli(α -metilestireno)-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico de (M_n) = 154.000], y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN 1H muestran que el contenido de los bloques de poli(α -metilestireno) en el copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) era 30% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir los bloques (b1) y (b2) era 56% en moles.

- 45 Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) [en lo sucesivo abreviado como copolímero de bloques (I')-3].

- 50 El copolímero de bloques (I')-3 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) que tiene un peso molecular del pico superior de (M_t) = 320.000, peso molecular medio numérico de (M_n) = 317.000, peso molecular medio ponderado de (M_w) = 318.500, y $M_w/M_n=1,01$, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN 1H .

- 55 Ejemplo de producción 4. Producción del copolímero de bloques (I)-4

Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 5,7 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 9,4 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a

-10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (Mn) del poli(α -metilestireno) (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 6.600 y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno era 89%.

5 Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 50 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 930 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 3.700 y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 19% en moles.

10 Después, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra tomada del copolímero de bloques (estructura: A-b1-b2) en este punto era 29.800, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 40% en moles.

15 Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno). La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado [copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno): A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me)₂-), un peso molecular medio numérico de (Mn) = 81.000] y el área de absorción de UV en el análisis de GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar [copolímero de bloques de poli(α -metilestireno)-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico de (Mn) = 41.000], y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN ^1H muestran que el contenido de bloques de poli(α -metilestireno) en el copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) era 30% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir, los bloques (b1) y (b2) era 34% en moles.

25 Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) [en lo sucesivo abreviado como copolímero de bloques (I)-4].

30 El copolímero de bloques (I)-4 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) que tiene un peso molecular del pico superior de (Mt) = 81.000, peso molecular medio numérico de (Mn) = 78.700, peso molecular medio ponderado de (Mw) = 79.500, y Mw/Mn=1,01, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN ^1H .

Ejemplo de producción 5. Producción del copolímero de bloques (I)-5 (Comparativo)

40 Un recipiente de presión equipado con un agitador, se cargó con 2.500 g de ciclohexano, 6,0 g de tetrahidrofurano, 100 g de estireno, y 9,0 g de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a 60°C durante 60 minutos. Después, se le añadieron 420 g de butadieno para llevar a cabo la polimerización durante 60 minutos, y se añadieron 100 g de estireno adicionales a la mezcla para llevar a cabo la polimerización durante 60 minutos. Después, finalmente se añadió metanol a la mezcla para parar la reacción, sintetizándose así un copolímero de bloques de tipo "estireno-butadieno-estireno". El copolímero de bloques
45 obtenido se hidrogenó por el mismo método que en el ejemplo de producción 1 anterior, para obtener un producto hidrogenado del copolímero de bloques.

El copolímero de bloques hidrogenado se sometió a medición por GPC y los resultados muestran: un peso molecular del pico superior (Mt) del componente principal = 164.000, un peso molecular medio numérico de (Mn) = 160.000, un peso molecular medio ponderado de (Mw) = 161.000, y Mw/Mn=1,01, Además, el peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de poliestireno (A') era 146.000. Además, los resultados del análisis por RMN ^1H muestran que el contenido de los bloques de poliestireno en el copolímero tribloque de poliestireno era 30% en masa, la cantidad de enlaces 1,4 en el bloque de poli(isopreno/butadieno) era 60% en moles, y la tasa de adición de hidrógeno era 98%.

Ejemplo de producción 6. Producción del copolímero de bloques (I)-6

55 Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 180 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano, y 3,2 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 5,8 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (Mn) del poli- α -metilestireno (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 13.200 y la

relación de conversión de polimerización del α -metilestireno era 89%.

Posteriormente, se añadieron 18 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 30 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 930 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 3.700 y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 19% en moles.

Después, se añadieron 88 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra del copolímero de bloques (estructura: A-b 1-b2) en este punto era 23.000, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 60% en moles.

Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización se añadieron 7,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado (copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), un peso molecular medio numérico (Mn) = 81.000) y el área de absorción de UV en el análisis de GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar (copolímero de bloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico (Mn) = 40.000), y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN ^1H muestran que el contenido de los bloques de poli- α -metilestireno en el copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno era 60% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir, los bloques (b1) y (b2) era 56% en moles.

Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) [en lo sucesivo abreviado como copolímero de bloques (I)-6].

El copolímero de bloques (I)-6 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) que tiene un peso molecular del pico superior de (Mt) = 81.000, un peso molecular medio numérico de (Mn) = 79.700, un peso molecular medio ponderado de (Mw) = 79.500, y Mw/Mn=1,01, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN ^1H .

