

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 735**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2009** **PCT/JP2009/065065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010** **WO10024382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009** **E 09810030 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2319875**

54 Título: **Copolímero en bloque hidrogenado y composición que lo contiene**

30 Prioridad:

29.08.2008 JP 2008221130

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

06.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOGO, YOSUKE;
NISHIKAWA, TAKAAKI y
MORIGUCHI, NOBUHIRO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 640 735 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

Copolímero en bloque hidrogenado y composición que lo contiene

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un copolímero en bloque hidrogenado y una composición de elastómero termoplástico que lo contiene. La invención proporciona una composición de elastómero termoplástico excelente en fluidez, propiedad de compresión, flexibilidad y resistencia a la intemperie.

10 **Antecedentes de la técnica**

Puesto que los elastómeros termoplásticos proporcionan una resistencia mecánica excelente, flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia al ozono, estabilidad térmica y transparencia cuando se prepara como una composición, se han estado utilizando estando moldeados en diversos tipos de materiales de acolchado, materiales de amortiguación, materiales de sellado, sujeciones, adhesivos y juguetes. En particular, para los usos de aplicación de las composiciones de elastómero termoplástico en contacto directo o indirecto con cuerpos humanos tales como acolchados para camas y plantillas, se requiere que tengan una alta flexibilidad y unas propiedades de compresión excelentes (menos propiedades de compresión) y una alta moldeabilidad (fluidez) en combinación en vista de buenas propiedades de acolchado cuando se usa realmente y productividad.

Como composiciones obtenidas mezclando SEES o SEPS como elastómeros estirénicos con un aceite paraafínico o similar capaces de mejorar de forma significativa la flexibilidad, se han propuesto, por ejemplo, una composición en gel que incluye un copolímero en bloque estireno-(etileno/propileno)-estireno y un líquido extensor no aromático (Documento de patente 1); una composición en gel que incluye un elastómero estirénico de tipo tribloque, un elastómero estirénico de tipo dibloque y un plastificante (Documento de patente 2); una composición en gel que incluye un elastómero estirénico de tipo tribloque de alto peso molecular, un elastómero estirénico de tipo tribloque de bajo peso molecular y un plastificante (Documento de patente 3) y una composición que se usa de relleno para cables incluido un aceite mineral o un aceite sintético y, un caucho sintético de SEBS hidrogenado radial (Documento de patente 4).

Sin embargo, mientras que las composiciones de elastómero termoplástico que se desvelan en los documentos de patente que se han descrito anteriormente son excelentes en flexibilidad y en las propiedades de compresión, no siempre son satisfactorias en la fluidez y dejan margen para las mejoras.

Por otra parte, como un método para mejorar la fluidez de las composiciones, puede considerarse el ramificar un polímero en un tipo multibrazo. Como las composiciones que contienen tal polímero de tipo multibrazo, se han propuesto, por ejemplo, una composición adhesiva que incluye un copolímero en bloque ramificado de forma no uniforme obtenido mediante la reacción de una mezcla que incluye dos o más copolímeros en bloque seleccionados a partir de (A) $B_1-A_1-B_2-X$, (B) A_2-B_3-X , y (C) $B_1 \cdot X$ (B_1 to B_4 cada uno represente un bloque dieno no conjugado, A_1 y A_2 cada uno represente un bloque de polímeros de hidrocarburo vinílico aromático y X representa un extremo terminal activo de un polímero aniónico vivo combinado a una relación de peso específica, con un agente de acoplamiento que reacciona por medios de tres o más funciones con el extremo terminal activo de la polimerización aniónica viva o una mezcla del mismo, una resina taquificante, un aceite de proceso y un estabilizante (Documento de patente 5); una composición adhesiva que incluye un copolímero multibloque de $D-A-(B-A)_n-D_x$ y/o $(D-A-B)_q-Y$ (en el que A represente un bloque de polímero de hidrocarburo vinílico aromático, B y D cada uno represente un bloque de polímero dieno conjugado hidrogenado, n es un número entero de 1 a 5, x es 0 ó 1, q es 2 a 30, Y represente un agente de acoplamiento polifuncional y el copolímero tiene del 9 al 35 % en peso de un contenido de hidrocarburo vinílico aromático) y una resina taquificante (Documento de patente 6). Sin embargo, los copolímeros en bloque en el Documento de patente 5 o 6 no satisfacen las propiedades de compresión ya que las composiciones obtenidas al mezclar un aceite de proceso a base de parafina y similares dejan margen para las mejoras

Técnica anterior55 **Documentos de patente**

Documento de patente 1: JP 7-506614A
Documento de patente 2: JP 2001-151979A
Documento de patente 3: JP 2001-151980A
Documento de patente 4: JP 2002-184249A
Documento de patente 5: JP 4-246488A
Documento de patente 6: JP 9-504566A

El documento US 5.639.831 desvela un copolímero en bloque asimétrico radial o de estrella para adhesivos y sellantes. El documento US 3.634.549 describe copolímeros en bloque hidrogenados.

El documento WO 2008/018445 y el documento EP 2050773, tratan respectivamente sobre copolímeros en bloque hidrogenados y composiciones de reticulación que contienen el mismo.

El documento WO 2004/108784 desvela artículos preparados a partir de copolímeros en bloque hidrogenados. En los documentos JP 2005-255857 A y JP 2005-126657 A se describen copolímeros a base de dieno hidrogenado.

El documento EP 0209874 A1 desvela composiciones de copolímero en bloque hidrogenado.

El documento WO 99/42542 desvela polímeros de estrella que pueden usarse como mejoradores del índice de viscosidad en composiciones de aceite.

Descripción de la invención

A la luz de los problemas descritos anteriormente, la presente invención pretende proporcionar un elastómero termoplástico excelente en la fluidez, las propiedades de compresión, la flexibilidad y la resistencia a la intemperie, así como un copolímero en bloque que proporcione la composición.

Los presente inventores han realizado un estudio exhaustivo para superar el problema descrito anteriormente y han encontrado que los problemas pueden solucionarse usando un copolímero en bloque hidrogenado para llevar a cabo la invención.

La invención proporciona un copolímero en bloque hidrogenado obtenido mediante la hidrogenación de un copolímero en bloque obtenido mediante la reacción de un polímero vivo representado por la fórmula (1):



donde B_1 y B_2 cada uno representa un bloque de polímero que incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto de dieno conjugado, A representa un bloque de polímero que incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto vinílico aromático y X represente un extremo terminal activo de un polímero aniónico vivo, y un agente de acoplamiento, en el que la relación de la masa del bloque de polímero B_1 a la masa total de B_1 y B_2 antes de la hidrogenación es de 0,10 a 0,45; y el contenido de la unidad estructural derivada a partir del compuesto vinílico aromático es de 25 a 50 % basándose en la masa del copolímero en bloque hidrogenado, en el que el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado es 2,3 o más.

