

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 827**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2013 PCT/JP2013/067336**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14002984**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2013 E 13810220 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2865717**

54 Título: **Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado, composición de resina de poliolefina, y producto moldeado a partir de los mismos**

30 Prioridad:

26.06.2012 JP 2012143103

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2018

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es:

KUSANOSE, YASUHIRO;
HORIUCHI, MIKA y
YAGI, NORIKO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 683 827 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

Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado, composición de resina de poliolefina, y producto moldeado a partir de los mismos.

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un gránulo de copolímero de bloques hidrogenado, a una composición de resina de poliolefina y a un producto moldeado a partir de los mismos.

10

Técnica anterior

Un copolímero de bloques hidrogenado de un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático tiene una elasticidad equivalente a la del caucho natural vulcanizado o un caucho sintético a temperatura ordinaria, aunque no esté vulcanizado. Dicho copolímero de bloques hidrogenado es excelente en términos de resistencia a la intemperie y de resistencia térmica y, además, tiene una procesabilidad equivalente a la de una resina termoplástica a una temperatura elevada. Por lo tanto, el copolímero de bloques hidrogenado cuenta con una amplia serie de aplicaciones prácticas tales como para piezas de aparatos eléctricos, piezas de automóviles, materiales para el recubrimiento de cables, piezas industriales, materiales adhesivos, materiales de envasado, dispositivos médicos, etc.

15

20

Una composición de resina de polipropileno que se obtiene mezclando una resina de polipropileno con un copolímero de bloques hidrogenado que tiene un bloque con un contenido relativamente bajo de monómero vinilaromático y un bloque de monómero de dieno conjugado con un contenido de enlaces de vinilo relativamente elevado es un material excelente en términos de transparencia y de flexibilidad. Así, las composiciones de resina de polipropileno se han utilizado ampliamente para aplicaciones médicas, materiales de recubrimiento, materiales de envasado, juguetes, etc., previéndose su utilización para situaciones en las que la transparencia puede ser útil.

25

30

En años recientes, se han realizado estudios con respecto a materiales alternativos para resinas de cloruro de vinilo blandas. Como material alternativo que tiene flexibilidad se ha divulgado una composición que comprende un copolímero de bloques hidrogenado obtenido mediante hidrogenación de un copolímero que tiene un bloque de un monómero vinilaromático y un bloque en el que el contenido de enlaces de vinilo de una porción de monómero de dieno conjugado es del 62% o superior, y una resina de polietileno (véase, por ejemplo, la Literatura de patente 1).

35

Se ha divulgado también un procedimiento para producir, a una velocidad de producción elevada, un copolímero de bloques hidrogenado que tiene un monómero de dieno conjugado con un contenido de enlaces de vinilo elevado y un bloque de monómero vinilaromático con una distribución del peso molecular estrecha, y que tiene una distribución del peso molecular estrecha (véase, por ejemplo, la Literatura de patente 2).

40

Se ha divulgado también un gránulo de elastómero termoplástico que se forma añadiendo partículas finas de polipropileno que tienen un diámetro de partícula promedio de 150 μm o inferior a un gránulo de una composición de elastómero termoplástico obtenida mezclando en estado fundido un elastómero de estireno hidrogenado, un ablandador para caucho y polipropileno (véase, por ejemplo, la Literatura de patente 3).

45

Listado de citasLiteratura de patente

50

Literatura de patente 1: Publicación internacional WO 2000/15681

Literatura de patente 2: Publicación internacional WO 2008/020476

Literatura de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N° 2002-371136

55

Sumario de la invenciónProblema técnico

No obstante, el polímero descrito en la Literatura de patente 1 tiene una distribución del peso molecular amplia de bloques de monómeros vinilaromáticos y, por lo tanto, solo pueden obtenerse copolímeros de bloques hidrogenados que tienen mucha probabilidad de causar la aglomeración de gránulos.

60

Además, en la Literatura de patente 2, dicha resistencia a la aglomeración se ha mejorado hasta una determinada medida, pero es necesario, adicionalmente, añadir un agente al copolímero de bloques hidrogenado para prevenir la aglomeración de gránulos. Por ejemplo, con el fin de mejorar la resistencia a la aglomeración del copolímero de bloques hidrogenado, la Literatura de patente 2 describe la adición de un agente antiaglomerante.

65

Como tales agentes antiaglomerantes, la Literatura de patente 2 describe estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, etilenbis(estearilamida), talco, sílice amorfa, jabón metálico, etc.

5 Además, en la Literatura de patente 3, se utilizan partículas de propileno como agente de espolvoreo que se aplican a los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado, mejorando de esta forma la resistencia a la aglomeración. No obstante, cuando un copolímero que tiene una estructura específica se mezcla con una resina de poliolefina para formar una composición de resina de poliolefina, el copolímero tiene una compatibilidad excesivamente elevada con la resina de poliolefina y, por lo tanto, se incorpora completamente a la composición. Por lo tanto, apenas hay presencia de algunos polvos en la superficie. En consecuencia, existe aún margen para mejorar la lisura de la superficie. Además, la Literatura de patente 3 es también problemática en términos de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, en función de la estructura del copolímero.

15 La presente invención se ha completado teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente de las técnicas pertenecientes a la técnica anterior. Un objeto de la presente invención es proporcionar: gránulos de copolímero de bloques hidrogenado que no provoquen una aglomeración entre gránulos y que se utilicen para obtener un producto moldeado excelente en términos de transparencia, de lisura de superficie, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de flexibilidad, de resistencia al sangrado y con un contenido reducido de cenizas de combustión; una composición de resina de poliolefina y un producto moldeado a partir de los mismos.