Ejemplo de producción 7. Producción del copolímero de bloques (I)-7

Un recipiente de presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano, y 3,2 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 5,8 ml de sec-butil-litio (una solución 1,3 M en ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10°C durante 3 horas para formar un bloque de polímero (A). El peso molecular medio numérico (Mn) del poli- α -metilestireno (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era 10.600 y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno era 89%.

Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido de reacción mezclado, la mezcla se agitó a -10°C durante 30 minutos y polimerizó, y después se le añadieron 930 g de ciclohexano. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto era 89%. El peso molecular medio numérico (medido por GPC, respecto al poliestireno como patrón) del bloque de polibutadieno (b1) así formado era 4.800 y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 19% en moles.

Después, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción para llevar a cabo una reacción de polimerización a 50°C durante 2 horas. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) de la muestra tomada del copolímero de bloques (estructura: A-b1-b2) en este punto era 39.700, y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 determinado por medición por RMN ^1H era 60% en moles.

Posteriormente, a esta solución de la reacción de polimerización se añadieron 7,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M en tolueno), y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora para obtener un copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. La eficacia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción de UV en el análisis por GPC llevado a cabo en el producto acoplado (copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: A-b1-b2-X-b2-b1-A, en donde X representa un resto del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), un peso molecular medio numérico de (Mn) = 122.000) y el área de absorción de UV en el análisis de GPC llevado a cabo en el copolímero de bloques sin reaccionar (copolímero de

bloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno: A-b1-b2, un peso molecular medio numérico (Mn) = 55.300), y la eficacia de acoplamiento era 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN ^1H muestran que el contenido de los bloques de poli- α -metilestireno en el copolímero tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno era 30% en masa y el contenido de las unidades estructurales con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) en conjunto, es decir, los bloques (b1) y (b2) era 56% en moles.

Se añadió un catalizador de adición de hidrógeno de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio a la solución de la reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y se llevó a cabo una reacción de adición de hidrógeno a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80°C durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) [en lo sucesivo abreviado como copolímero de bloques (I)-7].

El copolímero de bloques (I)-7 obtenido se sometió a medición por GPC y sus resultados muestran que el componente principal era el producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero tribloque de poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno) que tiene un peso molecular medio numérico de (Mn) = 110.000, un peso molecular medio ponderado de (Mw) = 111.000, y Mw/Mn=1,01, y que contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa determinado por la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en el análisis de GPC. Además, la relación de adición de hidrógeno del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era 97% en moles, determinado por medición de RMN ^1H .

Aquí, las propiedades físicas de los copolímeros de bloques obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 7 se resumen en la siguiente tabla 7.

Tabla 1

		Copolímero de bloques (I)	Estructura	Peso molecular medio numérico (Mn)	Relación de hidrogenación (% en moles)	Cantidad de enlaces 1,4 (% en moles)	Cantidad*1 (% en moles) del bloque de polímero (A)
Ejemplo de producción	1	(I)-1	mS-EB-mS	78.700	97	60	30
	2	(I)-2	mS-EB-mS	197.000	97	56	13
	3	(I')-3	mS-EB-mS	317.000	97	56	30
	4	(I)-4	mS-EB-mS	78.700	97	34	30
	5	(I')-5	S-EB-S	160.000	98	60	30
	6	(I)-6	mS-EB-mS	79.000	97	56	60
	7	(I)-7	mS-EB-mS	110.000	97	56	30

Abreviaturas en la descripción de las estructuras

- Bloque de polímero (A)

mS: bloque de poli(α -metilestireno)

S: bloque de poliestireno

- Bloque de polímero (B)

EB: bloque de polibutadieno hidrogenado

*1: Para el copolímero de bloques (I')-5, el contenido de bloques de poliestireno.

Polímero acrílico (II)

((II)-1)

"PARAPET (marca registrada) GH-S" (resina metacrílica, MFR=10 g/10 minutos (medido de acuerdo con la norma ISO 1133. Condiciones: 230°C, 37,3 N), fabricado por Kuraray Co., Ltd.)

((II)-2)

Se pusieron 500 g de agua pura en un matraz de tres bocas de 1000 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, y la

