

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 423**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2012 PCT/JP2012/053330**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12111644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012 E 12747755 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2676981**

54 Título: **Copolímero de bloques hidrogenados y composición que lo comprende**

30 Prioridad:

14.02.2011 JP 2011028767

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

19.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOGO, YOSUKE;
SHACHI, KENJI y
MORIGUCHI, NOBUHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 423 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 de bloques hidrogenados y composición que lo comprende

La presente invención se refiere a un copolímero de bloques hidrogenados excelente tanto en resistencia a la tracción como en recuperación elástica, y con buena resistencia a la abrasión, y una composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero de bloques hidrogenados.

De los copolímeros de bloques hidrogenados, un elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado es un elastómero termoplástico excelente en resistencia a la intemperie, resistencia al calor, resistencia al impacto, flexibilidad, y recuperación elástica. Se ha usado una composición que contenía un copolímero de bloques hidrogenados en una amplia variedad de campos tales como suministros de automóviles, electrodomésticos, suministros médicos, suministros de construcción, juguetes, artículos de uso diario, y productos diversos porque la composición imparte una excelente resistencia mecánica, flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia al ozono, estabilidad al calor, y transparencia. En tales circunstancias, se ha propuesto un producto hidrogenado de un copolímero de bloques obtenido copolimerizando un monómero mixto de isopreno y butadieno con estireno con el fin de mejorar la característica de baja temperatura, resistencia al impacto, propiedad de alargamiento permanente, y resistencia mecánica del elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado (véase Bibliografía de Patentes Número 1).

Además, en base al uso de la excelente flexibilidad y recuperación elástica del elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado, se ha propuesto un método que implica mezclar el elastómero con un plastificante o con varias resinas termoplásticas antes de su uso. Por ejemplo, se han propuesto las siguientes composiciones como composición de elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado: una composición formada del 20 al 80% en peso de un copolímero de bloques de tipo elastómero, del 5 al 60% en peso de un aceite de proceso, y del 3 al 60 % en peso de una resina de vinilareno (véase Bibliografía de Patente Número 2); una composición que contiene del 52 al 60% en peso de un polímero de bloques con al menos dos bloques terminales de poliestireno y un bloque intermedio formado de un dieno polimerizado hidrogenado cuyo contenido de vinilo es del 45% en peso o menos, del 19 al 28% en peso de un aceite, y del 13 al 22% en peso de un poliestireno (véase la Bibliografía de Patente Número 3); y una composición formada del 35 al 50 partes en masa de un copolímero de bloques hidrogenados con un contenido de vinilo aromático del 35 al 45% en masa, y un peso molecular promedio en peso de 70.000 a 120.000, de 30 a 50 partes en masa de un ablandador para un caucho, y de 5 a 25 partes en masa de una resina a base de poliestireno con un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 400.000 (véase Bibliografía de Patente Número 4).

[Documento de Patente Número 1] JP H03-188114 A

[Documento de Patente Número 2] JP 2003-509565

[Documento de Patente Número 3] JP 2003-509564

[Documento de Patente Número 4] WO 2007/119390 A1

Sin embargo, el copolímero de bloques hidrogenados descrito en el Documento de Patente Número 1, y las composiciones de elastómero termoplástico descritas en los Documentos de Patentes de Números 2 a 4 han tenido espacio para mejoras adicionales porque el copolímero y las composiciones a obtener no son necesariamente satisfactorias en términos de resistencia a la tracción y de recuperación elástica.

Además, el elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado ha comenzado a usarse como un material alternativo al cloruro de vinilo blando usado en, por ejemplo, piezas de automóviles, piezas de electrodomésticos, materiales de construcción, muebles, juguetes, artículos deportivos, y artículos de uso diario, pero el elastómero ha implicado el siguiente problema. El elastómero es inferior en resistencia a la abrasión que el cloruro de vinilo blando.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados y una composición de elastómero termoplástico, cada uno de ellos es excelente tanto en resistencia a la tracción como en recuperación elástica, y tiene buena resistencia a la abrasión.

Los inventores de la presente invención han realizado amplios estudios para resolver los problemas, y como resultado, han encontrado que, en un copolímero de bloques hidrogenados obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloques con dos o más bloques poliméricos (a) que contienen cada uno una unidad estructural derivada a partir de un compuesto de vinilo aromático y uno o más bloques poliméricos (b) que contienen cada uno unidades estructurales derivadas de isopreno y 1,3-butadieno (en adelante, algunas veces denominado simplemente "butadieno"), aumentando la relación de la unidad estructural derivada del butadieno a la unidad estructural derivada de isopreno en cada bloque polimérico (b) aumenta la resistencia a la tracción, pero esto tiende a reducir la recuperación elástica, y por lo tanto los problemas no se resuelven necesariamente simplemente controlando la relación entre la unidad estructural derivada del isopreno y la unidad estructural derivada del butadieno, y que los problemas no se pueden resolver hasta que el control se realice de manera que el copolímero de bloques hidrogenados pueda tener una temperatura pico de cristalización específica.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes puntos (1) a (7).

5 (1) Un copolímero de bloques hidrogenados, que se obtiene hidrogenando un copolímero de bloques con dos o más bloques poliméricos (a) que contienen cada uno una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y uno o más bloques poliméricos (b) que contienen cada uno unidades estructurales derivadas de isopreno y 1,3-butadieno, en donde el peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 70.000 a 115.000, en donde el peso molecular promedio en peso es un valor en términos de poliestireno estándar determinado por medición de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), y en donde el copolímero de bloques hidrogenados (A) tiene una temperatura pico de cristalización (Tc) definida como se describe a continuación de -3 a 15°C:

10 (temperatura pico de cristalización (Tc))

15 una temperatura pico máxima de un pico exotérmico observado cuando se aumenta la temperatura de una muestra de 30°C a 150°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min, y luego se enfría la muestra a -100°C a una velocidad de disminución de temperatura de 10°C/min, la temperatura pico máxima que se mide con un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), se define como la temperatura de pico de cristalización (Tc).

(2) El copolímero de bloques hidrogenados (A) según el punto (1) mencionado anteriormente, en el que una relación en masa (isopreno/1,3-butadieno) de la unidad estructural derivada de isopreno a la unidad estructural derivada de 1,3-butadieno es de 49,9/50,1 a 40,1/59,9.

20 (3) El copolímero de bloques hidrogenados según el punto (1) o (2) mencionado anteriormente, en el que el contenido de los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) es del 20 al 34% en masa.

(4) Una composición de elastómero termoplástico, que comprende: el copolímero de bloques hidrogenados (A) según uno cualquiera de los puntos (1) a (3) mencionados anteriormente; y una resina termoplástica (B).

