

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 846**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/JP2014/075967**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15046544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14849722 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2980154**

54 Título: **Composición de resina basada en poliolefina y cuerpo moldeado**

30 Prioridad:

30.09.2013 JP 2013205575
28.03.2014 JP 2014069099

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2017

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (50.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP y
AMYRIS, INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

SASAKI, HIROMITSU;
UEHARA, YOSUKE y
SUZUKI, SHOTA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 846 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 resina basada en poliolefina y cuerpo moldeado

5 La presente invención se refiere a una composición de resina basada en poliolefina que incluye un copolímero en bloque hidrogenado que contiene una unidad de monómero derivada de un compuesto aromático de vinilo y una resina basada en poliolefina y a un cuerpo moldeado que incluye la composición de resina basada en poliolefina.

10 Las resinas basadas en poliolefina generalmente son excelentes en resistencia química y propiedades mecánicas y se usan en muchas áreas incluyendo componentes mecánicos, componentes de automóvil, artículos de hogar y diversos recipientes. Además, con el fin de modificar las resinas basadas en poliolefina, se ha hecho un gran número de intentos de componer una resina basada en poliolefina con un producto hidrogenado de un copolímero en bloque compuesto de estireno y un dieno conjugado.

Por ejemplo, PTL 1 describe una composición en la que una resina basada en polipropileno está compuesta de dos tipos de productos hidrogenados de copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (copolímeros en bloque de estireno-etileno butileno-estireno) que tienen un contenido de estireno diferente uno de otro y un relleno inorgánico, como una composición que es excelente en resistencia al impacto y capacidad de flujo.

15 Además, PTL 2 describe una composición en la que una resina basada en polipropileno está compuesta de dos tipos de productos hidrogenados de copolímeros en bloque estireno-dieno conjugado que tienen un contenido de enlace vinilo diferente uno de otro, como una composición que es excelente en resistencia al impacto y resistencia a la deformación por calor. A propósito, en el documento JP H06-32947A, la composición específicamente descrita en los ejemplos de trabajo está limitada a una que contiene, como componente constitucional, un producto hidrogenado de un copolímero en bloque de estireno-dieno conjugado usando butadieno solo como el dieno conjugado.

20

Además, PTL 3 describe una composición de resina basada en poliolefina que contiene una resina basada en poliolefina y un copolímero en bloque que tiene un bloque constituido por un compuesto aromático de vinilo y un bloque compuesto de isopreno y butadieno en proporciones prescritas, con el fin de proporcionar una composición de resina basada en poliolefina que es excelente en alargamiento por tensión y también está bien equilibrada con respecto a resistencia al impacto y rigidez.

25

A propósito, aunque PTL 4 y 5 describen un polímero de β -farneseno, sus propiedades físicas prácticamente útiles no están estudiadas lo suficiente.

PTL 6 describe un laminado que incluye un adhesivo que incluye un producto hidrogenado de un copolímero que contiene unidades constitucionales derivadas de un compuesto aromático de vinilo y de un dieno conjugado.

30 Además, PTL 7 describe una composición adhesiva que comprende un polifarneseno y un agente de pegajosidad, y se puede usar como adhesivo de fusión por calor o adhesivo sensible a la presión.

PTL 1: JP H04-170452A

PTL 2: JP H06-32947A

PTL 3: JP 2000-219781A

35 PTL 4: JP 2012-502135A

PTL 5: JP 2012-502136A

PTL 6: EP 2 980 175 A1

PTL 7: EP 2 334 707 A0

40 Aunque las composiciones de resina basada en poliolefina descritas en PTL 1 a 3 son excelentes en al menos una de flexibilidad, procesabilidad del moldeo (capacidad de flujo), y resistencia al clima (resistencia a la deformación por calor), aún son insuficientes. Además, no se hace ningún estudio con respecto a la resistencia al blanqueamiento en el plegamiento.

Entonces, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina basada en poliolefina que sea favorable en flexibilidad y procesabilidad del moldeo, excelente en resistencia al clima y resistencia al blanqueamiento, y también excelente en rigidez y un cuerpo moldeado que incluya la composición de resina basada en poliolefina.

45

Específicamente, la presente invención trata de:

(1) una composición de resina basada en poliolefina que incluye un copolímero en bloque hidrogenado (A) y una resina basada en poliolefina (B),

50

siendo el copolímero en bloque hidrogenado (A) un producto hidrogenado de un copolímero en bloque que incluye un bloque de polímero (a) compuesto de una unidad constitucional derivada de un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero (b) que contiene 1 a 100 % en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y 99 a 0 % en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno,

siendo una relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] de 1/99 a 55/45, estando el 50 % en mol o más de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) hidrogenados, y

siendo una relación de masa de la resina basada en poliolefina (B) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) [(resina basada en poliolefina (B))/(copolímero en bloque hidrogenado (A))] de 1/99 a 99/1.

(2) un cuerpo moldeado que incluye la composición de resina basada en poliolefina anteriormente mencionada, y

(3) un cuerpo moldeado compuesto que incluye la composición de resina basada en poliolefina anteriormente mencionada y al menos uno de un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y una goma vulcanizada.

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición de resina basada en poliolefina que es favorable en flexibilidad y procesabilidad del moldeo, excelente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento, y también excelente en rigidez y un cuerpo moldeado que incluye la composición de resina basada en poliolefina.

(1) Composición de resina basada en poliolefina

La composición de resina basada en poliolefina de la presente invención es una composición de resina basada en poliolefina que incluye un copolímero en bloque hidrogenado (A) y una resina basada en poliolefina (B), siendo el copolímero en bloque hidrogenado (A) un producto hidrogenado de un copolímero en bloque que incluye un bloque de polímero (a) compuesto de una unidad constitucional derivada de un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero (b) que contiene 1 a 100 % en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y 99 a 0 % en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno, siendo una relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] de 1/99 a 55/45, estando el 50 % en mol o más de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) hidrogenados, y siendo una relación de masa de la resina basada en poliolefina (B) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) [(resina basada en poliolefina (B))/(copolímero en bloque hidrogenado (A))] de 1/99 a 99/1.

Copolímero en bloque hidrogenado (A)

El copolímero en bloque hidrogenado (A) es un producto hidrogenado de un copolímero en bloque (más adelante también denominado "copolímero en bloque (P)") que incluye un bloque de polímero (a) compuesto de una unidad constitucional derivada de un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero (b) que contiene 1 a 100 % en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y 99 a 0 % en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno en una relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] de 1/99 a 55/45 (el producto hidrogenado más adelante también se denominará "copolímero en bloque hidrogenado (A)"), en el cual el 50 % en mol o más de los enlaces doble carbono-carbono en el bloque de polímero (b) están hidrogenados.

El bloque de polímero (a) está constituido por una unidad constitucional derivada de un compuesto aromático de vinilo. Ejemplos de tal compuesto aromático de vinilo incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vinilantraceno, N,N-dietil-4-aminoestireno, vinilpiridina, 4-metoxiestireno, monocloroestireno, dicloroestireno y divinilbenceno. Estos compuestos aromáticos de vinilo se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. De esos, se prefieren más el estireno, α -metilestireno y 4-metilestireno, y se prefiere aún más el estireno.

El bloque de polímero (b) contiene 1 a 100 % en masa de la unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y contiene 99 a 0 % en masa de la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno. Aunque la unidad constitucional (b1) puede ser una unidad constitucional derivada de α -farneseno o β -farneseno representada por la siguiente fórmula (I), la unidad constitucional (b1) es preferiblemente una unidad constitucional derivada de β -farneseno desde el punto de vista de facilitar la producción del copolímero en bloque (P). A propósito, α -farneseno y β -farneseno se pueden usar en combinación.



Ejemplos del dieno conjugado que constituye la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenil-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno. Estos dienos conjugados se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. De esos, se prefieren más el butadieno, isopreno y mirceno, y se prefieren aún más un tipo o dos tipos de butadieno e isopreno.

El bloque de polímero (b) contiene 1 a 100 % en masa de la unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y contiene 99 a 0 % en masa de la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno. A propósito, por los términos "contiene 0 % en masa de la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado" se quiere decir que el bloque de polímero (b) no contiene la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado. Cuando el contenido de la unidad constitucional (b1) derivada de farneseno es menor que 1 % en masa, se reduce la procesabilidad del moldeo y la resistencia a blanqueamiento de la composición de resina basada en poliolefina. El contenido de la unidad constitucional (b1) en el bloque de polímero (b) es preferiblemente 30 a 100 % en masa, y más preferiblemente 45 a 100 % en masa. Además, en el caso en el que el bloque de polímero (b) contiene la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno, el contenido de la unidad constitucional (b2) es preferiblemente 70 % en masa o menos, y más preferiblemente 55 % en masa o menos.

El bloque de polímero (b) puede contener una unidad constitucional distinta de las unidades constitucionales (b1) y (b2) dentro del intervalo en el que no se impiden los efectos de la presente invención; sin embargo, se prefiere que el bloque de polímero (b) no contenga dicha otra unidad constitucional. Una cantidad total de la unidad constitucional (b1) y la unidad constitucional (b2) en el bloque de polímero (b) es preferiblemente 95 % en masa o más, y más preferiblemente 100 % en masa.