- atmósfera dentro de matraz se purgó completamente con nitrógeno. Posteriormente, se introdujo una solución mezclada de 425 g de metacrilato de metilo, 55 g de acrilato de metilo, 2,5 g de peróxido de laurilo, y 4 g de lauril-mercaptano en el mismo, para llevar a cabo la polimerización a 80°C durante 4 horas, obteniendo así un polímero acrílico (que en lo sucesivo se denomina un "polímero acrílico (II)-2"). Además, la viscosidad intrínseca del polímero acrílico (II)-2 obtenido en cloroformo a 20°C era 0,301 dl/g. La resina acrílica obtenida tenía un MFR = 35 g/10 minutos (medido de acuerdo con la norma ISO 1133. Condiciones: 230°C, 37,3 N).
- 5 Agente plastificante (III)
- ((III)-1)
- 10 "DIANA PROCESS OIL PW-380" (viscosidad dinámica (40°C) = 386,1 mm²/s, aceite de proceso basado en parafina fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
- Ejemplos 1 a 14 y ejemplos comparativos 1 a 4
- 15 Los respectivos componentes se combinaron previamente en las relaciones en masa mostradas en las tablas 2 a 4, usando Super Mixer "SMV-100" (fabricada por Kawata Mfg. Co., Ltd.), y después se amasaron en estado fundido en condiciones de 230°C y una velocidad de rotación del tornillo de 200 rpm, usando una extrusora de un solo tornillo "TEM-35B" (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.), de la cual se extruyeron formas de hebra y se cortaron para obtener una composición de polímero termoplástico en forma de pelets. Se midieron la dureza, la gravedad específica y el índice de fluidez de la composición de polímero termoplástico de la siguiente forma. Los resultados se muestran en la tabla 2.
- 20 Además, los pelets de la composición de polímero termoplástico así obtenidos se conectaron a una extrusora de un solo tornillo "GM30" [(GM Sansho Co., Ltd.; una temperatura del cilindro de 240°C, una temperatura de la cabeza de la hilera de 230°C, una velocidad de tornillo de 46 rpm, una temperatura del cilindro laminador de 90°C, y uso de una malla de tamiz de n° de malla 100], y un dispositivo de moldeo de película con o sin una mezcladora estática que tiene 8 elementos para preparar una película con un espesor de 200 µm por un método de hilera en T. Se midieron las propiedades físicas de la película de la siguiente manera. Los resultados se muestran en las talas 2 a 4.
- 25 Además, para las películas preparadas usando la composición de polímero termoplástico (A-1) obtenida en el ejemplo 1 y la composición de polímero termoplástico (B-2) obtenida en el ejemplo comparativo 2, las estructuras de fase (morfología) se observaron por microscopía de sonda de barrido (SPM) de acuerdo con el siguiente método. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 1 y 2.
- (1) Dureza
- 30 Se obtuvo una lámina con un espesor de 2 mm llevando a cabo el moldeo por presión a 230°C, y la lámina se usó para medir la dureza a una temperatura de medición de 23°C por un método de acuerdo con la norma ISO 48.
- (2) Gravedad específica
- La gravedad específica se midió en un método de inmersión usando una lámina de prensa por un método de acuerdo con la norma ISO 1183.
- 35 (3) Medición del índice de fluidez (MFR)
- El MFR (g/10 minutos) de los pelets de la composición de polímero termoplástico se midió en condiciones de 230°C y una carga de 2,16 kg (21,18 N) por un método de acuerdo con la norma ISO 1133, y se usó como un índice para la procesabilidad por moldeo. Cuando el valor del MFR es mayor, la procesabilidad por moldeo es superior. Si el MFR es aproximadamente de 2 a 50, la procesabilidad por moldeo es excelente.
- 40 (4) Medición del diámetro medio de partículas dispersas de polímero acrílico (II)
- Una muestra mantenida en estado congelado usando nitrógeno líquido se cortó en una sección transversal en dirección perpendicular a la dirección MD (dirección de la máquina) usando una cuchilla desde cerca de la superficie de la película preparada por el método anterior. Se midió el diámetro largo de las partículas dispersas con una regla cuando se observó con un microscopio de sonda de barrido "Probe Station SPI 4000/Environment Controllable Unit E-Sweep" (fabricado por SII Nano Technology Co., Ltd.), y se obtuvo un valor medio tomado de 100 valores obtenidos dividiendo la longitud entre los aumentos de la micrografía, determinando así el diámetro medio de partículas dispersas de polímero acrílico (II).
- 45 (5) Medición de la relación de partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm
- 50 Para el diámetro medio de partículas dispersas de polímero acrílico (II), se midió el diámetro largo de las partículas dispersas que se puede observar con un microscopio de sonda de barrido "Probe Station SPI 4000/Environment Controllable Unit E-Sweep" (fabricado por SII Nano Technology Co., Ltd.) con una regla, y el número de partículas

que tenían un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm entre los valores obtenidos dividiendo la longitud entre los aumentos de la micrografía, se dividió entre el número de todas las partículas.

Se llevaron a cabo las siguientes mediciones usando una película de un espesor de 200 μm .