Además, la invención también incluye los siguientes copolímeros en bloque hidrogenados como realizaciones preferidas;

- (2) un copolímero en bloque hidrogenado según (1), en el que el contenido de la unidad estructural derivada a partir del compuesto vinílico aromático es del 37 al 50 % en masa basándose en la masa del copolímero en bloque hidrogenado,
- (3) un copolímero en bloque hidrogenado según (1) o (2) en el que el índice de fluidez (MFR) medido a 200 °C con 5 kgf es inferior a 0,5 g/10 min, y
- (4) un copolímero en bloque hidrogenado según una cualquiera de (1) a (3) en el que el compuesto de dieno conjugado incluye una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno, y un 80 % o más de los enlaces dobles carbono-carbono en los bloques de polímero B_1 y B_2 están hidrogenados.

Además, la invención también proporciona:

- (5) una composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque hidrogenado según una cualquiera de (1) a (4) y un plastificante de caucho no aromático, que contiene el plastificante de caucho no aromático en una relación de 170 a 2.000 partes en masa basándose en 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado.

Además, la presente invención también proporciona un producto de moldeo formado mediante el moldeo de la composición de elastómero termoplástico según (5).

La invención que tiene la constitución descrita anteriormente proporciona una composición de elastómero termoplástico excelente en la fluidez, las propiedades de compresión y la flexibilidad, así como un copolímero en bloque que proporciona la composición.

Realización para llevar a cabo la invención

La presente invención se va a describir específicamente.

El copolímero en bloque hidrogenado según la invención es un copolímero en bloque hidrogenado obtenido

mediante la hidrogenación de un copolímero en bloque obtenido mediante la reacción de un polímero vivo representado mediante la fórmula (1):



donde B_1 y B_2 cada uno representa un bloque de copolímero en bloque que incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto de dieno conjugado, A representa un bloque de polímeros que incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto vinílico aromático y X representa un extremo terminal activo de un polímero aniónico vivo) y un agente de acoplamiento, en el que la relación de la masa del bloque de polímero B_1 a la masa para B_1 y B_2 en total es de 0,10 a 0,45; y el contenido de la unidad estructural derivada a partir del compuesto vinílico aromático es del 25 al 50 % en masa basándose en la masa del copolímero en bloque hidrogenado, en el que el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado es 2,3 o más.

El copolímero en bloque hidrogenado de la invención se obtiene mediante la hidrogenación del copolímero en bloque obtenido mediante la reacción del polímero vivo representado por la siguiente fórmula (1) y un agente de acoplamiento:



en la que B_1 , B_2 , A y X son como se han definido anteriormente.

El bloque de polímero A en el polímero vivo incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto vinílico aromático. "Principalmente" en el presente documento significa que al menos el 50 % de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero A se deriva a partir del compuesto vinílico aromático. Preferiblemente el 80 % o más y más preferiblemente el 90 % o más, ambos incluyendo el 100 %, de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero A es las unidades estructurales derivadas a partir del compuesto vinílico aromático. "Derivado a partir de" en el presente documento significa que la unidad estructural está formada como resultado de la adición de polimerización del compuesto vinílico aromático. El compuesto vinílico aromático incluye, por ejemplo, estireno, α -metil estireno, 2-metil estireno, 3-metil estireno, 4-metil estireno, 4-propil estireno, 4-ciclohexil estireno, 4-dodecil estireno, 2-etil-4-bencil estireno, 4-(fenilbutil)estireno, vinil tolueno, 1-vinil naftaleno, y 2-vinil naftaleno. Entre ellos, se prefieren el estireno y el α -metil estireno. El bloque de polímero A puede incluir solo un tipo de los compuestos vinílicos aromáticos o puede incluir dos o más de estos.

Además, el bloque de polímero A puede cada uno contener otra unidad monomérica polimerizable, por ejemplo, una unidad derivada a partir de un dieno conjugado, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno en una pequeña cantidad (preferiblemente el 20 % en masa o inferior basándose en la cantidad total de cada bloque de polímero) siempre que el objeto y los efectos de invención no se vean afectados.

El bloque de polímero B_1 , B_2 en el polímero vivo incluye principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto de dieno conjugado. "Principalmente" como se usa en el presente documento significa que al menos el 50 % de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero B_1 , B_2 se derivan a partir del compuesto de dieno conjugado. Preferiblemente el 80 % o más y más preferiblemente el 90 % o más, ambos incluyendo el 100 %, de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero B_1 , B_2 son las unidades estructurales derivadas a partir del compuesto de dieno conjugado. "Derivado a partir de" como se usa en el presente documento significa que la unidad estructural está formada como resultado de la adición de polimerización del compuesto de dieno conjugado. El compuesto de dieno conjugado incluye, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. Entre ellos, se prefiere 1,3-butadieno, isopreno o una mezcla de 1,3-butadieno y isopreno, y se prefiere aún más una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno. En un caso cuando el bloque de polímero B_1 , B_2 incluye unidades estructurales derivadas a partir de la mezcla de 1,3-butadieno e isopreno, el copolímero hidrogenado obtenido es excelente en la capacidad de retención del plastificante de caucho no aromático, como se describe a continuación.

El bloque de polímero B_1 , B_2 puede incluir la unidad estructural derivada solo a partir de un tipo de compuesto de dieno conjugado o puede incluir una unidad estructural derivada a partir de dos o más de estos. En un caso cuando el bloque de polímero B_1 , B_2 incluye una unidad estructural derivada a partir de dos o más tipos de compuestos de dieno conjugado (por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno), su relación constitucional o la forma de polimerización (en bloque, aleatoria o similar) no tiene ninguna restricción en particular. Además, el compuesto de dieno conjugado que constituye pues B_1 , B_2 puede ser de una especie idéntica o pueden ser diferentes entre sí.