El copolímero en bloque hidrogenado (A) es un producto hidrogenado del copolímero en bloque (P) que incluye al menos uno de cada uno del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b). El copolímero en bloque hidrogenado (A) es preferiblemente un producto hidrogenado del copolímero en bloque (P) que incluye dos o más del bloque de polímero (a) y uno o más del bloque de polímero (b).

Una configuración de la unión de cada uno del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) no está particularmente limitada, y puede ser una cualquiera de una configuración lineal, una configuración ramificada, una configuración radial, o una combinación de dos cualquiera o más de estas configuraciones. Sobre todo, se prefiere una configuración en la que los respectivos bloques se unen en una configuración lineal. Cuando el bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) están representados por a y b, respectivamente, se prefiere una configuración de unión representada por $(a-b)_1$, $a-(b-a)_m$, o $b-(a-b)_n$. A propósito, cada uno de 1, m y n independientemente representa un número entero de 1 o más.

Respecto a la configuración de la unión, se prefiere un copolímero tribloque representado por a-b-a desde los puntos de vista de procesabilidad del moldeo, resistencia al clima, resistencia a blanqueamiento y propiedades de manejo.

Además, en el caso en el que el copolímero en bloque (P) tiene dos o más del bloque de polímero (a) o dos o más del bloque de polímero (b), cada uno de los bloques de polímero pueden ser o bien un bloque de polímero compuesto de la misma unidad constitucional o un bloque de polímero compuesto de diferentes tipos de unidades constitucionales. Por ejemplo, en los dos bloques de polímero (a) en el copolímero tribloque representado por [a-b-a], los respectivos compuestos aromáticos de vinilo pueden estar constituidos por o bien el mismo tipo de compuesto o diferentes tipos de compuestos.

Una relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] en el copolímero en bloque (P) es de 1/99 a 55/45. Cuando la relación de masa cae fuera del intervalo precedente, no se puede obtener una composición de resina basada en poliolefina que sea favorable en flexibilidad y procesabilidad del moldeo y excelente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento. Desde esos puntos de vista, la relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] es preferiblemente de 10/90 a 55/45, más preferiblemente 10/90 a 45/55, aún más preferiblemente 15/85 a 45/85 y lo más preferiblemente 15/85 a 40/60.

Un peso molecular en el máximo del pico (Mp, de sus siglas en inglés) del copolímero en bloque hidrogenado (A) es preferiblemente 4.000 a 1.500.000, más preferiblemente 9.000 a 1.200.000, aún más preferiblemente 50.000 a 1.000.000, y lo más preferiblemente 70.000 a 600.000 desde el punto de vista de procesabilidad del moldeo.

A propósito, el peso molecular en el máximo del pico (Mp) en la presente memoria significa un valor medido por el método descrito en los Ejemplos descritos más adelante.

Una distribución del peso molecular (Mw/Mn, de sus siglas en inglés) del copolímero en bloque hidrogenado (A) es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1 a 3, y aún más preferiblemente 1 a 2. En tanto que la distribución del peso molecular caiga dentro del intervalo precedente, una dispersión en una viscosidad del copolímero en bloque hidrogenado (A) es pequeña, y el manejo es fácil.

El copolímero en bloque (P) puede incluir, además del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) como se describe anteriormente, un bloque de polímero (c) constituido por otro monómero, siempre y cuando no se impidan los efectos de la presente invención.

5 Ejemplos de dicho otro monómero incluyen compuestos de hidrocarburo insaturado tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y 1-eicoseno; compuestos insaturados que contienen grupo funcional, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido 2-acriloiletanosulfónico, ácido 2-metacrililoletanosulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, acetato de vinilo y metil vinil éter. Estos monómeros se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

En el caso en el que el copolímero en bloque (P) tiene el bloque de polímero (c), su contenido es preferiblemente de 50 % en masa o menos, más preferiblemente 40 % en masa o menos, aún más preferiblemente 30 % en masa o menos, y lo más preferiblemente 10 % en masa o menos.

15 Método de producción de copolímero en bloque hidrogenado (A)

El copolímero en bloque hidrogenado (A) se puede producir, por ejemplo, adecuadamente mediante una etapa de polimerización de obtención del copolímero en bloque (P) mediante polimerización aniónica; y una etapa de hidrogenación al 50 % en mol o más de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) en el copolímero en bloque (P).

20 Etapa de polimerización

El copolímero en bloque (P) se puede producir mediante un método de polimerización en solución o métodos descritos en los documentos JP 2012-502135A y JP 2012-502136A, o similares. Sobre todo, se prefiere el método de polimerización en solución, y son aplicables métodos conocidos, por ejemplo, métodos de polimerización iónica, tales como polimerización aniónica y polimerización catiónica y un método de polimerización radical. Sobre todo, se prefiere el método de polimerización aniónica. Con respecto al método de polimerización aniónica, el compuesto aromático de vinilo y farneseno y/o el dieno conjugado distinto de farneseno se añaden sucesivamente en presencia de un disolvente y un iniciador de polimerización aniónica, y opcionalmente una base Lewis, obteniendo de ese modo el copolímero en bloque (P).

30 Ejemplos del iniciador de polimerización aniónica incluyen metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; metales térreos raros basados en lantánidos, tales como lantano y neodimio; compuestos que contienen el metal alcalino anteriormente mencionado, metal alcalinotérreo o metal térreo raro basado en lantánidos. Sobre todo, se prefieren los metales alcalinos y los compuestos que contienen un metal alcalino, y se prefieren más los compuestos de metal alcalino orgánicos.

35 Ejemplos del compuesto de metal alcalino orgánico incluyen compuestos de litio orgánicos, tales como metillitio, etillitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, hexillitio, fenillitio, estilbenolitio, dilitiometano, dilitionaftaleno, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; sodio naftaleno; potasio naftaleno. Sobre todo, se prefieren los compuestos de litio orgánicos, se prefieren más n-butillitio y sec-butillitio, y especialmente se prefiere sec-butillitio. A propósito, el compuesto de metal alcalino orgánico se puede dejar que reaccione con una amina secundaria, tal como diisopropilamina, dibutilamina, dihexilamina y debencilamina y usar como una amida de metal alcalino orgánica.

Aunque una cantidad del compuesto de metal alcalino orgánico que se usa para la polimerización varía dependiendo de un peso molecular del copolímero en bloque (P), generalmente está en el intervalo de desde 0,01 a 3 % en masa sobre la base de una cantidad total del compuesto aromático de vinilo, el farneseno, y el dieno conjugado distinto a farneseno.

45 El disolvente no está particularmente limitado siempre y cuando no afecte negativamente a la reacción de polimerización aniónica, y sus ejemplos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, tales como n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos saturados, tales como ciclohexano, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. Una cantidad del disolvente usado no está particularmente limitada.

55 La base Lewis actúa para controlar una microestructura de cada una de la unidad constitucional derivada de farneseno y la unidad constitucional derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno. Ejemplos de tal base Lewis incluyen compuestos de éter, tales como dibutil éter, dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano y etilenglicol dietil éter; piridina; aminas terciarias, tales como N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina y trimetilamina; alcóxidos de metal alcalino, tales como t-butóxido potásico; compuestos de fosfina. En el caso de usar la base Lewis, se prefiere que su cantidad esté generalmente en el intervalo de desde 0,01 a 1.000 mol equivalente sobre la base de 1 mol del iniciador de polimerización aniónica.

Una temperatura de la reacción de polimerización está en el intervalo de generalmente desde -80 a 150 °C, preferiblemente desde 0 a 100 °C, y más preferiblemente desde 10 a 90 °C. El modo de la reacción de polimerización puede ser o bien un modo por lotes o un modo continuo. Al suministrar el compuesto aromático de vinilo, y el farneseno y/o el dieno conjugado distinto del farneseno en la solución de reacción de polimerización de una manera continua o intermitente de modo que la relación de abundancia de cada uno de los monómeros cae dentro de un intervalo especificado, o polimerizando sucesivamente los respectivos monómeros de modo que cada uno de los monómeros en la solución de reacción de polimerización llegan a estar en una relación especificada, se puede producir el copolímero en bloque (P).

La reacción de polimerización se puede parar añadiendo un alcohol, tal como metanol e isopropanol, como finalizador de la polimerización. La solución de reacción de polimerización resultante se puede verter en un disolvente pobre, tal como metanol, para precipitar el copolímero en bloque (P). Alternativamente, cuando la solución de reacción de polimerización se enjuaga con agua, se separa y, a continuación, se seca, se puede aislar el copolímero en bloque (P).

En la presente etapa de polimerización, el copolímero en bloque (P) en una forma no modificada se puede obtener como se describió anteriormente; sin embargo, introduciendo un grupo funcional dentro del copolímero en bloque anteriormente mencionado (P) antes de una etapa de hidrogenación como se describe más adelante, se puede obtener el copolímero en bloque (P) en una forma modificada. Ejemplos de un grupo funcional que se puede introducir incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato y un grupo de anhídrido de ácido.

Ejemplos del método de modificación del copolímero en bloque (P) incluyen un método en el que antes de añadir el finalizador de polimerización, se añade un modificador capaz de reaccionar con un terminal activo de polimerización, tal como un tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, dimetildiclorosilano, dimetildietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, 2,4-tolileno diisocianato, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y N-vinilpirrolidona, u otro modificador como se describe en el documento JP 2011-132298A. Además, el copolímero aislado se puede injertar con anhídrido maleico o similares y usar.