(6) Evaluación de la facilidad de recubrimiento (dificultad de descamado de la película de recubrimiento)

5 La película obtenida en los ejemplos anteriores se cortó a un tamaño de 110 mm x 110 mm x 200 μm de espesor, y se le aplicó una pintura basada en uretano "TAKELAC E-550" (nombre comercial, un poliuretano polioliol de dos componentes, fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.). Esta se dejó reposar en un termostato a 80°C durante 2 horas, curando así la pintura, y después se dejó reposar en dos tipos de condiciones ambientales de un entorno normal (25°C, una humedad de 50%) y un entorno de alta temperatura y alta humedad (50°C, una humedad de 95%)
10 durante 72 horas. Se llevó a cabo un ensayo de descamado de la película de recubrimiento de acuerdo con un método de cinta de corte cruzado para contar las mallas. Más mallas que quedan que no se descaman indica que mayor es la facilidad de recubrimiento.

15 Eventualmente, el método de cinta de corte cruzado se refiere a un método en el que se colocan mallas reticuladas (25 mallas con cuatro lados de 2 mm) que penetran una película de recubrimiento para alcanzar un material base, se une a las mismas una cinta de celofán, y después de desprenderse la cinta, se cuenta el número de mallas que quedan en el material base. El número de mallas que quedan en el material de película sin descamarse de 25 indica la mejora facilidad de recubrimiento mientras no implica descamado en absoluto.

(7) Medición de la turbidez

20 De acuerdo con la norma JIS K 7105, se midió la turbidez mediante un turbidímetro "HR-100" (fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.). Cuando el valor es menor, la transparencia es superior, y por lo tanto, un valor objetivo de la presente invención es 1,4 o menos.

(8) Medición de la resistencia al empuje

25 De acuerdo con la norma JIS Z 1707, una aguja que tiene un diámetro de 1 mm y un radio de la punta de 0,5 mm se empujó en una lámina con un espesor de 200 μm a una velocidad de 50 mm/min, y se midió la resistencia al empuje en el momento de penetración de la aguja mediante un medidor de tracción "5566" (fabricado por Instron Corporation). Cuanto mayor es el valor, mayor es la resistencia al empuje.

(9) y (10) Medición de la resistencia a la tracción (Tb) y alargamiento de rotura (Eb)

30 Se perforó una probeta de tipo 5 de acuerdo con la norma ISO 37 de una lámina con un espesor de 200 μm . Para la probeta obtenida se llevó a cabo un ensayo de tracción en las condiciones de 23°C y una velocidad de tracción de 500 mm/min para medir la resistencia a la tracción (MPa) y el alargamiento de rotura (%).

(11) Observación de la estructura de fase (morfología)

35 Una muestra mantenida en estado congelado usando nitrógeno líquido se cortó en sección transversal en la dirección perpendicular a la dirección MD usando una cuchilla desde cerca de la superficie de la película preparada por el método anterior. La estructura de fase (morfología) de la muestra así preparada se observó usando un microscopio de sonda de barrido "Probe Station SPI 4000/Environment Controllable Unit E-Sweep" (fabricado por SII Nano Technology Co., Ltd.). La observación se llevó a cabo en un modo de fase en un tamaño de barrido en el intervalo de 5 μm x 5 μm a temperatura normal y presión normal.

Tabla 2

Componente	Ejemplo								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(I)	Copolímero de bloques (I)-1	50	50	50	50		50	47	50
	Copolímero de bloques (I)-2				50				
	Copolímero de bloques (I)-3								
	Copolímero de bloques (I)-4					50			
	Copolímero de bloques (I)-5								
	Copolímero de bloques (I)-6								
	Copolímero de bloques (I)-7								
(II)	Polímero acrílico (II)-1	50	50	50	50	50	50	47	32
(III)	Polímero acrílico (II)-2						50		
Dispositivo de moldeo	Agente plastificante (III)-1							6	18
	Mezcladora estática ^{az}	A	A	A	A	A	A	A	A
	Número de elementos	8	4	16	8	8	8	8	8
Símbolos de la composición de polímero	Número de malla en la malla de tamiz	100	100	100	200	100	100	100	100
	(1) Dureza (Shore A)	87	87	87	89	75	87	80	60
	(2) Gravedad específica (g/cm ³)	1,04	1,04	1,04	1,04	1,02	1,04	1,02	0,99
	(3) Índice de fluidez (g/10 minutos)	2,4	2,4	2,4	2,4	0,7	15	20	30
	(4) Diámetro medio de partículas dispersas (nm) del polímero acrílico (II)	97	110	95	111	96	88	85	85
(5) Relación (%) de las partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm	44	35	46	36	47	52	57	56	