(5) La composición de elastómero termoplástico, según el punto (4) mencionado anteriormente, que además comprende un ablandador para un caucho (C).

25 (6) La composición de elastómero termoplástico según el punto (5) mencionado anteriormente, en la que en 100 partes en masa del total del copolímero de bloques hidrogenados (A), la resina termoplástica (B), y el ablandador para un caucho (C), el contenido del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 50 a 80 partes en masa, el contenido de la resina termoplástica (B) es de 5 a 30 partes en masa, y el contenido del ablandador para un caucho (C) es de 10 a 45 partes en masa.

30 (7) La composición de elastómero termoplástico según el punto (5) o (6) mencionada anteriormente, en el que la resina termoplástica (B) comprende una resina a base de poliestireno (B').

Según una realización de la presente invención, es posible proporcionar el copolímero de bloques hidrogenados y la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero de bloques hidrogenados, cada uno de los cuales es excelente en resistencia a la tracción y recuperación elástica, y tiene buena resistencia a la abrasión.

35 Copolímero de bloques hidrogenados (A)

40 Un copolímero de bloques hidrogenados (A) de la presente invención es un copolímero de bloques hidrogenados, que se obtiene hidrogenando un copolímero de bloques con dos o más bloques poliméricos (a) que contienen cada uno una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y uno o más bloques poliméricos (b) que contienen cada uno unidades estructurales derivadas de isopreno y 1,3-butadieno (en adelante denominado simplemente butadieno), en el que el copolímero de bloques hidrogenados tiene una temperatura pico de cristalización (Tc) definida como se describe a continuación de -3 a 15°C:

(temperatura pico de cristalización (Tc))

45 una temperatura pico máxima de un pico exotérmico observado cuando se aumenta la temperatura de una muestra de 30°C a 150°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min, y luego se enfría la muestra a -100°C a una velocidad de disminución de temperatura de 10°C/min, la temperatura de pico máxima que se mide con un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), se define como la temperatura pico de cristalización (Tc).

50 La temperatura pico de cristalización en el copolímero de bloques hidrogenados (A) debe ser de -3 a 15°C como se describe anteriormente desde los puntos de vista de lograr compatibilidad entre una resistencia a la tracción y recuperación elástica, y obtener buena resistencia a la abrasión, y es preferiblemente de 0 a 14°C, más preferiblemente de 0 a 13°C, aún más preferiblemente de 2 a 13°C, particularmente preferiblemente de 5 a 13°C, lo más preferiblemente de 5 a 11°C. Cuando la temperatura pico de cristalización es menor de -3°C, el copolímero de bloques hidrogenados y una composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero son cada uno

pobres en resistencia a la tracción. Cuando la temperatura excede de 15°C, el copolímero de bloques hidrogenados y la composición de elastómero termoplástico son cada uno pobres en recuperación elástica.

Los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) contienen cada uno preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, todavía aún más preferiblemente 95% en masa o más, particularmente preferiblemente sustancialmente 100% en masa de la unidad estructural derivada del compuesto de vinilo aromático. La frase "derivada del compuesto de vinilo aromático" como se usa en el presente documento significa que la unidad estructural es una unidad estructural formada como resultado de la polimerización por adición del compuesto de vinilo aromático. De aquí en adelante, el término "derivado" se usa con el mismo significado.

5 Ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexiestireno, 4-dodecilstireno, 2-etil-4-bencilsiestireno, 4-(fenilbutilo) estireno, viniltolueno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno. De ellos, se prefieren estireno y α -metilestireno, y el estireno es más preferido. Cada uno de los bloques poliméricos (a) puede estar constituido sólo por un tipo de dichos compuestos aromáticos de vinilo, o puede estar constituido por dos o más tipos de los mismos.

15 Además, una unidad estructural excepto la unidad estructural derivada del compuesto de vinilo aromático en cada uno de los bloques poliméricos (a) es, por ejemplo, una unidad estructural derivada de cualquier otro monómero polimerizable tal como una unidad estructural derivada de un dieno conjugado como isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, o 1,3-hexadieno.

20 El bloque polimérico (b) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) contiene preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, todavía aún más preferiblemente 95% en masa o más, particularmente preferiblemente sustancialmente 100% en masa de las unidades estructurales derivadas de isopreno y butadieno. La forma de polimerización del bloque polimérico (b) no está particularmente limitada, y se permite cada una de polimerización aleatoria y polimerización de bloques.

25 Además, la relación en masa (isopreno/butadieno) de la unidad estructural derivada de isopreno a la unidad estructural derivada de butadieno en el bloque polimérico (b) es preferiblemente de 49,9/50,1 a 40,1/59,9, más preferiblemente de 49/51 a 41/59, aún más preferiblemente de 48/52 a 42/58 desde los puntos de vista de facilitar el logro de la compatibilidad entre la resistencia a la tracción y la recuperación elástica, y de obtener buena resistencia a la abrasión. Como se describe en los Ejemplos, la relación en masa es un valor determinado usando el copolímero de bloques antes de la hidrogenación a partir del espectro de RMN- H^1 . Se debería notar que, siempre que la temperatura pico de cristalización caiga dentro del intervalo específico, la compatibilidad entre la resistencia a la tracción y la recuperación elástica se puede conseguir independientemente de la relación en masa. Por otro lado, siempre que la temperatura pico de cristalización se desvíe del intervalo específico, no se puede lograr la compatibilidad entre la resistencia a la tracción y la recuperación elástica incluso cuando la relación en masa se encuentre dentro del intervalo.

35 Además, la forma de enlace del isopreno y del butadieno en el bloque polimérico (b), es decir, la denominada microestructura, no está particularmente limitada. Por ejemplo, en el caso del isopreno, se puede adoptar una cualquiera de las formas de enlace, es decir, un enlace-1,2 (enlace de vinilo), un enlace-3,4 (enlace de vinilo), y un enlace-1,4, y en el caso del butadieno, se puede adoptar una cualquiera de las formas de enlace, es decir, el enlace-1,2 (enlace de vinilo) y el enlace-1,4. Puede estar presente un sólo tipo de esas formas de enlace, o pueden estar presentes dos o más tipos de los mismos. Además, cada una de esas formas de enlace puede estar presente en cualquier relación, pero desde el punto de vista de la resistencia a la tracción, la cantidad de los enlaces-1,4 formados de las unidades estructurales de isopreno y butadieno es preferiblemente del 60% o más, más preferiblemente del 80% o más, aún más preferiblemente del 85% o más, particularmente preferiblemente del 90% o más (más específicamente del 90 al 95%).