El sitio dentro del cual se introduce el grupo funcional puede ser o bien un terminal de polimerización o una cadena lateral del copolímero en bloque (P). Además, el grupo funcional se puede usar solo o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. Se prefiere que el modificador se añada en una cantidad que oscila generalmente desde 0,01 a 10 mol equivalente sobre la base del iniciador de polimerización aniónica.

Etapa de hidrogenación

Cuando el copolímero en bloque (P) o el copolímero en bloque modificado (P), el cual se obtiene mediante el método anteriormente mencionado, se somete a una etapa de hidrogenación, se puede producir el copolímero en bloque hidrogenado (A). Como método de hidrogenación, se pueden adoptar métodos conocidos. Por ejemplo, una solución preparada disolviendo el copolímero en bloque (P) en un disolvente que no afecta a la reacción de hidrogenación se somete a reacción de hidrogenación en presencia de, como catalizador de hidrogenación, un catalizador basado en Ziegler; un catalizador metálico obtenido soportando un metal, tal como níquel, platino, paladio, rutenio o rodio, sobre carbón, sílice, tierra de diatomeas o similares; o un complejo metálico orgánico que contiene un metal tal como cobalto, níquel, paladio, rodio o rutenio. En la etapa de hidrogenación, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo añadiendo el catalizador de hidrogenación a la solución de reacción de polimerización que contiene el polímero en bloque (P) obtenido mediante el método de producción anteriormente mencionado del copolímero en bloque (P). En la presente invención, se prefiere el paladio carbón que tiene paladio soportado sobre carbón.

En la reacción de hidrogenación, una presión de hidrógeno es preferiblemente de 0,1 a 20 MPa, una temperatura de reacción es preferiblemente de 100 a 200 °C, y un tiempo de reacción es preferiblemente de 1 a 20 horas.

Una tasa de hidrogenación de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) en el copolímero en bloque (P) es 50 a 100 % en mol. Cuando la tasa de hidrogenación cae fuera del intervalo precedente, es difícil obtener una composición de resina basada en poliolefina que sea excelente en flexibilidad, procesabilidad del moldeo, resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento. Desde tal punto de vista, la tasa de hidrogenación es preferiblemente 70 a 100 % en mol, más preferiblemente 80 a 100 % en mol, y aún más preferiblemente 85 a 100 % mol. Cuando la tasa de hidrogenación es 80 % en mol o más, hay una tendencia de que se mejore más la resistencia al clima. A propósito, la tasa de hidrogenación se puede calcular midiendo ¹H-RMN de cada uno del copolímero en bloque (P) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) después de la hidrogenación.

Resina basada en poliolefina (B)

El tipo de la resina basada en poliolefina (B) no está particularmente limitado, y se pueden usar polímeros basados en olefina convencionalmente ya conocidos. Ejemplos preferidos de los mismos incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno-1, polihexeno-1, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metil-penteno-1, copolímeros de etileno y una o dos o más α-olefinas que tienen 3 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 6-metil-1-hepteno, isoocteno, isooctadieno y decadieno), un

5 copolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM, del inglés "Ethylene-Propylene-Diene copolymer"), un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un copolímero de etileno-ácido acrílico. De esos, las resinas basadas en polipropileno, tales como homopolipropileno, polipropileno aleatorio ("random") y polipropileno en bloque; y resinas basadas en polietileno, tales como polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés "High-Density Polyethylene") y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, del inglés "Linear Low-Density Polyethylene") se prefieren más, siendo aún más preferidas con resinas basadas en polipropileno. La resina basada en poliolefina (B) se puede usar sola o en combinación de dos cualquiera o más de los mismas.

10 En la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención, una relación de masa de la resina basada en poliolefina (B) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) [{resina basada en poliolefina (B)}/{copolímero en bloque hidrogenado (A)}] es de 1/99 a 99/1. En vista de que la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención incluye el copolímero en bloque hidrogenado especificado (A) que tiene una unidad constitucional derivada de farneseno, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención es favorable en flexibilidad y procesabilidad del moldeo y excelente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento. La relación de masa inmediata [{resina basada en poliolefina (B)}/{copolímero en bloque hidrogenado (A)}] es más preferiblemente de 10/90 a 90/10, y aún más preferiblemente 30/70 a 90/10. Además, la relación de masa es aun así más preferiblemente de 50/50 a 90/10, y especialmente preferiblemente 55/45 a 90/10 desde el punto de vista de que la composición de resina basada en poliolefina también es excelente en rigidez.

20 Un contenido total del copolímero en bloque hidrogenado (A) y la resina basada en poliolefina (B) en la composición de resina basada en poliolefina es preferiblemente 50 % en masa, más preferiblemente 80 % en masa o más, aún más preferiblemente 90 % en masa o más, y aun así más preferiblemente 95 % en masa o más.

Otros componentes

La composición de resina basada en poliolefina de la presente invención puede incluir, además del copolímero en bloque hidrogenado (A) y la resina basada en poliolefina (B) como se describe anteriormente, otros componentes dentro del intervalo en el que no se impiden los efectos de la presente invención.

25 Ejemplos de otros componentes incluyen rellenos inorgánicos. Ejemplos específicos de tal relleno inorgánico incluyen talco, carbonato de calcio, sílice, una fibra de vidrio, una fibra de carbono, mica, caolín y óxido de titanio. De esos, se prefiere el talco.

30 Además, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención puede incluir otros aditivos, por ejemplo, un agente de antienviejamiento térmico, un antioxidante, un fotoestabilizador, un agente antiestático, un agente liberador de molde, un retardante de la llama, un agente espumante, un pigmento, un tinte y un agente blanqueante, con el fin de modificación de la misma.

35 Además, el agente liberador de molde incluye un lubricante. Cuando la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención incluye un lubricante, se reduce la resistencia friccional de la superficie de un cuerpo moldeado obtenido a partir de la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención, y se mejora la capacidad de deslizamiento, y como resultado, se mejoran la resistencia a los arañazos y la resistencia a desgaste. Como lubricante, se pueden usar lubricantes conocidos. Ejemplos de los mismos pueden incluir amidas de ácido graso, tales como erucamida y oleamida; compuestos basados en silicona, tal como aceite de silicona, un polvo fino de silicona/polímero acrílico; compuestos de flúor, tales como aceite de hidrocarburo fluorado y politetrafluoroetileno; óxidos de polialquileño, tales como óxido de polietileno y óxido de polipropileno; aceites de éster; polvos finos de polietileno de peso molecular ultra alto. Estos lubricantes se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. De esos, se prefieren más erucamida y oleamida desde el punto de vista de mejoramiento de la capacidad de deslizamiento, la resistencia a los arañazos, y la resistencia a desgaste.

45 En el caso en el que la composición de resina basada en poliolefina incluye un lubricante, un contenido del lubricante es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa, más preferiblemente 0,05 a 5 partes en masa, aún más preferiblemente 0,1 a 1 parte en masa, y aun así más preferiblemente 0,1 a 0,5 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la composición de resina basada en poliolefina.

Método de producción de la composición de resina basada en poliolefina

50 Un método de producción de la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención no está particularmente limitada, y ejemplos del mismo incluyen diversos métodos de producción convencionales. Por ejemplo, la composición de resina basada en poliolefina se puede producir adecuadamente mezclando en seco el copolímero en bloque hidrogenado (A), la resina basada en poliolefina (B), y otros componentes a usar, si se desea y, a continuación, amasando por fusión los contenidos usando una máquina de amasado, tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora, una mezcladora Banbury y un rodillo.

55 Una dureza de la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención es preferiblemente de 80 o menos, más preferiblemente 70 o menos, y aún más preferiblemente 60 o menos desde el punto de vista de la flexibilidad. Además, la dureza es preferiblemente 5 o más, más preferiblemente 10 o más, y aún más

preferiblemente 15 o más desde el punto de vista de la resistencia. Además, a mayor valor de MFR de la composición de resina basada en poliolefina, más excelente es la procesabilidad del moldeo. El valor de MFR es preferiblemente de 5 g/10 min o más, y más preferiblemente 10 g/10 min o más.

5 Además, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención se puede adherir a diversos adherentes. Sobre todo, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención presenta una fuerza adhesiva excelente a un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica o goma vulcanizada como se describe más adelante. La resistencia de la fuerza adhesiva de la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención al adherente no está particularmente limitada; sin embargo, es preferiblemente 25 N/cm² o más, más preferiblemente 30 N/cm² o más, y aún más preferiblemente 40 N/cm² o más.

10 Siempre y cuando las propiedades físicas de la composición de resina basada en poliolefina caiga dentro de los intervalos precedentes, la composición de resina basada en poliolefina es excelente en procesabilidad, y se puede producir preferiblemente un cuerpo moldeado y un cuerpo moldeado compuesto como se describe más adelante. Además, el cuerpo moldeado y el cuerpo moldeado compuesto obtenidos usando la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención se pueden equilibrar bien con respecto a la flexibilidad y procesabilidad del
15 moldeo.

A propósito, las propiedades físicas anteriormente mencionadas se pueden medir adecuadamente por los métodos descritos en los Ejemplos.