Tabla 3

Componente		Ejemplo				
		10	11	12*	13	14
(I)	Copolímero de bloques (I)-1	66,7	40	35,7		
	Copolímero de bloques (I)-2					
	Copolímero de bloques (I)-3					
	Copolímero de bloques (I)-4					
	Copolímero de bloques (I)-5					
	Copolímero de bloques (I)-6				50	
	Copolímero de bloques (I)-7					50
(II)	Polímero acrílico (II)-1	33,3	60	64,3	50	50
	Polímero acrílico (II)-2					
(III)	Agente plastificante (III)-1					
Dispositivo de moldeo	Mezcladora estática* ²	A	A	A	A	A
	Número de elementos	8	8	8	8	8
	Número de malla en la malla de tamiz	100	100	100	100	100
Símbolos de la composición de polímero		A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
Características propiedades físicas	(1) Dureza (Shore A)	80	91	93	99	87
	(2) Gravedad específica (g/cm ³)	1,02	1,09	1,10	1,04	1,04
	(3) Índice de fluidez (g/10 minutos)	3,4	1,8	1,5	1,7	1,6
	(4) Diámetro medio de partículas dispersas (nm) del polímero acrílico (II)	83	109	113	90	108
	(5) Relación (%) de las partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm	41	40	32	47	41
	(6) Facilidad de recubrimiento (número de mallas)					
	Entorno normal (25°C, 50%)	23	25	25	25	25
	Entorno de alta temperatura y alta humedad (50°C, 95%)	22	25	25	25	25
	(7) Turbidez (%)	1,2	0,7	0,7	1,0	1,1
	(8) Resistencia al empuje (N)	22	29	32	27	24
(9) Resistencia a la tracción (MPa)	47	55	57	56	51	
(10) Alargamiento de rotura (%)	400	260	200	230	280	

*2: A = Mezcladora estática incluida. B = Mezcladora estática no incluida

* Ejemplo no de acuerdo con la invención reivindicada

Tabla 4

Componente		Ejemplo comparativo			
		1	2	3	4
(I)	Copolímero de bloques (I)-1		50		
	Copolímero de bloques (I)-2				
	Copolímero de bloques (I)-3	50			
	Copolímero de bloques (I)-4				
	Copolímero de bloques (I)-5			50	50
	Copolímero de bloques (I)-6				
	Copolímero de bloques (I)-7				
(II)	Polímero acrílico (II)-1	50	50	50	50
	Polímero acrílico (II)-2				
(III)	Agente plastificante (III)-1				
Dispositivo de moldeo	Mezcladora estática*2	A	B	A	B
	Número de elementos	8	-	8	-
	Número de malla en la malla de tamiz	100	100	100	100
Símbolos de la composición de polímero		B-1	B-2	B-3	B-4
Características propiedades físicas	(1) Dureza (Shore A)	86	87	87	87
	(2) Gravedad específica (g/cm ³)	1,04	1,04	1,04	1,04
	(3) Índice de fluidez (g/10 minutos)	0,1	2,4	0,9	0,9
	(4) Diámetro medio de partículas dispersas (nm) del polímero acrílico (II)	250	119	220	300
	(5) Relación (%) de las partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm	10	11,1	13	6
	(6) Facilidad de recubrimiento (número de mallas)				
	Entorno normal (25°C, 50%)	-	25	20	19
	Entorno de alta temperatura y alta humedad (50°C, 95%)	-	23	18	16
	(7) Turbidez (%)	5	1,5	4	6
	(8) Resistencia al empuje (N)	19,0	19,9	12,7	9,0
(9) Resistencia a la tracción (MPa)	38,2	48,2	25,4	18,0	
(10) Alargamiento de rotura (%)	150	250	300	160	

*2: A = Mezcladora estática incluida. B = Mezcladora estática no incluida

A partir de las tablas 2 a 4, se puede ver que las composiciones de polímero termoplástico y las láminas o películas de las mismas en los ejemplos 1 a 14 tienen tanto buena flexibilidad como elasticidad de caucho y tienen tanto alta transparencia como excelentes propiedades mecánicas. Además, las composiciones de polímero termoplástico de los ejemplos 1 a 14 también son excelentes en procesabilidad por moldeo, además de las características anteriores.

En la composición de polímero termoplástico del presente ejemplo, las partículas dispersas de polímero acrílico (II) estaban finamente dispersas, comparado con las composiciones de polímero termoplástico de los ejemplos comparativos, y como resultado normalmente mejoraba más la compatibilidad con tintas de impresión que tienen grupos polares, es decir, la facilidad de recubrimiento. De hecho, los resultados de la evaluación de la facilidad de recubrimiento eran superiores a los del ejemplo comparativo.

Por otra parte, en el ejemplo comparativo 1, en el que se usó el copolímero de bloques (I')-3 que tiene un peso molecular medio numérico demasiado alto, aumentó el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II), y además, se redujo significativamente la relación de partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm. Por lo tanto, se evaluó que la transparencia y las propiedades mecánicas se habían deteriorado.