45 Se debería notar que la cantidad de los enlaces-1,4 en esta descripción es un valor determinado según un método descrito en los Ejemplos usando el copolímero de bloques antes de la hidrogenación a partir del espectro de RMN- H^1 .

50 Además, ejemplos de la unidad estructural excepto las unidades estructurales derivadas de isopreno y butadieno en el bloque polimérico (b) incluyen unidades estructurales derivadas de otros monómeros polimerizables, tales como unidades estructurales derivadas de dienos conjugados tales como 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno, y unidades estructurales derivadas de compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexiestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil) estireno, viniltolueno, 1-vinilnaftaleno, y 2-vinilnaftaleno.

55 En el bloque polimérico (b) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) de la presente invención, preferiblemente el 50% o más, más preferiblemente el 80% o más, aún más preferiblemente el 90% o más, todavía aún más preferiblemente el 95% o más, particularmente preferiblemente del 96 al 100% de los enlaces doble carbono-carbono derivados del isopreno y butadieno se hidrogenan desde los puntos de vista de resistencia al calor, resistencia a la intemperie, y resistencia a la tracción.

Se debería notar que la relación de hidrogenación es un valor determinado a partir de valores medidos obtenidos midiendo los contenidos de los enlaces doble carbono-carbono derivados de isopreno y butadieno en el bloque polimérico (b) antes y después de la hidrogenación con el espectro de RMN-H¹.

5 La hidrogenación de los enlaces doble carbono-carbono hace que el bloque polimérico (b) tenga cristalinidad. La temperatura pico de cristalización del copolímero de bloques hidrogenados (A) se pueda fijar dentro del intervalo específico ajustando exhaustivamente, por ejemplo, el contenido de butadieno en el bloque polimérico (b), la aleatoriedad de una cadena de isopreno-butadieno, la microestructura, y la relación de hidrogenación.

10 En general, la cristalinidad se observa cuando se unen linealmente alrededor de doce grupos metileno. En otras palabras, la cristalinidad se observa cuando está presente una cadena completamente hidrogenada en la que tres moléculas de butadieno están unidas por enlaces-1,4. Por el contrario, cuando un poliisopreno unido con enlaces-1,4 está completamente hidrogenado, el poliisopreno es de una estructura de copolímero alternante de etileno-propileno y, de ese modo, no tiene cristalinidad. En vista de lo anterior, aumentar el contenido de butadieno, aumentar una cadena de butadieno, aumentar la cantidad de enlaces-1,4, y aumentar la relación de hidrogenación son cada uno eficaces para elevar la temperatura pico de cristalización, y aumentar el contenido de isopreno, aumentar la aleatoriedad de la cadena de isopreno-butadieno, reducir la cantidad de enlaces-1,4, y reducir la relación de hidrogenación, son cada uno eficaces para reducir la temperatura pico de cristalización.

15 Además, la temperatura pico de cristalización del copolímero de bloques hidrogenados (A) se ve afectada por una temperatura en el momento de una reacción de polimerización en el bloque polimérico (b), y por la velocidad a la que se suministra el isopreno o el butadieno. Por consiguiente, esos valores se deben ajustar apropiadamente para obtener una temperatura pico de cristalización deseada. En otras palabras, la temperatura pico de cristalización del copolímero de bloques hidrogenados (A) se puede controlar hasta el valor específico controlando la temperatura en el momento de la reacción de polimerización, la relación en masa entre isopreno y butadieno, y las velocidades a las que se suministran el isopreno y el butadieno.

20 El contenido de los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) es preferiblemente del 10 al 34% en masa, más preferiblemente del 12 al 34% en masa, aún más preferiblemente del 15 al 34% en masa, todavía aún más preferiblemente más del 20 al 34% en masa, particularmente preferiblemente del 25 al 34% en masa, lo más preferiblemente del 25 al 33% en masa. Cuando el contenido de los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) es del 10% en masa o más, el copolímero de bloques hidrogenados y la composición de elastómero termoplástico son cada uno excelentes en resistencia a la tracción. Por otro lado, cuando el contenido es del 34% en masa o menos, el copolímero y la composición son cada uno excelentes en recuperación elástica.

25 Se debería notar que el contenido de los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) se determina a partir del espectro de RMN-H¹ después de la hidrogenación.

30 El modo de enlace de los bloques poliméricos (a) y del bloque polimérico (b) en el copolímero de bloques hidrogenados (A) puede ser uno cualquiera de un modo lineal, un modo ramificado, un modo radial, y una combinación arbitraria de los mismos.

35 Por ejemplo, cuando el bloque polimérico (a) está representado por "A" y el bloque polimérico (b) está representado por "B", se dan un copolímero tribloque representado por "A-B-A", un copolímero tetrabloque representado por "A-B-A-B", un copolímero pentabloque representado por "A-B-A-B-A" o "B-A-B-A-B", y un copolímero del tipo (A-B)_nX (donde X representa un residuo de un agente de acoplamiento, y n representa un número entero de 2 o más), y similares. De ellos, se prefiere un copolímero tribloque representado por "A-B-A" o un copolímero tetrabloque representado por "A-B-A-B" como el copolímero de bloques hidrogenados (A) en términos de facilidad de producción, y se usa más preferible un copolímero tribloque representado por "A-B-A".

40 El peso molecular promedio en peso (M_w) del copolímero de bloques hidrogenados (A) es preferiblemente de 70.000 a 115.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 70.000 o más, el copolímero de bloques hidrogenados (A) y la composición de elastómero termoplástico son cada uno excelentes en resistencia a la tracción. Cuando el peso molecular promedio en peso es 115.000 o menos, el copolímero de bloques hidrogenados (A) y la composición de elastómero termoplástico tienen cada uno una buena capacidad de moldeo.

45 La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del copolímero de bloques hidrogenados (A) es preferiblemente 1,5 o menos, más preferiblemente de 1,01 a 1,5, aún más preferiblemente de 1,01 a 1,3, todavía aún más preferiblemente de 1,01 a 1,2, particularmente preferiblemente de 1,01 a 1,1, lo más preferiblemente de 1,01 a 1,05.

50 Se debería notar que el peso molecular promedio en peso y la distribución de pesos moleculares son valores en términos de poliestireno estándar determinados por medición de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés).

55 Además, la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero de bloques hidrogenados (A) es preferiblemente de -60 a -30°C, más preferiblemente de -60 a -40°C, aún más preferiblemente de -55 a -45°C. Además, la cantidad de

calor de fusión del cristal del copolímero de bloques hidrogenados (A) es preferiblemente de 15 a 30 mJ/mg, más preferiblemente de 15 a 25 mJ/mg, aún más preferiblemente de 17 a 25 mJ/mg. La temperatura de transición vítrea (T_g) y la cantidad de calor de fusión del cristal son valores medidos según los métodos descritos en los Ejemplos con el calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés).