(2) Cuerpo moldeado y Cuerpo moldeado compuesto

20 El cuerpo moldeado de la presente invención incluye la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención. Una forma del cuerpo moldeado puede ser cualquier forma siempre y cuando se pueda producir usando la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención. Por ejemplo, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención se puede moldear en diversas formas, tales como un gránulo (“pellet”), una película, una lámina, una placa, una tubería, un tubo, un cuerpo similar a barra y un cuerpo granular. Un método de producción de este cuerpo moldeado no está particularmente limitado, y la composición de resina
25 basada en poliolefina de la presente invención se puede moldear mediante diversos métodos de moldeo convencionales, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por presión, moldeo por extrusión y moldeo por calandria. La composición de resina basada en poliolefina de la presente invención es excelente en la procesabilidad del moldeo y, por lo tanto, un cuerpo moldeado se puede obtener adecuadamente por moldeo por inyección con alto ciclo.

30 Además, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y el cuerpo moldeado que incluye la composición de resina se pueden adherir a diversos adherentes y, por consiguiente, se pueden moldear en un cuerpo moldeado compuesto en combinación de un diferente tipo de material, tal como otras resinas y gomas. Sobre todo, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención presenta una excelente fuerza adhesiva a un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y una goma vulcanizada y, por consiguiente, se prefiere un cuerpo moldeado compuesto que incluye al menos uno de ellos. Una forma del cuerpo moldeado compuesto que incluye la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y al menos uno de un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y una goma vulcanizada puede ser cualquier forma siempre y cuando se pueda producir usando la composición de resina
35 basada en poliolefina de la presente invención, y la composición de resina basada en poliolefina se pueda moldear en una cualquiera de las formas anteriormente mencionadas.

Elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica

40 El elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica se refiere a un elastómero termoplástico obtenido tratando dinámicamente por calor una goma de copolímero etilénico y una resina basada en olefina en presencia de un agente reticulante, y ejemplos de los mismos incluyen composiciones de elastómero termoplástico descritas en el documento de patente japonesa N° 3399384 y el documento WO 2009/110562A. Este elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica es un material de polímero multifase que se caracteriza por una estructura mar-isla en la que las partículas de goma reticuladas resultantes de la reticulación de una goma de copolímero etilénico con un agente reticulante se dispersan delicadamente como un dominio (fase isla) en una resina termoplástica basada en olefina que es una matriz (fase mar). Ejemplos de la goma de copolímero etilénico incluyen un copolímero aleatorio resultante de la copolimerización de etileno, una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, y preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono, y un dieno no conjugado. Ejemplos de la α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, la cual se somete a polimerización con etileno, incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno. La α -olefina se puede usar sola o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. Ejemplos del dieno no conjugado a someter a copolimerización incluyen dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, ciclooctadieno, metileno norborneno, etilideno norborneno, 5-metil-1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno y metil-1,6-octadieno. Estos dienos no conjugados se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. La resina basada en olefina no está particularmente limitada, y se pueden usar los polímeros basados en olefina convencionalmente ya conocidos como se ilustra en la sección anterior “Resina basada en poliolefina (B)”. El agente
45
50
55

reticulante no está particularmente limitado siempre y cuando sea útil para la reticulación de una goma de copolímero etilénico general, tal como EPM y EPDM y, por ejemplo, se pueden usar azufre, un compuesto de azufre, un peróxido orgánico, un agente reticulante basado en resina de fenol, un agente reticulante basado en quinoide, un agente reticulante basado en sal de metal de ácido acrílico y un agente reticulante basado en bismaleimida.

- 5 Como elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica, se puede usar un producto comercialmente disponible. Ejemplos del producto incluyen una serie de nombre comercial "SANTOPRENE", fabricado por ExxonMobil Chemical Company; una serie de nombre comercial "THERMORUN", fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation; una serie de nombre comercial "MILASTOMER", fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.; una serie de nombre comercial "ESPOLEX TPE", fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; una serie de nombre comercial "SARLINK", fabricado por Toyobo Co., Ltd.; una serie de nombre comercial "JSR EXCELINK 1000", fabricado por JSR Corporation.

Goma vulcanizada

- 15 Como materia prima de goma de la goma vulcanizada, se usan sin limitaciones particulares goma natural (NR, del inglés "Natural Rubber") y diversas gomas sintéticas que se usan convencionalmente como materia prima de goma de suela de goma. Ejemplos específicos de la goma sintética incluyen una goma de copolímero de estireno butadieno (SBR, del inglés "Styrene Butadiene copolymer Rubber"), una goma de poliisopreno (IR, del inglés "Polyisoprene Rubber"), una goma de polibutadieno (BR, del inglés "Polybutadiene Rubber"), una goma de copolímero de acrilonitrilo butadieno (NBR, del inglés "Acrylonitrile Butadiene copolymer Rubber"), una goma de etileno-propileno-dieno (EPDM) y una goma de butilo halogenado. Estas gomas naturales y gomas sintéticas se pueden usar solas o en combinación de dos cualquiera o más de las mismas. Además, la goma vulcanizada está compuesta de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, un silicato hídrico, tal como silicato de aluminio hídrico, un relleno blanco, tal como dióxido de titanio, óxido de zinc, un relleno negro, tal como negro carbón, y además, un material que está compuesto generalmente en una materia prima de goma, tal como un agente vulcanizante un acelerador de la vulcanización, un agente suavizante y un agente antienviejamiento, en una formulación compuesta cuando se necesita. Además, como goma vulcanizada, se puede usar un producto comercialmente disponible.

- 20 Un método de producción del cuerpo moldeado compuesto que incluye la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y al menos uno del elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y la goma vulcanizada no está particularmente limitado, y el cuerpo moldeado compuesto se puede moldear por diversos métodos de producción convencionales, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por presión, moldeo por extrusión y moldeo por calandria. Por ejemplo, un riel de un cristal que es una de las aplicaciones del cuerpo moldeado compuesto de la presente invención es un componente para sellar un parte que se desliza entre un cristal y una puerta de la ventana lateral y se puede producir mediante un método de inserción de una parte recta hecha del elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica obtenido por moldeo por extrusión en un molde y sometiendo además la composición de resina de la presente invención a moldeo por compresión o moldeo por inyección en una parte de la esquina.

Además, el cuerpo moldeado compuesto puede ser una estructura laminada que incluye una capa hecha de la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y una capa hecha de al menos uno del elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y la goma vulcanizada.

(3) Aplicación de la composición de resina basada en poliolefina y el cuerpo moldeado

- 40 La composición de resina basada en poliolefina y el cuerpo moldeado de la presente invención son favorables en flexibilidad y procesabilidad del moldeo, excelente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento, y también excelente en rigidez. En consecuencia, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y el cuerpo moldeado y el cuerpo moldeado compuesto obtenidos a partir de la composición de resina basada en poliolefina se pueden usar adecuadamente como artículos moldeados, tales como un adhesivo sensible a la presión, una lámina, una película, un tubo, una manguera y una correa. Específicamente, la composición de resina basada en poliolefina de la presente invención y el cuerpo moldeado y el cuerpo moldeado compuesto obtenidos a partir de la composición de resina basada en poliolefina se pueden usar adecuadamente para materiales adhesivos sensibles a presión, tales como un adhesivo de fusión por calor, una cinta adhesiva sensible a presión y una capa adhesiva sensible a presión de la película protectora; diversos miembros absorbentes de vibración o amortiguadores, tales como goma amortiguadora, un alfombra, una lámina, un cojín, un amortiguador, una almohadilla y una goma de soporte; calzado, tal como zapatillas de deporte y sandalias de fantasía; miembros electrónicos de consumo, tales como un equipo de televisión, un equipo de sonido estéreo, un limpiador y un frigorífico; materiales de construcción, tales como un embalaje usado para sellar marcos de puertas o ventanas del edificio; componentes interiores o exteriores del automóvil, tales como un componente del parachoques, un panel de la carrocería, un burlate, una arandela, un riel del cristal, un material de piel del panel de instrumentos y un revestimiento del air-bag; miembros de agarre de tijeras, un destornillador, un cepillo de dientes y bastones de esquí; materiales de envoltorio de alimento, tales como láminas de envoltorio para alimentos; dispositivos médicos, tales como una bolsa de solución de infusión, una jeringuilla y un catéter; tapones y sellos interiores para un recipiente para almacenar alimentos, bebidas y fármacos; y etc.

Específicamente, ejemplos de una aplicación para la cual se requiere el rasgo característico de excelente resistencia a blanqueamiento de la presente invención incluyen materiales adhesivos sensibles a presión, tales como un adhesivo de fusión por calor, una cinta adhesiva sensible a presión y una capa adhesiva sensible a presión de la película protectora; miembros electrónicos de consumo, tales como un equipo de televisión, un equipo de sonido estéreo, un limpiador y un frigorífico; materiales de envoltorio de alimentos, tales como una película de envoltorio para alimentos; dispositivos médicos, tales como una bolsa de solución de infusión y un catéter; tapones para un recipiente para almacenar alimentos, bebidas y fármacos; y etc.