Además, en el ejemplo comparativo 2, en el que se usó el dispositivo de moldeo que no tiene mezcladora estática, se redujo significativamente la relación de las partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm en el polímero acrílico (II). Por lo tanto, cuando se compara con el ejemplo 1, la transparencia no tenía un nivel satisfactorio, se redujo la facilidad de recubrimiento en un entorno de alta temperatura y alta humedad, y por lo tanto también se redujeron ligeramente las propiedades mecánicas. Además, en el ejemplo comparativo 3, en el que se usó el copolímero de bloques (I')-5 que no tenía unidad de α -metilestireno, y el ejemplo comparativo 4, en el que se usaron el copolímero de bloques (I')-5 y el dispositivo de moldeo que no tenía mezcladora estática, aumentó el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II), y además, se redujo significativamente la relación de partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm. Por lo tanto, la transparencia era muy mala y las propiedades mecánicas (en particular, la resistencia al empuje) eran también significativamente bajas. Además, en cualquier de un entorno normal y un entorno de alta temperatura y alta humedad, la facilidad de recubrimiento era mala.

A partir de la figura 1, se puede ver que la película producida usando la composición de polímero termoplástico obtenida en el ejemplo 1 tiene una estructura de mar-isla en la que el copolímero de bloques (I) forma un mar y el polímero acrílico (II) forma una isla, y además la relación de partículas dispersas que tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm en el polímero acrílico (II), es alta. Por otra parte, se encuentra que la película producida usando la composición de polímero termoplástico obtenida en el ejemplo comparativo 2 como se muestra en la figura 2, tiene un diámetro de partículas dispersas grande del polímero acrílico (II) y no tiene una estructura dispersa fina como en la presente invención.

Ejemplos 15 a 19 y ejemplos comparativos 5 a 7. Película de múltiples capas

En los ejemplos 15 a 19, la composición de polímero termoplástico (A-1), (A-5) o (A-6) obtenida en el ejemplo 1, 5 o 6, se usó como una capa intermedia, mientras que en los ejemplos comparativos 5 a 7, se usó TPU, TPPE o TPEE como una capa intermedia, para así preparar una película de tres capas provista de la capa superior y la capa inferior mostradas en la tabla 5.

Para producir una película de tres capas, el material de la capa intermedia en la tabla 5 se insertó entre los materiales de las capas superior e inferior mostradas en la tabla 5 (área de solapamiento: 10 mm x 10 mm), se precalentó a 150°C durante 4,5 minutos y después se comprimió a una presión de 2 MPa durante 30 segundos.

Además, la capa superior y la capa inferior se colocan de dicha forma por conveniencia, e incluso el cambio de posición de las capas superior e inferior también conduce a una película de tres capas.

Se midió la resistencia a la adherencia con cizalladura por tracción de la película de tres capas por el siguiente método. Los resultados se muestran en la tabla 5.

(12) Método para medir la resistencia a la adherencia con cizalladura por tracción

De acuerdo con la norma JIS K 6850, se midió la resistencia a la adherencia con cizalladura por tracción de la película de tres capas. Un valor numérico más alto de la misma indica mayor resistencia a la adherencia. Un valor numérico de 0 indica que no hay adherencia de las respectivas capas.

Tabla 5

Componente		Espesor (μm)	Ejemplo					Ejemplo comparativo		
			15	16	17	18	19	5	6	7
Película de tres capas	Capa superior	500	PP	PP	PMMA	PP	PP	PP	PP	PP
	Capa intermedia	200	A-1	A-1	A-1	A-5	A-6	TPU	TPAE	TPEE
	Capa inferior	500	PMMA	PP	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
(12) Resistencia a la adherencia con cizalladura por tracción (N/mm^2)			2,4	4,1	2,2	2,0	2,5	0	0	0

PMMA: "PARAPET (marca registrada) EH1000", resina metacrílica fabricada por Kuraray Co., Ltd.

PP: "Novatec (marca registrada) EG7F", resina olefínica, fabricada por Japan Polypropylene Corporation

5 TPU: "Elastollan ET690", elastómero termoplástico basado en poliuretano, fabricado por BASF Japón, Ltd.

TPAE: "Pebax 4033-SP01", elastómero termoplástico basado en poliamida, fabricado por Arkema Inc.

TPEE: "Hytrel 4047", elastómero termoplástico basado en poliéster, fabricado por Du Pont-Toray Co., Ltd.

10 De acuerdo con la tabla 5, se puede ver que las películas de múltiples capas con las configuraciones de los ejemplos 15 a 19 pueden proporcionar suficiente resistencia a la adherencia con cizalladura por tracción y alta adherencia entre las capas. A partir de esto, queda claro que la composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención tiene una excelente adherencia con respecto a una resina polar tal como PMMA, y se puede producir adecuadamente una película de múltiples capas con dicha resina.