- 5 Además, la resistencia a la tracción del copolímero de bloques hidrogenados (A) medida según un método descrito en los Ejemplos es de aproximadamente 40 a 45 MPa, y su recuperación elástica medida según un método descrito en los Ejemplos es de aproximadamente 0,3 a 0,5.

10 Se debería notar que el copolímero de bloques hidrogenados (A) puede tener uno o dos o más tipos de grupos funcionales tales como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino, y un grupo epoxi en su cadena molecular y/o un terminal molecular de la misma siempre que no se deteriore notablemente el efecto de la presente invención.

(Método de producción del copolímero de bloques hidrogenados (A))

15 El copolímero de bloques hidrogenados (A) se puede producir, por ejemplo, mediante un método de polimerización aniónica. Específicamente, el copolímero se puede producir: realizando una reacción de polimerización según, por ejemplo, (1) un método que implica polimerizar secuencialmente el compuesto de vinilo aromático, e isopreno y butadieno con un compuesto de alquil-litio como iniciador, (2) un método que implica polimerizar secuencialmente el compuesto de vinilo aromático, e isopreno y butadieno con el compuesto de alquil-litio como iniciador, y luego añadir un agente de acoplamiento para acoplar el producto resultante, o (3) un método que implica polimerizar secuencialmente isopreno y butadieno, y luego el compuesto de vinilo aromático con un compuesto de dilitio como iniciador; y luego realizar una reacción de hidrogenación.

20 Se debería notar que el isopreno y el butadieno se pueden suministrar por separado a un reactor al mismo tiempo para convertirse en una mezcla en el reactor, el isopreno y el butadieno se pueden suministrar al reactor en un estado de mezcla previa, o se pueden adoptar tanto el primer método como el último método.

Ejemplos del compuesto de alquil-litio incluyen metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio y pentil-litio.

25 Ejemplos del agente de acoplamiento incluyen: divinilbenceno; compuestos epoxidicos polivalentes tales como un 1,2-polibutadieno epoxidado, aceite de soja epoxidada, y 1,3-bis(N,N-glicidilaminometil) ciclohexano; compuestos de halógeno tales como dimetildiclorosilano, dimetildibromosilano, triclorosilano, metiltriclorosilano, tetraclorosilano, y tetracloroestaño; compuestos éster tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo, oxalato de dietilo, malonato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, isoftalato de dimetilo, y tereftalato de dimetilo; compuestos de éster de ácido carbónico tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y difenil carbonato; y compuestos de alcoxisilano tales como dimetildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, bis(trimetoxisilil) hexano, y bis(trietoxisilil) etano.

30 Además, ejemplos del compuesto de dilitio incluyen naftalendilitio y dilitiohexilbenceno.

35 La reacción de polimerización se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado siempre que el disolvente sea inerte para el iniciador y no afecte negativamente a la reacción. Ejemplos de los mismos incluyen: hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, y decano; e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno, y xileno. Además, la reacción de polimerización se realiza preferiblemente de 0 a 100°C (más preferiblemente de 30 a 90°C, aún más preferiblemente de 40 a 80°C, particularmente preferiblemente de 50 a 80°C) durante preferiblemente de 0,5 a 50 horas en casos ordinarios desde el punto de vista de controlar la microestructura.

40 Además, en la reacción de polimerización, se puede usar una base de Lewis como co-catalizador. Ejemplos de la base de Lewis incluyen: éteres tales como dimetil-éter, dietil-éter y tetrahidrofurano; éteres de glicol tales como dimetiléter de etilenglicol y dimetiléter de dietilenglicol; y aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, y N-metilmorfolina. Un tipo de esas bases de Lewis se puede usar sola, o se pueden usar en combinación dos o más tipos de las mismas.

45 La reacción de hidrogenación se puede realizar posteriormente a la reacción de polimerización o el copolímero de bloques se puede aislar temporalmente después de la reacción de polimerización antes de realizar la reacción de hidrogenación.

50 Cuando el copolímero de bloques se aísla temporalmente después de la reacción de polimerización, el copolímero de bloques se puede aislar realizando la polimerización según el método descrito anteriormente y vertiendo luego el líquido de la reacción de polimerización resultante en un disolvente pobre para el copolímero de bloques tal como metanol para coagular el copolímero de bloques, o vertiendo el líquido de la reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor para eliminar el disolvente por azeotropía (extracción con vapor), y luego secando el residuo.

55

La reacción de hidrogenación del copolímero de bloques se puede realizar sometiendo el copolímero de bloques a una reacción en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como: níquel Raney; un catalizador heterogéneo obtenido haciendo que un soporte tal como carbono, alúmina, o tierra de diatomeas soporte un metal tal como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), o níquel (Ni); un catalizador de tipo Ziegler formado por una combinación de un compuesto de metal de transición (por ejemplo, octilato de níquel, naftenato de níquel, acetilacetato de níquel, octilato de cobalto, naftenato de cobalto, o acetilacetato de cobalto) y un compuesto orgánico de aluminio tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio, un compuesto orgánico de litio, o similar; o un catalizador a base de metaloceno formado por una combinación de un compuesto de bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición tal como titanio, circonio, o hafnio y un compuesto orgánico de metal que incluye litio, sodio, potasio, aluminio, zinc, magnesio, o similares, generalmente preferiblemente en las condiciones de una temperatura de reacción de 20 a 200°C y una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa durante 0,1 a 100 horas.

Cuando se realizan de forma continua la reacción de polimerización y la reacción de hidrogenación, el aislamiento del copolímero de bloques hidrogenados (A) se puede realizar vertiendo el líquido de la reacción de hidrogenación en un disolvente pobre para el copolímero de bloques hidrogenados (A) tal como metanol para coagular el copolímero de bloques hidrogenados (A), o vertiendo el líquido de la reacción de hidrogenación en agua caliente junto con vapor para eliminar el disolvente por azeotropía (extracción con vapor), y luego secando el residuo.

Según la presente invención, se puede obtener un copolímero de bloques hidrogenados con una resistencia a la tracción medida según el método descrito en los Ejemplos de aproximadamente 38 a 44 MPa. Además, se puede obtener un copolímero de bloques hidrogenados con una recuperación elástica [$f(\text{retroceso } 100\%)/f(\text{avance } 100\%)$] determinada según el método descrito en los Ejemplos de aproximadamente 0,33 a 0,55. Además, el copolímero de bloques hidrogenados de la presente invención tiene una resistencia a la abrasión medida según un método descrito en los Ejemplos de aproximadamente 140 a 147 mm³, en otras palabras, la resistencia a la abrasión es buena.