Una forma de enlace (micro estructura) del compuesto de dieno conjugado y la relación existente del mismo en el bloque de polímero B_1 , B_2 en el polímero vivo no quedan restringidos particularmente. Por ejemplo, el butadieno puede tomar una forma de enlace 1,2 (enlace de vinilo) o de enlace 1,4 y el isopreno puede tomar un enlace 1,2 (enlace de vinilo), enlace 3,4 (enlace de vinilo) o enlace 1,4, en el cual solo una forma de enlace puede estar presente o dos o más formas de enlace pueden estar presentes. Además, cualquier forma de enlace puede estar presente en cualquier relación. Cuando el bloque de polímero B_1 , B_2 incluye solo la unidad estructural derivada a

partir de 1,3-butadieno, se prefiere que el contenido de enlace 1,2 (contenido de enlace de vinilo) sea el 25 % o más para evitar la degradación del rendimiento del elastómero mediante cristalización en el copolímero en bloque hidrogenado.

- 5 Los bloques de polímero B₁, B₂ también pueden contener una pequeña cantidad (preferiblemente el 20 % en masa o inferior basándose en la cantidad total de cada bloque de polímero) de otra unidad monomérica polimerizable respectivamente, por ejemplo, una unidad derivada a partir de un compuesto vinílico aromático siempre que el fin y los efectos de la invención no se vean afectados.
- 10 Puede calcularse la relación de la masa del bloque de polímero B₁ a la masa total de B₁ y B₂ antes de la reacción de hidrogenación, por ejemplo, a partir de las masas de los compuestos de dieno conjugado a usar para sintetizar el polímero vivo. Más específicamente, la relación puede calcularse dividiendo "la masa del compuesto de dieno conjugado a usar para formar el bloque de polímero B₁" por "la masa total del compuesto de dieno conjugado a usar para formar el bloque de polímero B₁ y la masa del compuesto de dieno conjugado a usar para formar el bloque de polímero B₂". Puestos que en la producción de un polímero vivo los monómeros usados en teoría se polimerizan completamente para proporcionar un polímero vivo con una distribución de peso molecular estrecha (peso molecular uniforme), puede calcularse la relación del bloque de polímero B₁ a la masa total de B₁ y B₂ como se ha descrito anteriormente.
- 20 En el polímero vivo, es necesario que la relación del bloque de polímero B₁ a la masa total de B₁, B₂ se encuentre en el intervalo de 0,10 a 0,45 y, preferiblemente, en un intervalo de 0,15 a 0,40 y, más preferiblemente, en un intervalo de 0,20 a 0,35. Donde la relación del bloque de polímero B₁ a la masa total de B₁, B₂ es inferior a 0,10, las propiedades de compresión de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque hidrogenado obtenido empeoran. Por el contrario, cuando excede 0,45, las propiedades mecánicas, en particular, la elongación por tracción de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque hidrogenado se reduce y, la adhesividad aumenta lo que no se prefiere.
- 25

En el bloque de polímero B₁, B₂ en el copolímero en bloque hidrogenado de la invención, es necesario que el 50 % o más de los dobles enlaces carbono-carbono derivados a partir del compuesto de dieno conjugado estén hidrogenados en vista de la resistencia térmica y la resistencia a la intemperie y se hidrogena preferiblemente al 80 % o más y se hidrogena más preferiblemente al 90 % o más. La velocidad de hidrogenación puede determinarse midiendo el contenido de los dobles enlaces carbono-carbono derivados a partir de la unidad de dieno conjugado en el bloque de polímero B₁, B₂ antes y después de la hidrogenación mediante medición del valor de yodo, fotoespectrometría infrarroja, espectros de ¹H NMR, o similares y similares y se determina basándose en los valores de medición.

El copolímero en bloque hidrogenado de la invención está preferiblemente constituido por un solo tipo del polímero vivo. Un copolímero en bloque ramificado de forma no uniforme para ser obtenido mediante la reacción de polímeros vivos distintos en su forma en bloque, peso molecular, etc. en presencia de un agente de acoplamiento puede ser pobre en la propiedad de tracción y propiedad de compresión.

El peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 y, más preferiblemente, dentro del intervalo de 100.000 a 800.000 y, aún más preferiblemente, dentro del intervalo de 200.000 a 600.000. Cuando el peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado es inferior que 50.000, las propiedades de compresión de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque hidrogenado obtenido tiende a empeorarse. Por otra parte, cuando excede 1000.000, la moldeabilidad de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque hidrogenado obtenido tiende a degradarse. El peso molecular ponderado medio que se cita en el presente documento significa un Peso molecular ponderado medio determinado por cromatografía por permeación de gel (GPC) usando la calibración de estireno.

El índice de fluidez (MFR) del copolímero en bloque hidrogenado, cuando se mide según JIS K 7210 con la condición de a una temperatura de 200 °C y con una carga de prueba de 5 kgf, es preferiblemente, inferior a 0,5 g/10 min, más preferiblemente, inferior a 0,4 g/10 min y, aún más preferiblemente, inferior a 0,3 g/10 min. Cuando el MFR del copolímero en bloque hidrogenado es 0,5 g/10 o superior, las propiedades de compresión tienden a empeorar.

El contenido del compuesto vinílico aromático en el copolímero en bloque hidrogenado se encuentra en el intervalo del 25 al 50 % y, preferiblemente, dentro del intervalo del 37 al 50 % en masa, más preferiblemente, dentro del intervalo del 37 al 47 % en masa y, aún más preferiblemente, dentro del intervalo del 37 al 45 % en masa. Cuando el contenido del compuesto vinílico aromático en el copolímero en bloque hidrogenado obtenido es inferior al 25 % en masa, las propiedades de compresión de la composición de elastómero termoplástico que contienen los copolímero en bloque hidrogenados obtenidos empeoran. Por otra parte, cuando excede el 50 % en masa, la flexibilidad empeora. Además, el contenido del compuesto vinílico aromático en el bloque hidrogenado puede determinarse, por ejemplo, mediante los espectros de ¹H-NMR.

El copolímero en bloque hidrogenado puede tener uno o más grupos funcionales tales como un grupo carboxilo, un

grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo epoxi, en la cadena molecular y/o en el extremo terminal de la cadena molecular, siempre que el objeto y el efecto de la presente invención se vean afectados.

- 5 El copolímero en bloque hidrogenado puede obtenerse generalmente mediante la polimerización de un compuesto de dieno conjugado, un compuesto vinílico aromático y un compuesto de dieno conjugado de forma sucesiva en un disolvente inerte usando un compuesto de alquililitio como un iniciador para preparar un polímero vivo, añadiendo un agente de acoplamiento a continuación para llevar a cabo una reacción de acoplamiento y controlar la eficacia de acoplamiento para obtener un copolímero en bloque y a continuación llevar a cabo una reacción de hidrogenación para obtener un copolímero en bloque hidrogenado predeterminado.