15 La composición de polímero termoplástico usada para producir el producto moldeado de la presente invención se puede usar eficazmente en una amplia variedad de aplicaciones tales como, por ejemplo, piezas del interior y exterior de automóviles tales como tableros de instrumentos, fuelles de cremallera y piñón, fuelles de suspensión, fuelles de juntas de velocidad constante, paragolpes, molduras laterales, burletes, guardabarros, emblemas, asientos de cuero, alfombrillas, reposabrazos, cubiertas de airbag, cubiertas de volante, moldura de cinturones, monturas de luces, engranajes y tiradores; mangueras y tubos tales como mangueras de presión, mangueras de incendio, mangueras para recubrimiento, mangueras de lavadoras, tubos de combustible, tubos hidráulicos y neumáticos de aceite, y tubos para diálisis; materiales de agarre para diversos productos (por ejemplo, tijeras, destornilladores, cepillos de dientes, bolígrafos y cámaras); piezas de aparatos del hogar, tales como juntas del frigorífico, paragolpes de aspiradora, películas de la protección de teléfono móvil, y elementos impermeables; piezas de máquinas comerciales tales como rodillos de alimentación y rodillos del enrollamiento para las copadoras; muebles tales como láminas de sofás y sillas; piezas tales como cubiertas de interruptor, ruedas, tapones, y gomas para patas; materiales de construcción tales como chapas de acero revestidas y madera contrachapada revestida; artículos deportivos tales como gafas de natación, esnórkel, bastones de esquí, botas de esquí, botas de snowboard, materiales de superficie de esquí o snowboard, cubiertas de pelotas de golf, varios zapatos; y suelas exteriores de zapatos; suministros médicos, tales como juntas de jeringa y tubos de laminado; materiales industriales tales como cintas transportadoras, cintas eléctricas, rodillos de peletizadoras y; elementos elásticos de artículos sanitarios tales como pañales de papel, parches y vendajes; aplicaciones de bandas tales como bandas para el cabello, muñequeras, bandas de reloj, y bandas de gafas; y otros productos tales como cadenas para la nieve, materiales de recubrimiento de alambre, bandejas, películas, láminas, artículos de papelería, juguetes y artículos diversos.

20

25

30

REIVINDICACIONES

1.- Un producto moldeado producido usando una composición de polímero termoplástico que comprende:

(I) un copolímero de bloques que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, o un producto hidrogenado del mismo, que tiene un bloque de polímero (A) compuesto principalmente de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) compuesto principalmente de unidades de compuesto de dieno conjugado o unidades de isobutileno;

(II) un polímero acrílico, y

opcionalmente (III) un agente plastificante

en una relación que cumple las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$0,05 \leq W(II)/W(I) \leq 2 \quad (1)$$

$$0 \leq W(III)/(W(I)+W(II)+W(III)) \leq 0,5 \quad (2)$$

en donde W(I), W(II) y W(III) representan el contenido (en masa) del copolímero de bloques (I), el polímero acrílico (II) y el agente plastificante (III), respectivamente, en la composición de polímero termoplástico; y

que tiene una estructura de mar-isla en la que el polímero acrílico (II) está disperso en forma de partículas en una fase continua que incluye el copolímero de bloques (I), en el que el diámetro medio de partículas dispersas de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) es 200 nm o menos, y 35% o más de las partículas dispersas tienen diámetros de partículas dispersas de 40 nm o más y menos de 60 nm.

2. El producto moldeado según la reivindicación 1, en donde el valor de turbidez medido de acuerdo con la norma JIS K 7105, usando una probeta que tiene un espesor de 200 μ m, es 1,4 o menos.

3. El producto moldeado según la reivindicación 1 o 2, en donde cuando una aguja que tiene un diámetro de 1 mm y un radio de la punta de 0,5 mm se empuja en una probeta moldeada para tener un espesor de 200 μ m, a una velocidad de 50 mm/min de acuerdo con la norma JIS Z 1707, la resistencia al empuje en el momento de penetración de la aguja es 19 N o más.

4. El producto moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en el copolímero de bloques (I),

el peso molecular medio numérico del bloque de polímero (A) es de 2.000 a 20.000, y

el bloque de polímero (B) incluye un bloque (b1) que tiene un contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 de las unidades de compuesto de dieno conjugado menor de 30% en moles, y un bloque (b2) con un peso molecular medio numérico de 3.500 a 65.000 que tiene un contenido de unidades estructurales con enlace 1,4 de compuesto de dieno conjugado de 30% en moles o más.

5. El producto moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la gravedad específica de la composición de polímero termoplástico medida por un método de inmersión de acuerdo con la norma ISO 1183 es de 0,9 g/cm³ a 1,08 g/cm³.

6. El producto moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde de 40% a 60% de las partículas dispersas de polímero acrílico (II) tienen un diámetro de partículas dispersas de 40 nm o más, y menos de 60 nm.