La presente invención proporciona una composición de elastómero termoplástico que contiene, por ejemplo, el copolímero de bloques hidrogenados (A), una resina termoplástica (B), y según se requiera, también un ablandador para un caucho (C). En la composición de elastómero termoplástico, se puede usar sólo un tipo de los copolímeros de bloques hidrogenados (A), o se pueden usar en combinación dos o más tipos del mismo.

(Resina termoplástica (B))

Ejemplos de la resina termoplástica (B) a incorporar en la composición de elastómero termoplástico de la presente invención incluyen una resina a base de poliestireno (B'), una resina a base de polietileno, una resina a base de polipropileno, una resina acrílica, una resina a base de éter de polifenileno, una resina a base de policarbonato, una resina a base de acetato de polivinilo, una resina a base de poliéster, una resina a base de poliamida, y una resina a base de policloruro de vinilo.

Ejemplos de la resina a base de poliestireno (B') pueden incluir un poliestireno (poliestireno de uso general (GPPS, por sus siglas en inglés), un poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés)), un poli-*o*-metilestireno, un poli-*p*-metilestireno, un polidimetilestireno, un poli-*m*-etilestireno, un policloroestireno, un poliisopropilestireno, un poli-*t*-butilestireno, un poli- α -metilestireno, un polietilviniltolueno, un copolímero de estireno-maleimida, un copolímero de estireno-N-fenilmaleimida, un copolímero de estireno-N-fenilmaleimida-metacrilato de metilo, un copolímero de estireno-N-fenilmaleimida-acrilato de butilo, poliestireno de alto impacto reforzado con caucho, un copolímero de acrilonitrilo-estireno (resina AS, por sus siglas en inglés), un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS, por sus siglas en inglés), un copolímero de estireno reforzado con caucho y acrilonitrilo-etileno-propileno (resina AES, por sus siglas en inglés), un copolímero de estireno reforzado con caucho y acrilonitrilo-éster de ácido poliacrílico (resina AAS, por sus siglas en inglés), un copolímero de metacrilato de metilo-estireno (resina MS, por sus siglas en inglés), y un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (resina MBS, por sus siglas en inglés).

Ejemplos de la resina a base de polietileno pueden incluir: homopolímeros de etileno tales como un polietileno de alta densidad y un polietileno de baja densidad; y copolímeros de etileno tales como 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, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-éster de acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico, y un copolímero de etileno-éster de ácido metacrílico, o resinas obtenidas modificando estos copolímeros con anhídrido maleico o similares.

Ejemplos de la resina a base de polipropileno pueden incluir un homopolipropileno, un polipropileno aleatorio, y un polipropileno de bloques. Ejemplos de la resina a base de poliéster incluyen un tereftalato de polietileno, un tereftalato de polibutileno, un ácido poliláctico, y una policaprolactona. Ejemplos de la resina a base de poliamida incluyen una poliamida 6, una poliamida 6/6, una poliamida 6/10, una poliamida 11, una poliamida 12, una poliamida 6/12, una polihexametilendiamina tereftalamida, una polihexametilendiamina isoftalamida, y una poliamida que contiene un grupo xileno.

Se puede usar sólo un tipo de las resinas termoplásticas (B), o se pueden usar en combinación dos o más tipos de las mismas. De ellas, se usa adecuadamente una resina a base de poliestireno (B').

- 5 El peso molecular promedio en peso de la resina a base de poliestireno (B') a usar adecuadamente como resina termoplástica (B) está dentro del intervalo de 100.000 a 400.000, preferiblemente está dentro del intervalo de 120.000 a 350.000, y más preferiblemente está dentro del intervalo de 150.000 a 300.000. Cuando el peso molecular promedio en peso de la resina a base de poliestireno (B') es inferior a 100.000, se reduce la propiedad de relajación de la tensión de la composición de elastómero termoplástico a obtener. Cuando el peso molecular promedio en peso excede de 400.000, se puede reducir la capacidad de moldeo de la composición de elastómero termoplástico.

(Ablandador para un caucho (C))

- 10 Ejemplos del ablandador para un caucho (C) a incorporar en la composición de elastómero termoplástico de la presente invención según se requiera incluyen: aceites minerales tales como aceite de proceso a base de parafina y aceite de proceso a base de nafteno; aceites vegetales tales como aceite de cacahuete y colofonia; ésteres de ácido fosfórico; polietilenglicol de bajo peso molecular; parafina líquida; y aceites sintéticos tales como polietileno de bajo peso molecular, un co-oligómero de etileno- α -olefina, polibuteno líquido, poliisopreno líquido o un producto hidrogenado del mismo, y polibutadieno líquido o un producto hidrogenado del mismo. De estos, se usa
15 adecuadamente aceite a base de parafina tal como aceite de proceso a base de parafina o parafina líquida. Como el aceite a base de parafina, se prefiere un aceite a base de parafina con una viscosidad cinética a 40°C de 20 a 1.500 mm²/s, es más preferido un aceite a base de parafina con una viscosidad dinámica de 50 a 1.000 mm²/s, y aún más preferido un aceite a base de parafina con una viscosidad cinética de 70 a 500 mm²/s. Se puede usar sólo un tipo de
20 esos aceites, o se pueden usar en combinación dos o más tipos de los mismos.

- La composición de elastómero termoplástico de la presente invención es preferiblemente tal que en 100 partes en masa del total del copolímero de bloques hidrogenados (A), de la resina termoplástica (B), y del ablandador para un caucho (C), el contenido del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 50 a 80 partes en masa, el contenido de
25 la resina termoplástica (B) es de 5 a 30 partes en masa, y el contenido del ablandador para un caucho (C) es de 10 a 45 partes en masa desde el siguiente punto de vista: su resistencia a la tracción y recuperación elástica se pueden mejorar de forma equilibrada. Es más preferido que en 100 partes en masa del total del copolímero de bloques hidrogenados (A), de la resina termoplástica (B), y del ablandador para un caucho (C), el contenido del copolímero de bloques hidrogenados (A) sea de 55 a 75 partes en masa, el contenido de la resina termoplástica (B) sea de 5 a 20 partes en masa, y el contenido del ablandador para un caucho (C) sea de 15 a 40 partes en masa.

- 30 Cuando el contenido del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 50 partes en masa o más, la composición del elastómero termoplástico a obtener es excelente en resistencia a la tracción. Por otro lado, cuando el contenido es de 80 partes en masa o menos, la capacidad de moldeo de la composición de elastómero termoplástico a obtener se obtiene se vuelve buena.