El compuesto de alquililitio incluye, por ejemplo, metililitio, etililitio, n-butilitio, sec-butilitio, terc-butilitio y pentilitio.

- 15 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente y el disolvente no está particularmente restringido siempre que sea inerte a un iniciador y no tenga efectos adversos sobre la reacción e incluye, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado o un hidrocarburo aromático tal como hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno y xileno. Además, la reacción de polimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 0 a 100 °C durante de 0,5 a 50 horas.

- 20 Además, también se puede usar una base de Lewis como cocatalizador durante la polimerización y la base de Lewis incluye, por ejemplo, éteres, tales como éter dimetilico, éter dietílico, tetrahidrofurano; éteres de glicol, tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; y aminas, tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y N-metilmorfolina. Se puede usar solo un tipo de esas bases de Lewis, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas.

- 25 Puede usarse cualquier agente de acoplamiento conocido sin ningún tipo de restricción. Concretamente, el agente de acoplamiento incluye, por ejemplo, divinil benceno; compuestos epoxi polivalentes tales como 1,2-polibutadieno, aceite de soja epoxizado y 1,3-bis(N,N-glicidil aminometil)ciclohexano; compuestos de halógeno tales como dimetil diclorosilano, dimetil dibromosilano, triclorosilano, metil triclorosilano, tetraclorosilano y tin tetracloruro; compuestos de éster tales como metil benzoato, etil benzoato, fenil benzoato, dietil oxalato, dietil malonato, dietil adipato, dioctil adipato, dimetil ftalato, dietil ftalato, dimetil isoftalato y dimetil tereftalato; compuestos de éster carbónico tales como dimetil carbonato, dimetil carbonato y difenil carbonato; y compuestos de alcoxisilano tales como dimetildimetoxisilano, metil trimetoxisilano, metil tixetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, bis(trimetoxisilil)hexano y bis(trietoxisilil)etano. Entre ellos, se prefieren los compuestos de éster y los compuestos de alcoxisilano.

- La eficacia de acoplamiento al reaccionar el polímero vivo y el agente de acoplamiento es preferiblemente el 50 % o más, más preferiblemente, el 60 % o más y, aún más preferiblemente, el 70 % o más. Cuando la eficacia de acoplamiento es inferior al 50 %, no se prefiere ya que se reduce la resistencia mecánica de la composición de elastómero termoplástico obtenido. La eficacia de acoplamiento que se cita en el presente documento puede determinarse usando una curva de elución del copolímero en bloque hidrogenado obtenido mediante medición de cromatografía por permeación de gel (GPC), y dividiendo el área del polímero formado por acoplamiento (área del pico en el lado del lado de alto peso molecular) por una suma para el área del polímero formado mediante acoplamiento y el área del polímero no reaccionado (área del pico en el lado del lado de bajo peso molecular). La curva de elución del polímero producido mediante acoplamiento es modular en la mayoría de casos, en el que los polímeros formados mediante acoplamiento tales como dímero, trímero, tetrámero, etc. de polímeros vivos se muestran mediante un único pico (pico 1) y los polímeros no acoplados se muestran mediante otro pico (pico 2). Cuando el pico 1 y el pico 2 se solapan entre sí, el área rodeada por el pico 1, la línea base de la curva de elución y la línea recta perpendicular a la línea base y que pasa a través del punto inferior del valle entre los pico se toma como el área de los polímeros formados mediante acoplamiento y, el área rodeada por el pico 2, la línea base y la línea recta se toman como el área de los polímeros no acoplados. La eficacia de acoplamiento puede mejorarse aumentando la cantidad de adición del agente de acoplamiento, elevando la temperatura de reacción o haciendo que el tiempo de reacción sea más largo.

- 55 El factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado es 2,3 o más, preferiblemente, 2,4 o más y, aún más preferiblemente, 2,6 o más. Las propiedades de compresión pueden mejorarse aumentando el factor de ramificación. El factor de ramificación que se cita en el presente documento es un factor que se determina dividiendo el peso molecular ponderado medio (Mw) del polímero formado por el acoplamiento por el peso molecular ponderado medio (Mw) del polímero no reaccionado por acoplamiento obtenido por la medición de la cromatografía por permeación de gel del copolímero en bloque hidrogenado obtenido. Cuando el pico 1 y el pico 2 se solapan entre sí como se ha descrito anteriormente, el pico 1 y el pico 2 se separan por la línea perpendicular entre estos picos del mismo modos que anteriormente y a continuación cada Mw del polímero formado mediante acoplamiento y el Mw del polímero no acoplado. El factor de ramificación puede controlarse dependiendo del número de grupos funcionales del agente de acoplamiento capaz de reaccionar con el extremo terminal activo del polímero aniónico vivo. Normalmente, puede obtenerse un copolímero con un alto valor de ramificación usando un agente de acoplamiento que tenga muchos grupos funcionales capaces de reaccionar con el extremo terminal activo del polímero aniónico vivo y el factor de

ramificación puede aumentarse hasta un 2,3 o más usando un agente de acoplamiento capaz de reaccionar con 3 o una funcionalidad mayor.

El acoplamiento y la hidrogenación pueden llevarse a cabo de forma sucesiva o la hidrogenación puede llevarse a cabo después de aislar el copolímero en bloque.

En caso de aislar el copolímero en bloque, el copolímero en bloque puede ser aislado llevando a cabo la polimerización mediante el método antes mencionado y vertiendo a continuación la solución de la reacción de polimerización en un solvente pobre del copolímero en bloque, tal como metanol, para solidificar el copolímero en bloque, o vertiendo la solución de la reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor y retirando el solvente por azeotropía (purificación por vapor) y secando a continuación el mismo.

La reacción de hidrogenación del copolímero en bloque puede ser normalmente llevada a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como un catalizador Reaney de níquel; un catalizador heterogéneo que incluye un metal, por ejemplo, Pt, Pd, Ru, Rh o Ni portado sobre un soporte tal como carbono, aluminio o tierra diatomea; un catalizador del tipo Ziegler que incluye una combinación de un compuesto de metal de transición (octilato de níquel, naftenato de níquel, acetilacetato de níquel, octilato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de cobalto, etc.) y un compuesto de aluminio orgánico, tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio o un compuesto de litio orgánico; y un catalizador del tipo metaloceno que incluye una combinación de un compuesto bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición, tal como titanio, zirconio o hafnio, y un compuesto metálico orgánico que incluye litio, sodio, potasio, aluminio, zinc o magnesio, normalmente en condiciones de una temperatura de reacción de 20 a 200 °C, una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa y un tiempo de reacción de 0,1 a 100 horas.