La presente invención se describe más adelante en la presente memoria en referencia a los Ejemplos, pero no se debería interpretar que la presente invención está limitada a estos Ejemplos. A propósito, β -farneseno (pureza: 97,6 % en peso, fabricado por Amyris, Inc) se purificó usando un tamiz molecular de 0,3 mm (3 angstroms) y se destiló bajo una atmósfera de nitrógeno para eliminar las impurezas basadas en hidrocarburo, tales como zingibereno, bisaboleno, epóxido de farneseno, isómeros de farnesol, E,E-farnesol, escualeno, ergosterol y diversos tipos de dímeros de farneseno, de los mismos y, se usó el β -farneseno purificado así en la siguiente polimerización.

1. Medición de la distribución del peso molecular y el peso molecular en el máximo del pico (Mp)

Se determinaron un peso molecular en el máximo del pico (Mp) del bloque de estireno y un peso molecular en el máximo del pico (Mp) y una distribución del peso molecular (Mw/Mn) del copolímero en bloque hidrogenado por CPG (cromatografía por permeación en gel) en términos de un peso molecular de poliestireno como sustancia patrón de referencia. El peso molecular en el máximo del pico (Mp) se determinó a partir de una posición de un máximo de pico de la distribución del peso molecular. Los dispositivos y las condiciones de medición son las siguientes:

- Dispositivo: dispositivo de CPG "GPC8020", fabricado por Tosoh Corporation
- Columna de separación: "TSKgelG4000HXL", fabricada por Tosoh Corporation
- Detector: "RI-8020", fabricado por Tosoh Corporation
- Eluyente: Tetrahidrofurano
- Caudal de eluyente: 1,0 ml/min
- Concentración de muestra: 5 mg/10 ml
- Temperatura de columna: 40 °C

2. Método de medición de la tasa de hidrogenación

En cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el copolímero en bloque (P) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) después de la hidrogenación se disolvieron respectivamente en un disolvente de cloroformo deuterado, y cada una de las soluciones resultantes se sometieron a la medición por $^1\text{H-RMN}$ a 50 °C usando "Lambda-500" fabricado por JOEL Ltd. Una tasa de hidrogenación del bloque de polímero (b) en el copolímero en bloque hidrogenado (A) se calculó a partir del pico de protones contenidos en los enlaces dobles carbono-carbono observados en el intervalo de desde 4,5 a 6,0 ppm en el espectro resultante, según la siguiente fórmula.

Tasa de hidrogenación = $\{1 - (\text{Número molar de los enlaces dobles carbono-carbono contenidos por mol del copolímero en bloque hidrogenado (A)}) / (\text{Número molar de los enlaces dobles carbono-carbono contenidos por mol del copolímero en bloque (P)})\} \times 100$ (% en mol)

3. Método de medición del caudal de fusión (MFR, del inglés "Melt Flow Rate")

La composición de resina basada en poliolefina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se midieron usando un indexador por fusión L244 (fabricado por Technol Seven Co., Ltd.) bajo condiciones a 200 °C y 98 N a partir de una boquilla que tiene una dimensión de 1 mm de diámetro x 10 mm de longitud. A propósito, a mayor valor de MFR, más excelente es la procesabilidad del moldeo.

4. Método de medición de módulo al 100 %, resistencia a la tracción en rotura y alargamiento por tracción en rotura

Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) sometiendo la composición de resina basada en poliolefina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a moldeo por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Una pieza de ensayo de mancuera tipo N° 5 conforme a JIS K6251 se troqueló a partir de esta lámina, obteniendo de este modo una pieza de ensayo. Usando esta pieza de ensayo, se midieron un módulo al 100 %, una resistencia a la tracción en rotura, y un alargamiento por tracción en rotura bajo una condición de temperatura a 23 °C y bajo una condición de velocidad de tensión a 500 mm/min usando una máquina de ensayo Instron universal ("INSTRON 5566", fabricada por Instron Japan Co., Ltd.)

conforme a JIS K6251. A menor módulo al 100 %, más excelente es la flexibilidad. Además, la mayor resistencia a la tracción es favorable y el mayor alargamiento por tracción es favorable.

5. Método de medición de la dureza

5 La pieza de ensayo obtenida en el anterior punto (4) se midió usando un indentador de un durómetro de tipo D conforme a JIS K6253-3. A propósito, a menor dureza, más excelente es la flexibilidad.

6. Método de medición del módulo de flexión

10 Se obtuvo un cuerpo moldeado (longitud: 60 mm, anchura: 10 mm, espesor: 3 mm) sometiendo la composición de resina basada en poliolefina obtenida en cada uno de los Ejemplos 2, 10 a 12 y 25 y los Ejemplos Comparativos 6 a 9 a moldeo por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Usando esta pieza de ensayo, se midió un módulo de flexión bajo una condición de temperatura a 23 °C y a una velocidad de ensayo de 2 mm/min usando una máquina de ensayo universal de Instron conforme a JIS K717. A mayor módulo de flexión, más excelente es la rigidez.

7. Método de medición de la resistencia al clima

15 Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) sometiendo la composición de resina basada en poliolefina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a moldeo por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Esta lámina se dejó reposar bajo una atmósfera a una temperatura de 200 °C durante 60 minutos. Cualquier cambio de color antes y después del reposo se observó por inspección visual y toque de dedo y se evaluó según los siguientes criterios.

20 1: No se observa cambio.

2: Se observa ligeramente amarilleamiento

3: Se observa amarilleamiento

25 4: El amarilleamiento es rotundo, y se observa un incremento de la pegajosidad de la superficie de la lámina

8. Método de medición de la resistencia a blanqueamiento (flexibilidad)

30 Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) llevando a cabo las mismas operaciones que aquellas en el anterior punto (7). Esta lámina se dejó reposar a 23 °C durante un día y, a continuación, se dobló a 180°, seguido de retorno al estado original. Se observó la porción doblada a simple vista, y el estado en ese momento se evaluó según los siguientes criterios.

1: No se observa cambio, y la flexibilidad es favorable.

2: Se observa ligeramente un fenómeno de blanqueamiento en la parte doblada.

35 3: Se observa explícitamente fenómeno de blanqueamiento

Copolímero en bloque hidrogenado (A)

Ejemplo de producción 1

40 Un recipiente de reacción a presión que se ha purgado con nitrógeno y secado se cargó con 50,0 kg de ciclohexano como disolvente y 41,3 g de sec-butilitio (solución de ciclohexano al 10,5 % en masa) (4,3 g de sec-butilitio) como un iniciador de la polimerización aniónica. Después de elevar la temperatura a 50 °C, se añadieron 1,12 kg de estireno (1), y los contenidos se sometieron a polimerización durante una hora. Posteriormente, se añadió 10,25 kg de β-farneseno, y los contenidos se sometieron a polimerización durante dos horas. Además, se añadieron 1,12 kg de estireno (2), y los contenidos se sometieron a polimerización durante una hora, obteniendo de ese modo una solución de reacción que contenía un copolímero tribloque de poliestireno-poli(β-farneseno)-poliestireno. A esta solución de reacción, se añadió paladio carbón (cantidad de paladio soportado; 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5 % en masa sobre la base del copolímero en bloque, y los contenidos se dejaron reaccionar bajo condiciones a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas. Después de dejar reposar la mezcla de reacción para enfriamiento y liberación de la presión, se separó el paladio carbón por medio de filtración, y el filtrado se concentró y además se secó en vacío, obteniendo de ese modo un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-poli(β-farneseno)-poliestireno (denominado más adelante en la presente memoria "copolímero en bloque hidrogenado (I)-1"). El copolímero en bloque hidrogenado (I)-1 se sometió a las evaluaciones anteriormente mencionadas.

A propósito, con respecto al peso molecular en el máximo del pico (Mp) del bloque de estireno en el copolímero en bloque hidrogenado (I)-1, un valor medido del peso molecular en el máximo del pico (Mp) del poliestireno obtenido

por polimerización del estireno (1) y, a continuación, muestreando en el proceso de polimerización del copolímero tribloque de poliestireno-poli(β -farneseno)-poliestireno se definió como el peso molecular en el máximo del pico (Mp) del bloque de estireno en el copolímero en bloque hidrogenado (I)-1.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplos de producción 2 a 8 y 11 a 13

Los copolímeros bloque hidrogenados (I)-2 a (I)-8 y (I')-11 a (I')-13 se produjeron en los mismos procedimientos que aquellos en el Ejemplo de Producción 1, excepto por seguir las formulaciones como se muestra en la Tabla 1, respectivamente. Los copolímeros bloque hidrogenados resultantes (I)-2 a (I)-8 y (I')-11 a (I')-13 se sometieron a las evaluaciones anteriormente mencionadas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplos de producción 9 y 10

Los copolímeros en bloque hidrogenados (I)-9 y (I')-10 se produjeron en los mismos procedimientos que aquellos en el Ejemplo de Producción 1, excepto por seguir las formulaciones como se muestra en la Tabla 1 aunque se cambia el tiempo de reacción de hidrogenación a 4 horas para el copolímero en bloque hidrogenado (I)-9 y se cambia el tiempo de reacción de hidrogenación a 2 horas para el copolímero en bloque hidrogenado (I')-10, respectivamente.