- Además, cuando el contenido de la resina termoplástica (B) es de 5 partes en masa o más, la composición de
35 elastómero termoplástico a obtener es excelente en resistencia a la tracción. Por otro lado, cuando el contenido es de 30 partes en masa o menos, la capacidad de moldeo de la composición de elastómero termoplástico se vuelve buena.

- Además, cuando el contenido del ablandador para un caucho (C) es de 10 partes en masa o más, la capacidad de
40 moldeo de la composición de elastómero termoplástico a obtener se vuelve buena. Por otro lado, cuando el contenido es de 45 partes en masa o menos, la composición de elastómero termoplástico a obtener es excelente en resistencia a la tracción.

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención se puede mezclar con cualquier otro componente además de los componentes mencionados anteriormente dependiendo de los propósitos, siempre que no se vea notablemente alterado el efecto de la presente invención.

- 45 Ejemplos del otro componente pueden incluir: diversos aditivos tales como un material de relleno, un antioxidante, un estabilizador térmico, un estabilizador de luz, un absorbente de UV, un neutralizador, un lubricante, un agente anti-empañado, un agente anti-bloqueante, un colorante, un retardante de llama, un agente antiestático, un agente de reticulación, un agente que imparte conductividad, un agente antimicrobiano y un agente a prueba de moho; una resina termoplástica excepto los componentes mencionados anteriormente; y un elastómero excepto los
50 componentes esenciales. Además, se puede usar sólo un tipo seleccionado arbitrariamente de esos componentes, o se pueden usar en combinación dos o más tipos de los mismos.

- La composición de elastómero termoplástico de la presente invención se puede producir mezclando el copolímero de bloques hidrogenados (A), la resina termoplástica (B) y, según se requiera, el ablandador para un caucho (C), y el otro componente para la mezcla según sea necesario. Se puede adoptar un método convencional como método de
55 mezcla. Por ejemplo, se recomienda mezclar los componentes de forma homogénea usando un dispositivo de mezcla tal como un mezclador de alta velocidad, un mezclador de cinta o un mezclador en forma de V, y luego fundir y amasar la mezcla con un dispositivo de amasado tal como un rodillo mezclador, una amasadora, una mezcladora

Banbury, una mezcladora Brabender o una extrusora de tornillo simple o doble. En general, el amasado se realiza de 120 a 280°C.

5 La resistencia a la tracción de la composición de elastómero termoplástico así obtenida, medida según el método descrito en los Ejemplos, es de aproximadamente 21,5 a 32 MPa, y su recuperación elástica $[f(\text{retroceso } 100\%)/f(\text{100\% avance})]$ medida según el método descrito en los Ejemplos es de aproximadamente 0,7 a 0,85.

Se pueden producir diversos artículos moldeados sometiendo la composición de elastómero termoplástico resultante a un moldeo general según diversas formas.

10 Por ejemplo, cuando la composición de elastómero termoplástico resultante se moldea en una película tal como una película elástica, la película puede ser una película monocapa usando la composición de elastómero termoplástico de la presente invención sola, o puede ser una película multicapa obtenida por extrusión de la composición junto con una resina termoplástica tal como un polietileno. Tecnologías de moldeo conocidas, tales como el moldeo de película por boquilla en T que implica el uso de una boquilla de monocapa o laminada, el moldeo de laminados por extrusión, y el moldeo por coextrusión se pueden aplicar cada uno como un método para producir la película monocapa o la película laminada. El espesor de la película preferiblemente está dentro del intervalo de 15 a 200 μm en los casos ordinarios.

Ejemplos

20 De aquí en adelante, la presente invención se describe en detalle por medio de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a estos Ejemplos. Se debería notar que, en cada uno de los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se evaluaron las propiedades físicas de un copolímero de bloques hidrogenados y de una composición de elastómero termoplástico mediante los siguientes métodos.

(1) Métodos de medición de la temperatura pico de cristalización, la temperatura de transición vítrea, y la cantidad de calor de fusión del cristal

25 Se determinó una temperatura pico de cristalización a partir de un pico exotérmico observado en un proceso de disminución de temperatura como el siguiente segundo paso con un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), y se determinaron una temperatura de transición vítrea y una cantidad de calor de fusión de cristal a partir de un pico endotérmico observado en un proceso de aumento de temperatura como el siguiente tercer paso con el DSC (por sus siglas en inglés).

Aparato: DSC6200 (fabricado por Seiko Instruments Inc.)

Velocidad de aumento de la temperatura: 10°C/min

30 Velocidad de disminución de la temperatura: 10°C/min

Caudal de nitrógeno: 40 ml/min

Perfil de temperatura:

1°: 30°C → 150°C (mantenida durante 5 minutos)

2°: 150°C → -100°C (mantenida durante 5 minutos)

35 3°: -100°C → 150°C.

(2) Métodos de medición de la relación de hidrogenación, contenido de estireno, cantidad de enlaces-1,4, y relación en masa de la unidad estructural derivada de isopreno a la unidad estructural derivada de butadieno

40 Cada uno de los valores se determinó a partir del espectro de RMN- ^1H . Se debería notar que la relación en masa de una unidad estructural derivada de isopreno a una unidad estructural derivada de butadieno se midió con un copolímero de bloques antes de la hidrogenación.

Aparato: JNM-Lambda 500 (fabricado por JEOL Ltd.)

Disolvente: cloroformo deuterado

Temperatura de la medición: 50°C

45 (3) Método de medición del peso molecular promedio en peso (M_w) y de la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n)

Se determinaron un peso molecular promedio en peso (M_w) y una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en términos de poliestireno estándar por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés).

Aparato: GPC-8020 (fabricado por TOSOH CORPORATION)

Disolvente: tetrahidrofurano

Temperatura de la medición: 40°C.

Caudal: 1 ml/min

- 5 Volumen de inyección: 150 µl, concentración: 5 mg/10 cc (copolímero de bloques hidrogenados/THF)

(4) Método de medición de la resistencia a la tracción

10 Cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados y de las composiciones de elastómero termoplástico obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sometió a moldeo por presión a 230°C para proporcionar una lámina con un espesor de aproximadamente 0,6 mm. A partir de la lámina resultante se produjo una pieza de prueba en forma de haltera (perfil de haltera n.º. 3) especificada en la norma JIS K6251, y luego se midió su resistencia a la tracción con un medidor de tracción "Modelo 5566" fabricado por Instron a una temperatura de medición de 23°C, y a una velocidad de tensión de 500 mm/min.