Cuando el acoplamiento y la hidrogenación se llevan a cabo de forma sucesiva, se puede aislar el copolímero en bloque hidrogenado vertiendo la solución de la reacción de hidrogenación en un solvente pobre del copolímero en bloque hidrogenado, tal como metanol, para solidificar el mismo, o vertiendo la solución de la reacción de hidrogenación en agua caliente junto con vapor, retirando el solvente por azeotropía (purificación por vapor) y secando el mismo.

Los copolímeros en bloque hidrogenados que constituyen la composición de elastómero termoplástico de la invención pueden usarse cada uno solos o se pueden usar dos o más de estas en un mezclado.

La composición de elastómero termoplástico de la invención contiene el copolímero en bloque hidrogenado y el plastificante de caucho no aromático. El plastificante de caucho no aromático que se cita en la presente invención se refiere a un plastificante de caucho en el cual la cantidad de átomos de carbono en el anillo aromático es inferior al 35 % de la cantidad de átomos de carbonos en la totalidad de la molécula.

El plastificante de caucho no aromático incluye, por ejemplo, aceite minerales como aceite de proceso a base de parafina y un aceite de proceso nafténico; aceites vegetales, tales como aceite de cacahuete y colofonia; ésteres de fosfato; polietilenglicol de bajo peso molecular; parafinas líquidas; y aceites sintéticos, tales como etileno de bajo peso molecular, un oligómero de copolimerización de etileno- α -olefina, polibuteno líquido, poliisopreno líquido o un producto hidrogenado del mismo, polibutadieno líquido o un producto hidrogenado del mismo. Entre ellos, considerando la compatibilidad con el copolímero en bloque hidrogenado, se usan adecuadamente aceites de parafina, tales como un aceite de proceso a base de parafina o una parafina líquida. El término "aceite de parafina", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un aceite en el que el número de átomos de carbono en la cadena de parafina representa un 50 % o más del número de átomos de carbono en la totalidad de la molécula. La viscosidad cinética a 40 °C del plastificante de caucho no aromático se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 500 mm²/s, más preferiblemente dentro del intervalo de 15 a 400 mm²/s, aún más preferiblemente dentro del intervalo de 20 a 300 mm²/s. Se pueden usar un solo tipo de estos, o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

El contenido de plastificante de caucho no aromático en la composición de elastómero termoplástico de la invención, basándose en 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado, se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 170 a 2000 partes en masa, más preferiblemente dentro del intervalo de 200 a 1.500 partes en masa, y aún más preferiblemente dentro del intervalo de 250 a 1.300 partes en masa. Cuando el contenido de plastificante de caucho no aromático es inferior a 170 partes en masa, la moldeabilidad de la composición de elastómero termoplástico obtenida sea inferior. Cuando excede de 2.000 partes en masa, la resistencia de la composición de elastómero termoplástico obtenida tiende a hacerse significativamente inferior.

El contenido del plastificante de caucho no aromático en la composición de elastómero termoplástico de la invención es, preferiblemente, de tal modo que el contenido del plastificante de caucho no aromático con respecto a la totalidad de la composición de elastómero termoplástico es del 50 % en masa o más, más preferiblemente, del 55 % en masa o más y, aún más preferiblemente, del 60 % en masa o más. Cuando el contenido del plastificante de caucho no aromático es inferior al 50 % en masa, la moldeabilidad de la composición de elastómero termoplástico obtenida tiende a hacerse inferior.

En la composición de elastómero termoplástico de la invención, además del ingrediente descrito anteriormente, pueden mezclarse diversos tipos de aditivos dentro de un intervalo que no deteriore el efecto de la invención. Entre los aditivos se incluyen, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores frente a la luz, absorbedores ultravioleta, lubricantes, diversos rellenos, agentes antiempañantes, agentes antibloqueantes, colorantes, pirorretardantes, antiestáticos, agente entrecruzantes, agentes para impartir conductividad, agentes antibacterianos, agentes antifúngicos y agentes espumantes. Se puede usar cualquier tipo de esos aditivos solo, o se pueden usar dos o más tipos cualesquiera de los mismos en combinación. Cuando se mezclan los aditivos, la cantidad del aditivo mezclado es preferiblemente de 10 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa en total del copolímero en bloque hidrogenado y el plastificante de caucho no aromático desde el punto de vista de resistencia a la tracción.

En la composición de elastómero termoplástico de la invención, pueden mezclarse otras resinas termoplásticas en adición a los ingredientes descritos anteriormente dentro de un intervalo que no deteriore el efecto de la invención. Las resinas termoplásticas incluyen polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, copolímeros de etileno- α -olefina, tales como un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de etileno-1-hexeno, un copolímero de etileno-1-hepteno, un copolímero de etileno-1-octeno, un copolímero de etileno-4-metil-1-penteno, un copolímero de etileno-1-noneno y un copolímero de etileno-1-deceno, resinas basadas en poliolefinas tales como un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-éster acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico y un copolímero de etileno-éster de metacrilato o resinas obtenidas por modificación de estos con anhídrido maleico o similares, resinas basadas en poliestireno, tales como poliestireno, poli- α -metilestireno, poliparametilestireno, una resina de acrilonitrilo-estireno, una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, una resina de anhídrido maleico-estireno y éter polifenilénico; y elastómeros termoplásticos, tales como un elastómero basado en olefina, un elastómero basado en estireno, un elastómero basado en uretano, un elastómero basado en amida y un elastómero basado en éster. Se puede usar solo un tipo de esas resinas termoplásticas, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación. Cuando se mezclan otras resinas termoplásticas, la cantidad de mezclado es preferiblemente de 50 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del total del copolímero en bloque hidrogenado y el plastificante no aromático desde el punto de vista de resistencia a la tracción.

Al mezclar el copolímero en bloque hidrogenado y el plastificante no aromático descritos anteriormente, puede producirse la composición de elastómero termoplástico de la invención. Se puede realizar la mezcla por un método convencional, por ejemplo, mezclando los componentes uniformemente mediante el uso de un dispositivo de mezcla, tal como una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta, una mezcladora en forma de V, etc. y amasando luego en estado fundido la mezcla mediante el uso de un dispositivo de amasado, tal como un rodillo de mezcla, una amasadora, una mezcladora Banbury, una mezcladora Brabender, un extrusor de una sola o de doble hélice. En general, se realiza el amasado a una temperatura de 120 a 250 °C.