15 Los copolímeros en bloque hidrogenados resultantes (I)-9 y (I')-10 se sometieron a las evaluaciones anteriormente mencionadas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de producción 14

20 Se produjo un copolímero en bloque hidrogenado (I')-14 en los mismos procedimientos que aquellos en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por mezclar 50,0 kg de ciclohexano como disolvente con 108 g de tetrahidrofurano y seguir la formulación como se muestra en la Tabla 1. El copolímero en bloque hidrogenado resultante (I')-14 se sometió a las evaluaciones anteriormente mencionadas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo de producción														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Copolímero hidrogenado	(I)-1	(I)-2	(I)-3	(I)-4	(I)-5	(I)-6	(I)-7	(I)-8	(I)-9	(I)-10	(I)-11	(I)-12	(I)-13	(I)-14
Cantidad de uso [kg]														
Ciclohexano	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Solución de sec-BuLi ciclohexano (10,5 % en masa)	0,0413	0,0369	0,0155	0,0367	0,0212	0,8340	0,0230	0,0922	0,0369	0,0369	0,0994	0,0310	0,1390	0,1219
Estireno (1)	1,12	1,87	1,32	2,50	1,32	1,87	1,32	1,87	1,87	1,87	3,75	1,32	1,87	2,00
Estireno (2)	1,12	1,87	1,32	2,50	1,32	1,87	1,32	1,87	1,87	1,87	3,75	1,32	1,87	2,00
β -Farneseno	10,25	8,75	6,18	7,50	3,09	4,37	3,44	4,88	8,75	8,75	5,00			
Isopreno					3,09	4,37						3,44	4,88	
Butadieno								3,87				2,73	3,87	8,50
Tetrahidrofurano														0,108
(a)/(b) [relación de masa] (*1)	18/82	30/70	30/70	40/60	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	60/40	30/70	30/70	32/68
(b1)/(b) [% en masa] (*2)	100	100	100	100	50	50	56	56	100	100	100	0	0	0
Cadena principal de polímero (*3)	St-F-St	St-F-St	St-F-St	St-F-St	St-(F/lp)-St	St-(F/lp)-St	St-(F/Bd)-St	St-(F/Bd)-St	St-F-St	St-F-St	St-F-St	St-(lp/Bd)-St	St-(lp/Bd)-St	St-Bd-St

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo de producción														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Copolímero hidrogenado	(I)-1	(I)-2	(I)-3	(I)-4	(I)-5	(I)-6	(I)-7	(I)-8	(I)-9	(I)-10	(I)-11	(I)-12	(I)-13	(I)-14
Propiedades físicas														
Peso molecular en el máximo del pico (Mp) de bloque de estireno	16.600	31.000	52.000	41.500	38.000	13.700	35.000	12.400	31.000	31.000	23.000	26.000	8.200	10.000
Peso molecular en el máximo del pico (Mp) de copolímero en bloque hidrogenado	200.500	222.000	373.400	220.500	310.000	110.000	317.000	111.000	218.000	222.000	93.000	262.000	82.500	102.000
Distribución de peso molecular (Mw/Mn)	1,23	1,13	1,40	1,22	1,14	1,06	1,15	1,04	1,15	1,10	1,06	1,06	1,06	1,08
Tasa de hidrogenación (%) (*4)	93,2	91,0	90,2	90,4	98,0	98,1	98,2	98,5	74,7	45,0	98,4	97,8	97,8	97,1

(*1) (a)/(b) representa una relación de masa de la cantidad total de la unidad constitucional (a) y la cantidad total de la unidad constitucional (b).

(*2) (b1)/(b) representa un contenido de la unidad constitucional (b1) derivada de farneseno en la cantidad total del bloque de polímero (b) derivado de un dieno conjugado.

(*3) St-F-St representa un copolímero tribloque de poliestireno-poli(β-farneseno)-poliestireno.

St-(F/Ip)-St representa un copolímero tribloque de poliestireno-poli(β-farneseno/isopreno)-poliestireno.

St-(F/Bd)-St representa un copolímero tribloque de poliestireno-poli(β-farneseno/butadieno)-poliestireno.

St-(Ip/Bd)-St representa un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno.

St-Bd-St representa un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

(*4) La tasa de hidrogenación representa una tasa de hidrogenación de los enlaces dobles carbono-carbono en la unidad constitucional (b) derivada de un dieno conjugado.

Ejemplos 1 a 15 y 25 y Ejemplos Comparativos 1 a 13

5 Como copolímero en bloque hidrogenado (A), se usó cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados anteriormente mencionados (I)-1 a (I)-9 y (I')-10 a (I')-14; el copolímero en bloque hidrogenado (A) y la resina basada en poliolefina (B) como se describe más adelante se mezclaron en seco en cada una de las formulaciones como se muestra en las Tablas 2 a 4; los contenidos se amasaron por fusión usando una extrusora de doble husillo ("TEX-44XCT", fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 230 °C y una tasa de rotación de husillo de 200 rpm; y el resultante se sometió a extrusión en una forma de hilo, que, a continuación, se cortó para obtener una composición de resina basada en poliolefina. Las composiciones de resina basada en poliolefina resultantes se sometieron a las evaluaciones anteriormente mencionadas. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 4.

10 Resina basada en poliolefina (B)

- Polipropileno aleatorio: F327, MFR=7,0 g/10 min [a 230 °C y 21 N] (fabricado por Prime Polymer Co. Ltd.)
- 15 • Homopolipropileno: NOVATEC EA7A, MFR=1,4 g/10 min [a 230 °C y 21 N] (fabricado por Japan Polypropylene Corporation)
- HDPE: NOVATEC HB112R, MFR=0,04 g/10 min [a 190 °C y 21 N] (fabricado por Japan Polypropylene Corporation)
- 20 • LLDPE: ULT-ZEX 2022L, MFR=2,0 g/10 min (a 190 °C y 21 N) [fabricado por Prime Polymer Co. Ltd.]

Tabla 2

	Ejemplo										Ejemplo Comparativo				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
Composición polímero termoplástico															
(A)	40														
Copolímero hidrogenado (I)-1															
Copolímero hidrogenado (I)-2		40													
Copolímero hidrogenado (I)-3			40												
Copolímero hidrogenado (I)-4				40											
Copolímero hidrogenado (I)-5					40										
Copolímero hidrogenado (I)-6						40									
Copolímero hidrogenado (I)-7							40								
Copolímero hidrogenado (I)-8								40							
Copolímero hidrogenado (I)-9									40						
Copolímero hidrogenado (I')-10										40					
Copolímero hidrogenado (I')-11											40				
Copolímero hidrogenado (I')-12												40			
Copolímero hidrogenado (I')-13													40		
Copolímero hidrogenado (I')-14														40	
(B)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Polipropileno aleatorio (*5)															
Resultados de evaluación															
MFR [a 200 °C y 98 N] (g/10 min)	58	57	70	50	18	15	15	12	70	70	16	3,1	12	13	
Dureza [tipo D]	39	40	39	50	43	45	47	46	40	38	70	52	51	52	
Módulo al 100 % (MPa)	8,7	9,2	8,7	11	8,7	9,8	10	10	9,0	9,2	12	11	11	12	

Tabla 2 (continuación)

	Ejemplo										Ejemplo Comparativo				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
Resistencia a la tracción en rotura (MPa)	16	20	16	15	29	34	39	38	18		17	13	44	41	41
Alargamiento por tracción en rotura (%)	620	680	620	600	750	790	740	680	680		550	180	600	570	600
Resistencia al clima	1	1	1	1	1	1	1	1	2		4	1	1	1	1
Resistencia a blanqueamiento	1	1	1	1	1	1	1	1	1		3	3	3	3	3

*5: Polipropileno aleatorio: F327, MFR=7,0 g/10 min [a 230 °C y 21 N], fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

Tabla 3

	Ejemplo						Ejemplo Comparativo					
	2	10	11	25	12		1	2	6	7	8	9
Composición de polímero termoplástico												
Copolímero hidrogenado (I)-2	40	10	30	50	60				100			
Copolímero hidrogenado (I)-10							40			10		
Copolímero hidrogenado (I)-11								40				
Copolímero hidrogenado (I)-12											10	
Polipropileno aleatorio (*6)	60	90	70	50	40		60	60		90	90	100
Resultados de evaluación												
MFR [a 200 °C y 98 N] (g/10 min)	57	93	71	51	44		70	16	No flujo	98	21	70
Dureza [tipo D]	40	57	48	35	28		38	70	0	57	60	66
Módulo al 100 % (MPa)	9,2	15	10,0	7,3	4,8		9,2	12	0,4	15	16	16
Resistencia a la tracción en rotura (MPa)	20	30	21	18	15		17	13	7,5	29	34	32
Alargamiento por tracción en rotura (%)	680	800	700	670	650		550	180	700	780	730	800
Módulo de flexión (MPa)	163	480	252	111	39		-	-	2	491	458	620
Resistencia al clima	1	1	1	1	1		4	1	1	4	1	1
Resistencia a blanqueamiento	1	1	1	1	1		3	3	1	3	3	3

*6: Polipropileno aleatorio: F327, MFR=7,0 g/10 min [a 230 °C y 21 N], fabricado por Prime Polymer Co. Ltd.