(5) Método de medición de la recuperación elástica

15 Cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados y de las composiciones de elastómero termoplástico obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sometió a moldeo por presión a 230°C para proporcionar una lámina con un espesor de aproximadamente 0,6 mm. A partir de la lámina resultante se troqueló una pieza de prueba en forma de tira con un ancho de 25 mm y una longitud de 150 mm, y se definió como una pieza de prueba. Con referencia a la "prueba de histéresis de dos ciclos" descrita en los párrafos [0125] y [0126] del Documento JP 2003-509565 W, la pieza de prueba se estiró a un 200% con un medidor de tracción "Modelo 5566" fabricado por Instron en una distancia entre mordazas de 50 mm, una temperatura de prueba de 23°C, y una velocidad de prueba de 500 mm/min, se mantuvo en este estado durante 30 segundos, y luego se contrajo a un 0% a una velocidad de prueba de 500 mm/min, seguido por la medición de una tensión de estiramiento del 100% en una dirección de avance [f(100% avance)] y una tensión de estiramiento del 100% en una dirección de retroceso [f(retroceso 100%)] en ese momento. Se determinó una relación entre estas tensiones como la representada mediante la siguiente ecuación, y se definió como un indicador de la recuperación elástica. Se debería notar que cuando más cerca de 1 está el siguiente valor, más excelente es la recuperación elástica.

25 Recuperación elástica = $f(\text{retroceso } 100\%) / f(\text{avance } 100\%)$

(6) Método de medición del volumen de abrasión DIN

30 Cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sometió a moldeo por presión a 230°C para proporcionar una lámina con un espesor de aproximadamente 1 mm. A partir de la lámina resultante se perforaron nueve discos cada uno con un diámetro de 16 mm, y se superpusieron uno sobre otro, y luego se sometió de nuevo a moldeo a presión a 230°C al conjunto resultante para producir una pieza de prueba en forma de disco especificada en la norma JIS K6264 con un diámetro de 16 mm y un espesor de 8 mm. La pieza de prueba se evaluó para su resistencia a la abrasión midiendo su volumen de abrasión (unidad: mm³) con un medidor de abrasión DIN (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.). Se debería notar que cuando más pequeño es el valor, más excelente es la resistencia a la abrasión.

(Ejemplo 1)

40 Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se incrementó la temperatura de la mezcla a 60°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó todo durante 60 minutos.

45 Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 4,3 ml de isopreno y 5,7 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 3,8 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 265 ml de isopreno y un total de 360 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

50 Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. Así, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a

una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó el paladio sobre carbono por filtración, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A-1).

5 La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A-1).

(Ejemplo 2)

10 Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se incrementó la temperatura de la mezcla a 60°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó todo durante 60 minutos.

15 Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 4,1 ml de isopreno y 5,9 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 2,9 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo de una sola vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 256 ml de isopreno y un total de 369 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

20 Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

25 Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó el paladio sobre carbono por filtración, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A-2).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A-2).

(Ejemplo 3)

30 Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 8,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 55°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó el conjunto durante 60 minutos.

35 Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 4,5 ml de isopreno y 5,5 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 2,1 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo de una sola vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 255 ml de isopreno y un total de 313 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

40 Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,46 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

45 Se añadieron 27,4 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó por filtración el paladio sobre carbón, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A-3).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A-3).

50 (Ejemplo 4)

Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,5 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 55°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó el conjunto durante 60 minutos.

Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 4,3 ml de isopreno y 5,7 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 1,6 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo de una sola vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 268 ml de isopreno y un total de 356 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,54 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó el paladio sobre carbono por filtración, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A-4).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A-4).

(Ejemplo 5)

Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,3 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 55°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó el conjunto durante 60 minutos.

Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 5,0 ml de isopreno y 5,0 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 2,4 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 310 ml de isopreno y un total de 310 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó por filtración el paladio sobre carbono, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A-5).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A-5).

(Ejemplo Comparativo 1)

Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se incrementó la temperatura de la mezcla a 60°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó todo durante 60 minutos.

Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 5,4 ml de isopreno y 4,6 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 2,1 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo de una sola vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 334 ml de isopreno y un total de 284 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

5 Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó por filtración el paladio sobre carbono, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A'-1).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A'-1).

(Ejemplo Comparativo 2)

10 Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 55°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó el conjunto durante 60 minutos.

15 Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 3,8 ml de isopreno y 6,2 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 3,8 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 238 ml de isopreno y un total de 389 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

20 Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

25 Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó el paladio sobre carbono por filtración, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A'-2).

La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A'-2).

30 (Ejemplo Comparativo 3)

Se cargaron 3.000 mililitros de ciclohexano como disolvente y 9,2 ml de sec-butil-litio (disolución de ciclohexano) con una concentración del 10,5% en masa como iniciador en un recipiente resistente a la presión que se había tratado con nitrógeno y secado, y luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 54°C. Después de esto, se añadieron 100 ml de estireno a la mezcla, y luego se polimerizó el conjunto durante 60 minutos.

35 Después de esto, a la temperatura indicada, se añadieron 4,1 ml de isopreno y 5,9 ml de butadieno al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Después de que se hubo dejado reposar el producto resultante durante 1,4 minutos, se añadieron las mismas cantidades de isopreno y butadieno que las descritas anteriormente al producto resultante sustancialmente al mismo tiempo y de una vez, y luego se sometió la mezcla a reacción. Las operaciones anteriores se realizaron repetidamente para finalmente añadir un total de 256 ml de isopreno y un total de 369 ml de butadieno. Después de esto, se forzó una reacción durante 90 minutos adicionales.

Además, a la temperatura indicada, se añadieron 100 ml de estireno al producto resultante, y luego se polimerizó la mezcla durante 60 minutos. Después de esto, se detuvo la polimerización con 0,52 ml de metanol. De ese modo, se obtuvo un líquido de reacción de polimerización que contenía un copolímero de bloques.

45 Se añadieron 29,3 gramos de paladio sobre carbono (cantidad de paladio que se soporta: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación al líquido de mezcla de la reacción, y luego se realizó una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 2 MPa y 150°C durante 10 horas. Después de que el producto resultante se hubo dejado enfriar y descargado la presión, se eliminó por filtración el paladio sobre carbono, y luego se concentró el filtrado y se secó al vacío para proporcionar un copolímero de bloques hidrogenados (A'-3).