Ejemplos

De ahora en adelante, se describe la presente invención con más detalle por medio de ejemplos, pero ésta no se limita a los ejemplos. En ejemplos y en los ejemplos comparativos que se dan a continuación, se evaluaron las propiedades físicas de los copolímeros en bloque hidrogenados y de las composiciones de elastómero termoplástico mediante los siguientes métodos.

(1) Grado de hidrogenación, contenido en estireno, cantidad de enlaces de vinilo

Se calcularon los valores basándose en los espectros de ^1H -RMN.

Aparato: JNM-Lambda 500 (fabricado por JEOL Limited)

Disolvente: cloroformo deuterado

Temperatura de medición: 50 °C

(2) Peso molecular ponderado medio (M_w), distribución de peso molecular (M_w/M_n)

Se determinaron el peso molecular ponderado medio (M_w), el peso molecular medio numérico (M_n) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de un total del componente polimérico acoplado y el componente polimérico no acoplado (copolímero en bloque hidrogenado) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una calibración de poliestireno. Además, el peso molecular ponderado medio (M_w) y el peso molecular medio numérico (M_n) de cada uno de los polímeros acoplados y de los polímeros no acoplados se determinó del mismo modo. Cuando el pico de elución del polímero acoplado (pico 1) y el pico de elución del pico no acoplado (pico 2) se solaparon entre sí, los picos se separaron al pico en el lado de alto peso molecular y el pico al lado de bajo peso molecular mediante la línea perpendicular a la línea base y que pasa a través del punto inferior del valle entre los puntos. El pico en el lado de alto peso molecular se tomó como el pico del polímero acoplado y el pico en el lado de bajo peso molecular se tomó como el pico del polímero no acoplado.

Aparato: GPC-8020 (fabricado por Tosoh Corporation)

Disolvente: Tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de medición: 40 °C, velocidad de flujo: 1 ml/min
Volumen de inyección: 150 µl
Concentración: 5 mg/10 cc (copolímero en bloque hidrogenado/THF)

5 (3) Eficacia de acoplamiento

La eficacia de acoplamiento se determinó dividiendo el área del pico del polímero acoplado por el total del área del pico del polímero acoplado y el área del pico del polímero no acoplado obtenido mediante GPC.

10 (4) Factor de ramificación

El factor de ramificación se calculó dividiendo el peso molecular ponderado medio (M_w) del polímero acoplado por el peso molecular ponderado medio (M_w) del polímero no acoplado obtenido mediante GPC.

15 (5) MFR

Se midió el MFR del polímero en bloque hidrogenado según JIS K 7210, en condiciones de a una temperatura a 200 °C y a una carga de 5 kgf.

20 (6) Propiedad de tracción

Una pieza de prueba de 25 mm de ancho, 75 mm de largo y 20 mm de distancia intermarca se perforó de una lámina de una composición de elastómero termoplástico moldeada a 1 mm de espesor obtenida en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, y la tensión de tracción y la elongación de rotura se midieron usando un probador de tracción Instron a una temperatura de medición de 23 °C y una velocidad de tracción de 500 mm/min. La elongación de rotura es preferiblemente del 500 % o más, más preferiblemente, el 700% o más y, aún más preferiblemente, el 900% o más.

30 (7) Propiedades de compresión

Usando una pequeña pieza de prueba según JIS K 6262 preparada a partir de una composición de elastómero termoplástico obtenida en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se midieron las propiedades de compresión a una temperatura de medición de 40 °C durante un tiempo de prueba de 22 horas. Las propiedades de compresión son preferentemente el 70 % o menos, más preferiblemente, 50 % o menos y, aún más preferiblemente, 30 % o menos.

(8) Viscosidad en estado fundido

Se midió la viscosidad en estado fundido de la composición de elastómero termoplástico obtenida en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos usando un viscosímetro rotativo del tipo Brookfield.
Aparato: DV-II+ (fabricado por Brookfield Co.)

La viscosidad en estado fundido es preferentemente de 1.000.000 mPa·s o inferior, más preferiblemente, 500.000 mPa·s y, aún más preferiblemente 100.000 mPa·s o menos a una temperatura de medición de 160 °C.

Se describen a continuación los ingredientes usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Copolímero en bloque hidrogenado

50 **Ejemplo de referencia 1**

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 5,9 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 126 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 206 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y, además, se añadieron 306 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 6,12 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en tetrahidrofurano (THF) para llevar a cabo una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,25 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación de masas del bloque de polímero B_1 con respecto a la masa total de B_1 y B_2 (relación de masa de dieno B_1), en lo sucesivo denominada como $B_1/(B_1+B_2)$ del copolímero en bloque obtenido fue de 0,29.

(2) Se añadieron 23,4 g de carbono de paladio (cantidad de soporte de paladio: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación a la solución de reacción de polimerización y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa, a 150 °C durante 10 horas. Después de enfriar y de liberar la presión, el

carbono de paladio se retiró mediante filtración, el filtrado se concentró y a continuación se secó al vacío para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-1)). El copolímero en bloque hidrogenado (R-1) tenía un contenido de estireno del 39 % en masa, un grado de hidrogenación del 98,2 %, un contenido de enlaces de vinilo del 3,2 %, un peso molecular ponderado medio de 286.300, una eficacia de acoplamiento del 78 % y un índice de ramificación de 2,9. Estos valores se muestran de forma colectiva en la tabla 1.

Ejemplo de referencia 2

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,9 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 136 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 223 ml de estireno para llevar a cabo la polimerización durante 1 hora y, además, se añadieron 330 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 8,52 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,35 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, B_1/B_1+B_2 , del copolímero en bloque obtenido fue de 0,29.