7. El producto moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el producto moldeado es una lámina o una película.

8. Una película de múltiples capas que comprende una capa que contiene la composición de polímero termoplástico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Un método para producir el producto moldeado según la reivindicación 7, que comprende una etapa de llevar a cabo el moldeo usando un dispositivo de moldeo de película que incluye una mezcladora estática.

FIG.1

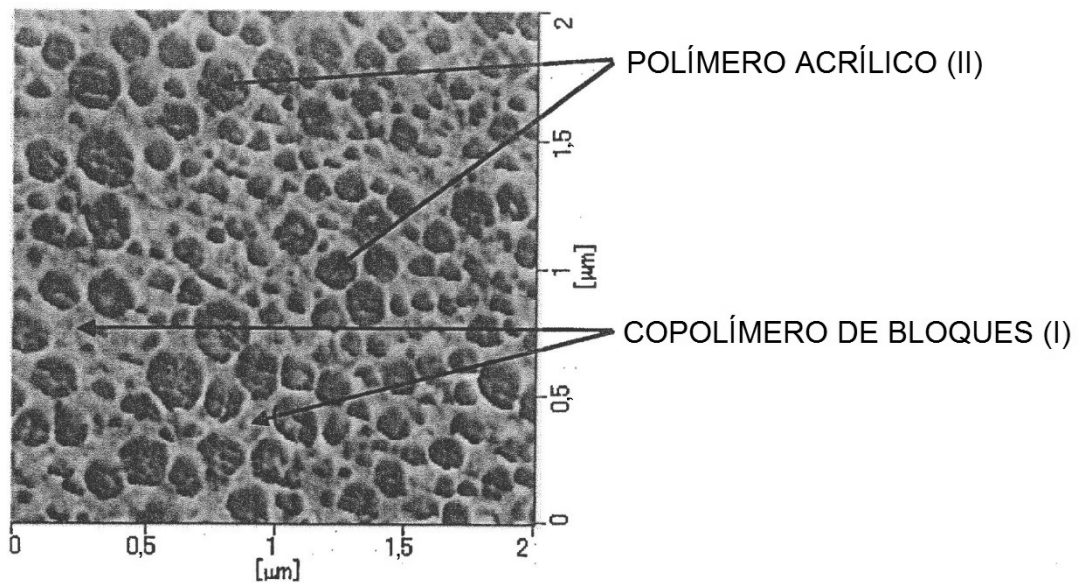


FIG.2

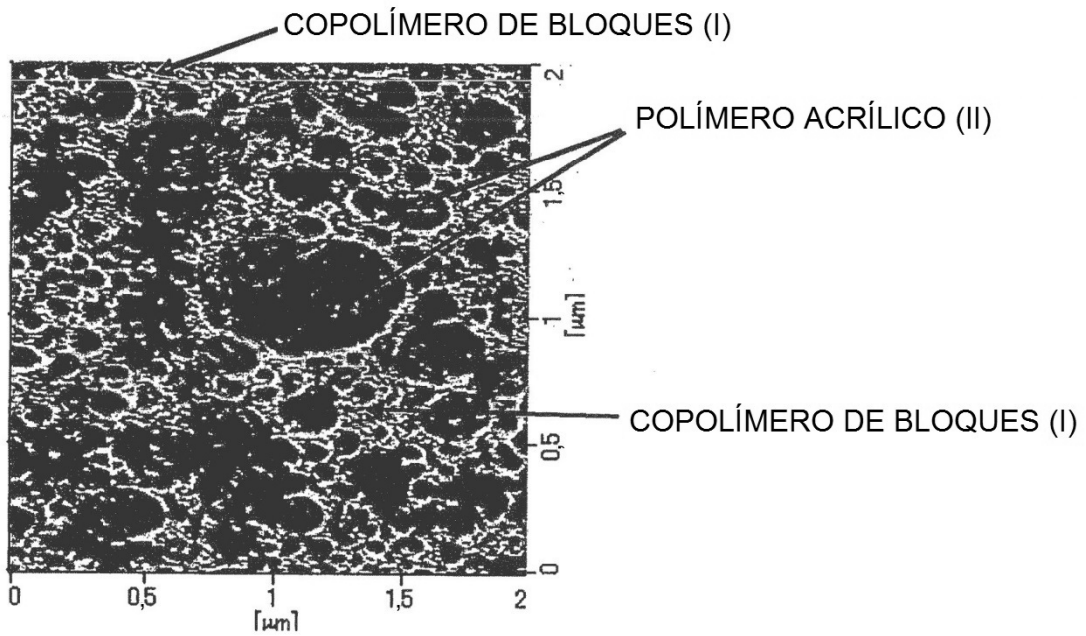


FIG.3