50 La Tabla 1 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero de bloques hidrogenados resultante (A'-3).

Tabla 1

	Ejemplo					Ejemplo Comparativo		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Copolímero de bloques hidrogenados	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A'-1)	(A'-2)	(A'-3)
Contenido de estireno (% en masa)	30	30	32	30	30	30	30	30
Isopreno/1,3-butadieno (relación en masa)	45/55	43/57	47/53	45/55	52/48	56/44	40/60	43/57
Peso molecular promedio en peso	97.400	96.500	107.700	97.100	96.900	97.900	99.700	98.400
Distribución de pesos moleculares	1,03	1,02	1,03	1,03	1,02	1,03	1,03	1,03
Relación de hidrogenación (%)	98,2	97,6	98,0	98,1	98,2	98,2	97,6	98,4
Cantidad de enlaces-1,4 (%)	93	92	92	93	92	93	93	93
Temperatura pico de cristalización (°C)	6,7	11,8	10,3	13,2	1,0	-5,1	16,1	19,6
Cantidad de calor de fusión del cristal (mJ/mg)	19,1	23,7	20,3	20,7	17,2	13,7	22,4	24,8
Temperatura de transición vítrea (°C)	-52	-52	-53	-50	-53	-54	-50	-52
Resistencia a la tracción (MPa)	43,2	42,8	42,4	41,4	38,2	34,5	47,3	42,3
Recuperación elástica	0,49	0,34	0,38	0,34	0,55	0,63	0,28	0,18
Resistencia a la abrasión (mm ³)	143	145	144	147	147	152	141	148

(Ejemplos 6 a 13 y Ejemplos Comparativos 4 a 6)

5 Cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados producidos en los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 3, la resina a base de poliestireno (B'), y el ablandador para un caucho (C) se mezclaron en las proporciones mostradas en la Tabla 2 (unidad: parte(s) en masa). Además, se añadió un 0,1% en masa de un antioxidante a base de fenol "IRGANOX 1010" con respecto a todos los componentes, y luego se mezclaron preliminarmente los componentes. Después de esto, se fundió la mezcla y se amasó con una mezcladora Brabender a 230°C durante 5 minutos para proporcionar una composición de elastómero termoplástico. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición de las propiedades físicas de la composición de elastómero termoplástico resultante.

Tabla 2

	Ejemplo								Ejemplo Comparativo		
	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6
Copolímero de bloques hidrogenados (A)											
(A-1)	55					60	62	70			
(A-2)		55									
(A-3)			55								
(A-4)				55							
(A-5)					55						
(A'-1)									55		
(A'-2)										55	
(A'-3)											55
Resina a base de poliestireno (B') ^{*1}	15	15	15	15	15	6	8	10	15	15	15
Ablandador para un caucho (C) ^{*2}	30	30	30	30	30	34	30	20	30	30	30
Resistencia a la tracción (MPa)	24,7	25,4	24,0	24,8	21,6	22,9	25,5	31,3	20,3	26,2	25,3
Recuperación elástica	0,83	0,75	0,78	0,71	0,84	0,83	0,81	0,72	0,88	0,66	0,60

10

(Descripción de Notas en la Tabla 2)

*1: GPPS (nombre comercial: 679, fabricado por PS Japan Corporation. MFR= 18 g/10 mm, peso molecular promedio en peso: 199.000)

15 *2: Aceite de proceso a base de parafina (nombre comercial: Diana Process Oil PW-90, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad cinética a 40°C: 95,54 mm²/s)

20 De los resultados de la Tabla 1 se entiende que el copolímero de bloques hidrogenados (A) de la presente invención es excelente tanto en resistencia a la tracción como en recuperación elástica, y tiene buena resistencia a la abrasión. De los resultados de la Tabla 2 se entiende que una composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero de bloques hidrogenados es excelente tanto en resistencia a la tracción como en recuperación elástica. Además, se puede decir que la resistencia a la abrasión de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero de bloques hidrogenados (A) de la presente invención también es buena porque la resistencia a la abrasión del copolímero de bloques hidrogenados (A) es buena.

25 El copolímero de bloques hidrogenados de la presente invención es excelente en resistencia a la tracción, recuperación elástica, resistencia a la abrasión, flexibilidad, y resistencia a la intemperie, y está exento de cualquier sustancia que cause contaminación ambiental. Por consiguiente, el copolímero se puede usar en diversos campos tales como artículos de uso diario, productos industriales, suministros de automóviles, electrodomésticos, recipientes de alimentos, materiales de envasado, suministros médicos, productos diversos, y artículos deportivos mediante el aprovechamiento de sus características.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un copolímero de bloques hidrogenados (A), que se obtiene hidrogenando un copolímero de bloques con dos o más bloques poliméricos (a) que comprenden cada uno una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático, y uno o más bloques poliméricos (b) que contienen cada uno unidades estructurales derivadas de isopreno y 1,3-butadieno, en donde el peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 70.000 a 115.000, en donde el peso molecular promedio en peso es un valor en términos de poliestireno estándar determinado por medición de cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés), y en donde el copolímero de bloques hidrogenados (A) tiene una temperatura pico de cristalización (Tc) definida como se describe por debajo de -3 a 15°C.
- 5 (temperatura pico de cristalización (Tc))
- 10 una temperatura pico máxima de cristalización de un pico exotérmico observado cuando se aumenta una temperatura de una muestra de 30°C a 150°C a una velocidad de aumento de la temperatura de 10°C/min, y luego se enfría la muestra a -100°C a una velocidad de descenso de la temperatura de 10°C/min, la temperatura pico máxima que se mide con un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), se define como la
- 15 temperatura pico de cristalización (Tc).
- 2.- El copolímero de bloques hidrogenados (A) según la reivindicación 1, en donde la relación en masa (isopreno/1,3-butadieno) de la unidad estructural derivada de isopreno a la unidad estructural derivada de 1,3-butadieno es de 49,9/50,1 a 40,1/59,9.
- 3.- El copolímero de bloques hidrogenados (A) según la reivindicación 1 ó 2, en donde el contenido de los bloques poliméricos (a) en el copolímero de bloques hidrogenados es del 20 al 34% en masa.
- 20 4.- Una composición de elastómero termoplástico, que comprende:
- el copolímero de bloques hidrogenados (A) según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y
- una resina termoplástica (B).
- 5.- Una composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 4, que además comprende un ablandador para un caucho (C).
- 25 6.- La composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 5, en donde en 100 partes en masa de un total del copolímero de bloques hidrogenados (A), de la resina termoplástica (B), y del ablandador para un caucho (C), un contenido del copolímero de bloques hidrogenados (A) es de 50 a 80 partes en masa, un contenido de la resina termoplástica (B) es de 5 a 30 partes en masa, y un contenido del ablandador para un caucho (C) es de 10 a
- 30 45 partes en masa.
- 7.- La composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 5 ó 6, en donde la resina termoplástica (B) comprende una resina a base de poliestireno (B').