(2) Se añadieron 25,3 g de carbono de paladio (cantidad de soporte de paladio: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación a la solución de reacción de polimerización y la reacción de hidrogenación se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-2)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-2) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 3

(1) Después de añadir 3.400 ml de ciclohexano como disolvente, 6,9 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso y 6,3 g de THE a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 90 ml de butadieno y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 191 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron adicionalmente 385 ml de butadieno y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 7,30 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,30 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/B_1 + B_2$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,19.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-3)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-3) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 4

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 5,6 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 136 ml de isopreno y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 232 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 242 ml adicionales de isopreno y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 5,76 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,24 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,36.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-4)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-4) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 5

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 5,1 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 129 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se

polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 206 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron adicionalmente 303 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 5,14 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,21 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,30.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-5)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-5) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 6

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 5,5 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 130 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 144 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 389 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 5,54 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,23 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,25.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-6)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-6) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 7 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,4 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 126 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 206 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 306 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 11,1 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,33 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,29.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (R-7)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (R-7) se muestra de forma colectiva en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 8 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,4 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 37 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 206 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 395 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 7,90 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,33 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,09.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (H-1)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (H-1) se muestra de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 9 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 7,4 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 215 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 206 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 217 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 7,90 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,33 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,50.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (H-2)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (H-2) se muestra de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 10 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 5,6 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 115 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron 103 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 461 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, tras elevar la temperatura hasta 70 °C, se añadieron 5,72 g de una solución al 5 % en peso de dimetil ftalato en THF y se sometió a una reacción de acoplamiento durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,24 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque. La relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque obtenido fue de 0,20.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (H-3)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, el contenido de enlaces de vinilo, el peso molecular ponderado medio, la eficacia de acoplamiento y el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (H-3) se muestra de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 11 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 2,3 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 49 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora. Además, se añadieron 317 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas = 50/50 y se polimerizó durante 2 horas. A continuación, se añadieron adicionalmente 49 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 0,07 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque.

(2) Se añadieron 14,7 g de carbono de paladio (cantidad de soporte de paladio: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación a la solución de reacción de polimerización y sometió a reacción de hidrogenación del mismo modo que en el Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (H-4)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, contenido de enlaces de vinilo y peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (H-4) se muestra de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 12 (no dentro de las reivindicaciones)

(1) Después de cargar 3.400 ml de ciclohexano como disolvente y 4,1 ml de sec-butilitio a una concentración del 10,5 % en peso como iniciador a una autoclave reemplazada con nitrógeno y secada, y de elevar la temperatura hasta 50 °C, se añadieron 80 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora. Además, se añadieron 497 ml de una mezcla de isopreno y butadieno en una relación de masas de 50/50 para llevar a cabo la polimerización durante 2 horas. A continuación, se añadieron adicionalmente 80 ml de estireno y se polimerizó durante 1 hora y se añadieron 0,16 ml de metanol para finalizar la polimerización y obtener así una solución de reacción de polimerización que contenía un copolímero en bloque.

(2) La solución de reacción de polimerización se sometió a una reacción de hidrogenación del mismo modo que en Ejemplo de referencia 1 (2) para obtener un polímero en bloque hidrogenado (en lo sucesivo referido como copolímero en bloque hidrogenado (H-5)). El contenido de estireno, el grado de hidrogenación, contenido de enlaces de vinilo y peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado obtenido (H-5) se muestra de forma colectiva en la Tabla 2.

Las estructuras y propiedades físicas de los copolímeros en bloque hidrogenados R-1 a R-7 y H-1 a H-5 obtenidos en los ejemplos de referencia descritos anteriormente se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1

Copolímero en bloque hidrogenado	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7 1)
Relación de masa de dieno $B_1/B_1/(B_1+B_2)$	0,29	0,29	0,19	036	030	0,25	0,29
Tipo de monómero de dieno B_1B_2	IP/BD	IP/BD	BD	IP	IP/BD	IP/BD	IP/BD
Relación de monómero de dieno (IP/BD)	50/50	50/50	-	-	50/50	50/50	50/50
Grado de hidrogenación	98,2	98,1	98,0	97,8	98,4	982	98,0
Contenido de estireno (% en peso)	39	39	36	44	39	27	39
Contenido de enlaces de vinilo (%)	3,2	5,1	39	3,5	4,7	6,1	4,6
Eficacia de acoplamiento (%)	78	86	82	85	88	80	97
Copolímero en bloque hidrogenado	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7 1)
Factor de ramificación	29	3,1	3,0	2,7	3,0	3,0	2,0
Peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado total (Mw)*	286300	246100	259500	273800	403300	364000	172200
Distribución de peso molecular del copolímero en bloque hidrogenado total (Mw/Mn)	1,29	1,23	1,25	1,24	1,24	1,26	1,03
Peso molecular ponderado medio del polímero acoplado (Mw)*	334900	271800	294900	302400	438400	419500	174300
Peso molecular ponderado medio del polímero no acoplado (Mw)*	114500	87800	98300	112000	145800	142200	87000
MFR (g/10 min)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
*: Determinado mediante medición GPC del copolímero en bloque hidrogenado. 1) no entre las reivindicaciones							

Tabla 2

Copolímero en bloque hidrogenado	H-1 1)	H-2 1)	H-3 1)	H-4 1)	H-5 1)
Relación de masa de dieno $B_1/B_1/(B_1+B_2)$	0,09	0,50	0,20	-	-
Tipo de monómero de dieno B_1B_2	IP/BD	IP/BD	IP/BD	IP/BD	IP/BD
Relación de monómero de dieno (IP/BD)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
Grado de hidrogenación	97,9	98,4	982	982	97,8
Contenido de estireno (% en peso)	39	39	20	29	30
Contenido de enlaces de vinilo (%)	3,1	4,0	5,9	6,1	5,2
Eficacia de acoplamiento (%)	79	85	77	-	-
Factor de ramificación	3,1	3,1	26	-	-
Peso molecular ponderado medio del copolímero en bloque hidrogenado total (Mw)*	217300	267300	330300	307500	188000
Distribución de peso molecular del copolímero en bloque hidrogenado total (Mw/Mn)	1,29	1,25	1,23	1,06	1,03
Peso molecular ponderado medio del polímero acoplado (Mw)*	253700	298100	377000	-	-
Peso molecular promedio	83100	97200	142800	-	-
peso de polímero no acoplado (Mw)*					
MFR (g/10 min)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

*: Determinado mediante medición GPC del copolímero en bloque hidrogenado.
1) no entre las reivindicaciones

Plastificante de caucho no aromático

- 5 aceite de proceso a base de parafina (denominación comercial de los productos: Diana process oil PW-32, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., Viscosidad cinética a 40 °C: 30.98 mm²/s).

Antioxidante

- 10 Antioxidante basado en fenol bloqueado (denominación comercial de los productos: IRGANOX 1010, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co.)