Tabla 4

		Ejemplo			Ejemplo Comparativo			
		13	14	15	10	11	12	13
Composición de polímero termoplástico								
(A)	Copolímero hidrogenado (I)-8	40	40	40				
	Copolímero hidrogenado (I')-10				40			
	Copolímero hidrogenado (I')-14					40	40	40
(B)	Homopolipropileno (*7)	60			60	60		
	HPDE (*8)		60				60	
	LLPDE (*9)			60				60
Resultados de evaluación								
MFR [a 200 °C y 98 N] (g/10 min)		76	0,5	33	80	16	No flujo	1,9
	Dureza [tipo D]	58	26	30	58	57	49	40
	Módulo al 100 % (MPa)	12	6,2	5,4	11	16	-	6,3
	Resistencia a la tracción en rotura (MPa)	35	13	16	11	38	11	13
	Alargamiento por tracción en rotura (%)	450	250	650	140	530	30	450
	Resistencia al clima	1	1	1	4	1	1	1
	Resistencia a blanqueamiento	1	1	1	3	3	2	2

*7: Homopolipropileno: NOVATEC EA7A, MFR=1,4 g/10 min [a 230 °C y 21 N], fabricado por Japan Polypropylene Corporation

*8: HDPE: NOVATEC HB112R, MFR=0,04 g/10 min [a 190 °C y 21 N], fabricado por Japan Polypropylene Corporation

*9: LLDPE: ULT-ZEX 2022L, MFR=2,0 g/10 min [a 190 °C y 21 N], fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

A partir de las Tablas 2 a 4 se indica que las composiciones de resina basada en poliolefina de los Ejemplos 1 a 15 y 25 contienen el copolímero en bloque hidrogenado (A) que satisface los requerimientos constitucionales de la presente invención en una proporción prescrita y, por consiguiente, son favorables en flexibilidad y procesabilidad del moldeo y excelente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento.

Por otro lado, con respecto a la composición de resina basada en poliolefina del Ejemplo Comparativo 1, la tasa de hidrogenación del copolímero en bloque hidrogenado (A) es baja como 45,0 % y, por consiguiente, es pequeña en alargamiento por tracción, y también inferior en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento, en comparación con aquellas de los Ejemplos 1 a 9 como se muestra en la Tabla 2. Con respecto a la composición de resina basada en poliolefina del Ejemplo Comparativo 2, la relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] del copolímero hidrogenado (A) es de 60/40, un valor del cual cae fuera del alcance de la presente invención y, por consiguiente, es alto en dureza e inferior en flexibilidad, pequeño en alargamiento por tracción, y también inferior en resistencia a blanqueamiento. Con respecto a las composiciones de resina basada en poliolefina de los Ejemplos Comparativos 3 a 5, puesto que el copolímero en bloque hidrogenado (A) no tiene la unidad constitucional (b1) derivada de farneseno, son inferiores en resistencia a blanqueamiento.

Además, a partir de la Tabla 3 se indica que las composiciones de resina basadas en poliolefina de la presente invención dan lugar a los efectos de la presente invención incluso cambiando la relación de masa del copolímero en bloque hidrogenado (A) y la resina basada en poliolefina (B). Además de esto, se indica que las composiciones de resina de los Ejemplos 10 y 11 son altos en módulo de flexión y excelentes en rigidez. Además, en comparación del Ejemplo 10 con los Ejemplos Comparativos 7, 8 y 9, es resulta evidente que en el caso de contener el copolímero en bloque hidrogenado (A) que satisface los requerimientos constitucionales de la presente invención, la procesabilidad del moldeo, resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento se mejoran mientras se mantiene la misma realización con respecto a la resistencia a la tracción o alargamiento por tracción, en comparación con el caso de

contener la resina basada en poliolefina (B) sola o no contener el copolímero en bloque hidrogenado (A) que satisface los requerimientos constitucionales de la presente invención. Por otro lado, resulta evidente que el Ejemplo Comparativo 6 que no contiene la resina basada en poliolefina (B) es escaso en capacidad de flujo e inferior en procesabilidad del moldeo.

- 5 Además, a partir de la Tabla 4 se indica que las composiciones de resina basada en poliolefina de la presente invención dan lugar a los efectos de la presente invención incluso cambiando el tipo de la resina basada en poliolefina (B). En particular, en el caso de usar una resina basada en polipropileno como resina basada en poliolefina (B), se pueden mostrar más los efectos de la presente invención. Por otro lado, las composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos 10 a 13 que no contienen el copolímero en bloque hidrogenado (A) que
10 satisface los requerimientos constitucionales de la presente invención son inferiores especialmente en resistencia al clima y resistencia a blanqueamiento.

Ejemplos 16 a 24

Producción de composición de resina basada en poliolefina

- 15 Como copolímero en bloque hidrogenado (A), se usó cada uno de los copolímeros en bloque hidrogenados anteriormente mencionados (I)-1 y (I)-2; el copolímero en bloque hidrogenado (A) y la resina basada en poliolefina (B) se mezclaron en seco en cada una de las formulaciones como se muestra en la Tabla 6; los contenidos se amasaron por fusión usando una extrusora de doble husillo ("TEX-44XCT", fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 230 °C y una tasa de rotación de husillo de 200 rpm; y el resultante se sometió a extrusión en una forma de hilo, que, a continuación, se cortó para obtener una composición de resina basada en poliolefina. Las composiciones de resina basada en poliolefina resultantes se midieron con respecto a MFR y
20 dureza. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Preparación de Adherente

Adherente 1: adherente hecho de elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica

- 25 Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 2 mm) sometiendo SANTOPRENE 201-55 (fabricado por ExxonMobil Chemical Company) a moldeo por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Esta lámina se troqueló en un tamaño de 10 mm de longitud, 50 mm de anchura y 2 mm de espesor, obteniendo de ese modo el Adherente 1. Además, el adherente se midió con respecto a la dureza usando un indentador de un durómetro tipo D conforme a JIS K6253-3. Como resultado, la dureza era de 60 [tipo A].

Adherentes 2 a 4: Adherentes hechos de goma vulcanizada

- 30 Un componente de goma de cada tipo, negro carbón, un agente antienviejecimiento, ácido esteárico y blanco de zinc se amasaron en cada una de las formulaciones como se muestra en la Tabla 5 por una mezcladora Banbury a 150 °C durante 6 minutos (primera fase de amasado). Posteriormente, la mezcla amasada se sacó y se enfrió, y después, se añadió además un agente vulcanizante y un acelerador de vulcanización, seguido de amasado por una mezcladora Banbury a 50 °C durante un minuto (segunda fase de amasado), obteniendo de ese modo una mezcla.
35 La mezcla se sometió además a moldeo por compresión usando una máquina de moldeo por compresión bajo las respectivas condiciones de moldeo como se muestra en la Tabla 5, obteniendo de ese modo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 2 mm). Esta lámina se troqueló en un tamaño de 10 mm de longitud, 50 mm de anchura, y 2 mm de espesor, obteniendo de ese modo los Adherentes 2 a 4. Además, cada uno de los adherentes se midieron con respecto a la dureza usando un indentador de un durómetro de tipo D conforme a JIS K6253-3. Los resultados de la medición de la dureza se muestran en la Tabla 5.
40

Preparación del Cuerpo moldeado compuesto

- 45 Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) sometiendo cada una de las composiciones de resina basada en poliolefina anteriormente obtenidas a moldeo por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Esta lámina se troqueló en un tamaño de 10 mm de longitud, 50 mm de anchura y 1 mm de espesor, obteniendo de ese modo una lámina (cuerpo moldeado) de la composición de resina basada en poliolefina.

- 50 Cada uno de los Adherentes 1 a 4 anteriormente obtenidos (longitud: 10 mm, anchura: 50 mm, espesor: 2 mm) y un laminado obtenido por superposición de dos láminas de la lámina de la composición de resina basada en poliolefina (longitud: 10 mm, anchura: 50 mm, espesor: 1 mm) en un espesor de 2 mm se colocaron izquierda y derecha y se instalaron en un molde de compresión (longitud: 10 mm, anchura: 100 mm, espesor: 2 mm). El resultante se sometió a moldeo por compresión a 200 °C y 2 MPa durante 2 minutos, preparando de ese modo un cuerpo moldeado compuesto (longitud: 10 mm, anchura: 100 mm, espesor: 2 mm). Las dos láminas de la lámina de la composición de resina basada en poliolefina se fusionaron completamente para formar una lámina que tenía un espesor de 2 mm, y cada uno de los Adherentes 1 a 4 y la lámina de la composición de resina basada en poliolefina se adhirieron sobre las superficies laterales de la lámina (área de adhesión: 10 mm x 2 mm).
55

9. Medición de la Fuerza adhesiva

5 Con respecto a cada uno de los cuerpos moldeados compuestos anteriormente obtenidos (longitud: 10 mm, anchura: 100 mm, espesor: 2 mm), se midió una fuerza adhesiva entre la composición de resina y el adherente bajo una condición de temperatura a 23 °C y bajo una condición de velocidad de tracción a 200 mm/min usando una máquina de ensayo universal Instron ("INSTRON 5566", fabricada por Instron Japan Co., Ltd.). Los resultados se muestran en la Tabla 6. A propósito, a mayor valor, más favorables es la fuerza de adhesiva.