Ejemplos 1 a 8, Ejemplos comparativos 1 a 5

- 15 Los copolímero en bloque hidrogenados R-1 a R-7, H-1 a H-5, los plastificantes de caucho no aromático y los antioxidantes se mezclaron en relaciones de masas que se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4, previamente mezclados y a continuación amasados en estado fundido mediante la utilización de una mezcladora Brabender a 180 °C durante 5 minutos para obtener cada composición de elastómero termoplástico. A continuación, productos en lámina y piezas de prueba para medir las propiedades de compresión se obtuvieron usando una máquina de moldeado por presión. Las composiciones de elastómero termoplástico se evaluaron para su rendimiento según los métodos (6) a (8) descritos anteriormente usando las piezas de prueba obtenidas. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4.
- 20

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Copolímero en bloque hidrogenado							
R-1	100						
R-2		100	100				
R-3				100			
R-4					100		
R-5						100	
R-6							100
Suavizante de caucho no aromático	500	500	300	500	500	1500	500
Antioxidante	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6	1,6	0,6
Propiedad de tracción							
Módulo (MPa) 100 %	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,003	0,02
Elongación de rotura (%) (Tensión MPa)	700< (0,10 <)	700< (0,19 <)	700< (0,23 <)	700< (0,17 <)	700< (0,19 <)	700< (0,03 <)	700< (0,19 <)
Propiedades de compresión (%)	16	40	33	45	25	16	45
Viscosidad en estado fundido (mPa·s) (Temperatura de medición)	9700 (180°C)	5600 (160°C)	17000 (180°C)	5200 (160°C)	9000 (180°C)	1600 (160°C)	16300 (180°C)

Tabla 4

	Comp. Ejemplo 1	Comp. Ejemplo 2	Comp. Ejemplo 3	Comp. Ejemplo 4	Comp. Ejemplo 5
Copolímero en bloque hidrogenado					
H-1	100				
H-2		100			
H-3			100		
H-4				100	
H-5					100
Plastificante de caucho no aromático	500	500	500	500	300
Antioxidante	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
Propiedad de tracción					
Módulo (MPa) 100 %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07
Elongación de rotura (%) (Tensión MPa)	700< (0,16 <)	450 (0,09)	700< (0,18 <)	700< (0,09 <)	700< (0,31 <)
Propiedades de compresión (%)	55	47	85	13	25
Viscosidad en estado fundido (mPa·s) (Temperatura de medición)	3600 (160°C)	9900 (160°C)	14100 (180°C)	Medición imposible (200 °C)	760000 (180°C)

A partir de los resultados de la Tabla 3 y Tabla 4, puede observarse que las composiciones de elastómero termoplásticos obtenidas en los Ejemplos 1 a 7 de la invención son excelentes en cuanto a fluidez, propiedades de compresión y flexibilidad.

Por el contrario, el resultado de los Ejemplos comparativos 1 a 5 fue tal como se describe a continuación.

(1) En el Ejemplo comparativo 1, puesto que la relación, $B_1/(B_1 + B_2)$, del copolímero en bloque hidrogenado usado es más pequeña que la que se especifica en la invención, puede observarse que la composición de elastómero termoplástico es pobre en las propiedades de compresión.

(2) En el Ejemplo comparativo 2, puesto que la relación, $B_1/(B_1 + B_2)$ del copolímero en bloque usado es mayor que la especificada en la invención, se puede observar que la composición de elastómero termoplástico obtenido es pobre en la elongación de rotura.

(3) En el Ejemplo comparativo 3, puesto que el contenido de la unidad estructural derivada a partir del compuesto vinílico aromático del copolímero en bloque hidrogenado usado es bajo, puede observarse que la composición de elastómero termoplástico es pobre en las propiedades de compresión.

(4) En el Ejemplo comparativo 4, 5, puesto que los copolímero en bloque hidrogenados usado son del tipo ABA, puede observarse que tienen una viscosidad en estado fundido extremadamente alta y son pobres en moldeabilidad.

Aplicabilidad industrial

La composición de elastómero termoplástico de la invención es excelente en la propiedad de compresión, flexibilidad, resistencia a la intemperie y fluidez y no contiene sustancias que contaminen el medio ambiente. Por lo tanto, la composición es aplicable de forma eficaz en una amplia gama de ámbitos tales como deporte, tratamiento médico, asistencia de enfermería, bienestar, puericultura, maquinaria eléctrica, electrónica, aparatos industriales, juguetes y mercancías varias tales como materiales de acolchado, materiales de amortiguación, materiales de sellado, materiales adhesivos, radiadores, materiales de sellado, materiales elásticos, materiales de aislamiento térmico, materiales fonoaislantes, materiales de barrera acústica, materiales conductores de la luz y materiales de envasado para la producción de calzado, chaquetas, protectores, cascos, prótesis, vendajes, pruebas de piel artificial, alfombrillas, cojines, camas, colchones, almohadas, sillas de ruedas, asientos de niños, cochecitos de bebé, teléfonos móviles, cámaras digitales, ordenadores personales, máquinas de juegos, sistemas de navegación,

dispositivos electrodomésticos, herramientas eléctricas, máquinas industriales, robots, automóviles, barcos, aviones, motores, generadores eléctricos, células solares, cables de fibra óptica, conectores de fibra óptica, muebles, material de oficina, plantillas, chimeneas y velas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero en bloque hidrogenado obtenido mediante la hidrogenación de un copolímero en bloque que se obtiene mediante la reacción de un polímero vivo representado por la fórmula (1):

5



10

donde B_1 y B_2 representan cada uno un bloque de polímero que comprende principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto de dieno conjugado, A representa un bloque de polímero que comprende principalmente una unidad estructural derivada a partir de un compuesto vinílico aromático y X representa un extremo terminal activo de un polímero aniónico vivo y un agente de acoplamiento, en el que

15

la relación de una masa del bloque de polímero B_1 con respecto a la masa total de B_1 y B_2 antes de la hidrogenación es de 0,10 a 0,45; y un contenido de la unidad estructural derivada del compuesto vinílico aromático del 25 al 50 % en masa basado en la masa del copolímero en bloque hidrogenado, y donde el factor de ramificación del copolímero en bloque hidrogenado es de 2,3 o más.

20

2. El copolímero en bloque hidrogenado según la reivindicación 1, donde el contenido de la unidad estructural derivada del compuesto vinílico aromático es del 37 al 50 % en masa basado en la masa del copolímero en bloque hidrogenado.

3. El copolímero en bloque hidrogenado según las reivindicaciones 1 o 2, en el que un índice de fluidez (MFR) medido a 200 °C con 5 kgf es inferior a 0,5 g/10 min

25

4. El copolímero en bloque hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto de dieno conjugado comprende una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno y un 80 % o más de los enlaces dobles carbono-carbono en los bloques de polímero B_1 y B_2 están hidrogenados.

30

5. Una composición de elastómero termoplástico que comprende el copolímero en bloque hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un plastificante de caucho no aromático, en donde el contenido del plastificante de caucho no aromático es de 170 a 2.000 partes en masa basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado.

6. Un producto moldeado de la composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 5.