Tabla 5

		Adherente 2 EPDM vulcanizado	Adherente 3 SBR vulcanizada	Adherente 4 NR vulcanizada
Primera fase de amasado	Goma natural			100
	Goma de estireno butadieno		100	
	Goma de etileno propileno	100		
	Negro carbón (1)			45
	Negro carbón (2)	50	60	
	Agente antienviejecimiento (1)	1	1	1
	Agente antienviejecimiento (2)			1
	Ácido esteárico	1	2	2
	Blanco de zinc	5	3	3,5
Segunda fase de amasado	Agente vulcanizante	1,5	1,5	1,5
	Acelerador de vulcanización (1)			1,2
	Acelerador de vulcanización (2)		1	
	Acelerador de vulcanización (3)	1,5		
	Acelerador de vulcanización (4)	0,5		
Condición de vulcanización	Temperatura de vulcanización	150	160	145
	Presión de vulcanización	1	1	1
	Tiempo de vulcanización	20	20	25
Dureza [tipo A]		78	75	60

Componente de goma

10 Goma natural: "STR20" (goma natural, fabricada en Tailandia)

Goma de estireno butadieno: "JSR1502" (fabricada por JSR Corporation), contenido de estireno=23,5 % en masa (producida por el método de polimerización por emulsión)

15 Goma de etileno propileno: "EPT4045" (fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.)

Agente reforzante

Negro carbón (1): DAIBLACK I (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

Negro carbón (2): DAIBLACK H (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

20 Agente antienviejecimiento

Agente antienviejecimiento (1): NOCRAC 6C (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

ES 2 644 846 T3

Agente antienviejecimiento (2): ANTAGE RD (fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.)

Asistente de vulcanización

Ácido esteárico: LUNAC S-20 (fabricado por Kao Corporation)

5

Blanco de zinc: óxido de zinc (fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)

Agente de vulcanización

Azufre (azufre finamente dividido, malla 200, fabricado por Tsurumi Chemical Industries Co., Ltd.)

Acelerador de vulcanización

10

Acelerador de vulcanización (1): SANCELLER NS-G (fabricado por Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.)

Acelerador de vulcanización (2): NOCCELER CZ-G (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

15

Acelerador de vulcanización (3): NOCCELER TS (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

Acelerador de vulcanización (4): NOCCELER M-P (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

Tabla 6

		Ejemplo												
Composición de polímero termoplástico		16	17	18	19	20	21	22	23	24				
(A)	Copolímero hidrogenado (I)-1	75	75	75	75									
	Copolímero hidrogenado (I)-2					75	75	75	75					
(B)	Polipropileno aleatorio (*10)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	50	
Resultados de evaluación														
MFR [a 200 °C y 98 N] (g/10 min)		16	16	16	16	15	15	15	15	15	15	15	43	
Dureza [tipo A]		47	47	47	47	46	46	46	46	46	46	46	78	
Evaluación de fuerza adhesiva														
Adherente (*11)		1	2	3	4	1	2	3	4	2	3	4	2	
Fuerza adhesiva (N/cm ²)		75	61	67	66	45	38	41	40	41	40	40	83	

*10: Polipropileno aleatorio: F327, MFR=7,0 g/10 min [a 230 °C y 21 N], fabricado por Prime Polymer Co. Ltd.

*11: Adherente 1: Elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica

Adherente 2: EPDM vulcanizado

Adherente 3: SBR vulcanizado

Adherente 4: NR vulcanizado

A partir de la Tabla 6 se indica que las composiciones de resina basada en poliolefina de los Ejemplos 16 a 24 son excelentes en términos de fuerza adhesiva a diversos adherentes, particularmente el elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica. Además, las composiciones de resina basada en poliolefina de los Ejemplos 16 a 24 son inferiores en la dureza que los adherentes y, por consiguiente, se puede producir fácilmente un cuerpo moldeado compuesto con tal adherente. El artículo moldeado compuesto resultante está bien equilibrado con respecto a la flexibilidad y procesabilidad del moldeo.

Ejemplos 26 a 28

Como copolímero en bloque hidrogenado (A), se usó el copolímero en bloque hidrogenado anteriormente mencionado (I)-1; el copolímero en bloque hidrogenado (A), la resina basada en poliolefina anteriormente mencionada (B) y un lubricante descrito más adelante se mezclaron en seco en cada uno de las formulaciones como se muestra en la Tabla 7; los contenidos se amasaron por fusión usando una extrusora de doble husillo ("TEX-44XCT", fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura de cilindro de 230 °C y una tasa de rotación de husillo de 200 rpm; y el resultante se sometió a extrusión en una forma de hilo, que, a continuación, se cortó para obtener una composición de resina basada en poliolefina. Las composiciones de resina basada en poliolefina resultantes se evaluaron con respecto a la capacidad de deslizamiento y la resistencia a los arañazos mediante los métodos descritos más adelante. Los resultantes se muestran en la Tabla 7

Lubricante

Erucamida: DIAMID L200 (fabricada por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)

Oleamida: DIAMID O-200 (fabricada por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)

Aceite de silicona: KL-96-300CS (fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

10. Método de medición de la capacidad de deslizamiento

Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) sometiendo la composición de resina basada en poliolefina obtenida en cada uno de los Ejemplos para moldear por compresión a 230 °C y 10 MPa durante 3 minutos. Esta lámina se dejó reposar a 23 °C durante un día, y el estado en el momento de frotar la superficie de la lámina con los dedos se evaluó según los siguientes criterios.

1: El estado es sumamente excelente en comparación con aquel en el adherente 1 (elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica).

2: El estado es excelente en comparación con aquel en el adherente 1.

3: El estado es idéntico a aquel en el adherente 1.

4: El estado es ligeramente inferior a aquel en el adherente 1.

5: El estado es notablemente inferior a aquel en el adherente 1.

11. Método de medición de la resistencia a los arañazos

Se obtuvo una lámina (cuerpo moldeado) (longitud: 150 mm, anchura: 150 mm, espesor: 1 mm) llevando a cabo las mismas operaciones que aquellas en el punto anterior (10). Esta lámina se dejó reposar a 23 °C durante un día, y se evaluó el estado en el momento de frotar la superficie de la lámina con una uña cinco veces según los siguientes criterios.

1: El estado es extremadamente excelente en comparación con aquel en el adherente 1 (elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica).

2: El estado es excelente en comparación con aquel en el adherente 1.

3: El estado es idéntico a aquel en el adherente 1.

4: El estado es ligeramente inferior a aquel en el adherente 1.

5: El estado es notablemente inferior a aquel en el adherente 1.

Tabla 7

		Ejemplo			
		1	26	27	28
Composición de polímero termoplástico					
(A)	Copolímero hidrogenado (I)-1	40	40	40	40
(B)	Polipropileno aleatorio (*5)	60	60	60	60
Lubricante	Erucamida (*12)		0,2		
	Oleamida (*13)			0,2	
	Aceite de silicona (*14)				0,2
Resultados de evaluación					
	Capacidad de deslizamiento	3	1	1	2
	Resistencia a los arañazos	3	1	1	1

*5: Polipropileno aleatorio: F327, MFR=7,0 g/10 min [a 230 °C y 21 N], fabricado por Prime Polymer Co. Ltd.

*12: Erucamida: DIAMID L200, fabricada por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.

*13: Oleamida: DIAMID O-200, fabricada por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.

5 *14: Aceite de silicona: KL-96-300CS, fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

A partir de la Tabla 7 se indica que el cuerpo moldeado hecho de la composición de resina basada en poliolefina que contiene un lubricante de cada uno de los Ejemplos 26 a 28 es más excelente en capacidad de deslizamiento y resistencia a los arañazos que el cuerpo moldeado hecho de un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina basada en poliolefina que comprende un copolímero en bloque hidrogenado (A) y una resina basada en poliolefina (B),
 - 5 siendo el copolímero en bloque hidrogenado (A) un producto hidrogenado de un copolímero en bloque que incluye un bloque de polímero (a) compuesto de una unidad constitucional derivada de un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero (b) que contiene 1 a 100 % en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y 99 a 0 % en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto de farneseno,
 - 10 siendo una relación de masa del bloque de polímero (a) y el bloque de polímero (b) [(a)/(b)] de 1/99 a 55/45, estando el 50 % en mol o más de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) hidrogenados, y
 - 15 siendo una relación de masa de la resina basada en poliolefina (B) y el copolímero en bloque hidrogenado (A) [{resina basada en poliolefina (B)}/{copolímero en bloque hidrogenado (A)}] de 1/99 a 99/1.
2. La composición de resina basada en poliolefina según la reivindicación 1, en la que el farneseno es β -farneseno.
3. La composición de resina basada en poliolefina según la reivindicación 1 o 2, en la que una tasa de hidrogenación de los enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (b) es de 70 % en mol o más.
4. La composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que un peso molecular en el máximo del pico (Mp) del copolímero en bloque hidrogenado (A) es de 4.000 a 1.500.000.
5. La composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que una distribución de peso molecular (Mw/Mn) del copolímero en bloque hidrogenado (A) es de 1 a 4.
6. La composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto aromático de vinilo es estireno.
7. La composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el dieno conjugado distinto de farneseno se selecciona al menos del grupo que consiste en isopreno, butadieno y mirceno.
8. Un cuerpo moldeado que comprende la composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un cuerpo moldeado compuesto que comprende la composición de resina basada en poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos uno de un elastómero termoplástico basado en olefina de tipo de reticulación dinámica y una goma vulcanizada.