20 Solución al problema

Como resultado de estudios intensivos dirigidos a lograr el objeto mencionado, los presentes inventores han hallado que la aglomeración de gránulos de copolímero de bloques hidrogenado que tienen una estructura específica puede prevenirse mediante la aplicación de un polietileno en polvo que tenga una estructura molecular específica, propiedades físicas específicas y un diámetro de partícula promedio específico a los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado, y que el objeto mencionado anteriormente puede lograrse eficazmente con gránulos de copolímero de bloques hidrogenado producidos de esta forma, en los que se previene la aglomeración, una composición de resina de poliolefina que comprende los gránulos y un producto moldeado que comprende la composición, completando de esta forma la presente invención.

30 Específicamente, la presente invención es tal como sigue.

[1] Un gránulo de copolímero de bloques hidrogenado que comprende 100 partes en masa de un producto moldeado en forma de gránulos de un copolímero de bloques hidrogenado A y de 0,01 a 1,5 partes en masa de un agente de espolvoreo de polietileno en polvo B, en el que

40 el copolímero de bloques hidrogenado A comprende por lo menos un bloque polimérico a que comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática y por lo menos un bloque polimérico b que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, siendo el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación del 40% al 90%,

45 el copolímero de bloques hidrogenado A tiene una dureza (norma JIS-A) de 30° a 67°,

el contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa y

50 el polietileno en polvo B tiene un peso molecular promedio en número de 15000 o inferior, un diámetro de partícula promedio de 1 a 15 μm y un ángulo de reposo de 45° a 70°.

[2] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según el punto [1], en el que el polietileno en polvo B se adhiere a una superficie del copolímero de bloques hidrogenado A.

[3] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según el punto [1] o [2], en el que el polietileno en polvo B tiene un punto de fusión de 110°C o superior.

[4] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que están hidrogenados el 80% o más de los enlaces dobles insaturados olefínicos contenidos en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación.

[5] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que

65 la unidad monomérica vinilaromática comprende una unidad de estireno y la unidad monomérica de dieno conjugado comprende una unidad de butadieno.

- [6] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación es del 40% al 60%.
- 5 [7] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación es superior al 60% y del 90% o inferior.
- 10 [8] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [7], en el que
- el copolímero de bloques hidrogenado A comprende la estructura de tetrabloque siguiente: el bloque polimérico a - el bloque polimérico b (b1) - el bloque polimérico a - el bloque polimérico b (b2) y
- 15 la masa del b2 es del 0,5% al 9% en masa con respecto a la masa total del copolímero de bloques hidrogenado A y
- la masa del b1 es el 50% o más superior a la masa del b2.
- 20 [9] El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [8], en el que
- el polietileno en polvo B tiene un diámetro de partícula promedio de 1 a 10 μm y el polietileno en polvo B tiene un ángulo de reposo de 50° a 65°.
- 25 [10] Un producto moldeado que comprende el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [9].
- 30 [11] Una composición de resina de poliolefina que comprende el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según uno cualquiera de los puntos [1] a [9] y una resina de poliolefina C, en la que
- el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado/la resina de poliolefina C = 3 a 97 partes en masa/97 a 3 partes en masa.
- 35 [12] Un producto moldeado que comprende la composición de resina de poliolefina según el punto [11].

Efectos ventajosos de la invención

40 Según la presente invención, pueden obtenerse: gránulos de copolímero de bloques hidrogenado que no provocan la aglomeración entre gránulos y que se utilizan para obtener un producto moldeado excelente en términos de transparencia, de lisura de superficie, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de flexibilidad, de resistencia al sangrado y con un contenido reducido de cenizas de combustión; una composición de resina de poliolefina y un producto moldeado a partir de los mismos.

Descripción de una forma de realización

50 A continuación en el presente documento se describirá en detalle la forma de realización para llevar a cabo la presente invención (en adelante en el presente documento denominada sencillamente "la presente forma de realización"). La presente invención no está limitada a la forma de realización siguiente, y esta puede modificarse de diversas formas dentro del ámbito de lo esencial de la misma.

[Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado]

55 El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según la presente forma de realización (en adelante denominado también "gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X") comprende 100 partes en masa de un producto moldeado en forma de gránulos de copolímero de bloques hidrogenado A y de 0,01 a 1,5 partes en masa de un agente de espolvoreo de polietileno en polvo B, en el que

60 el copolímero de bloques hidrogenado A comprende por lo menos un bloque polimérico a que comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática y por lo menos un bloque polimérico b que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, siendo el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación del 40% al 90%,

65 el copolímero de bloques hidrogenado A tiene una dureza (norma JIS-A) de 30° a 67°,

el contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa y

el polietileno en polvo B tiene un peso molecular promedio en número de 15000 o inferior, un diámetro de partícula promedio de 1 a 15 μm y un ángulo de reposo de 45° a 70°.

5 El gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X según la presente forma de realización se forma aplicando el polietileno en polvo B a un producto moldeado en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A. El polietileno en polvo B se adhiere preferentemente a la superficie del copolímero de bloques hidrogenado A. Por lo tanto, la resistencia a la aglomeración tiende a mejorarse adicionalmente.

10 El contenido del polietileno en polvo B es de 0,01 a 1,5 partes en masa, preferentemente de 0,05 a 1,0 partes en masa, de forma más preferida de 0,1 a 0,8 partes en masa y de forma incluso más preferida de 0,2 a 0,6 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del producto moldeado en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A. Cuando el contenido de polietileno en polvo B se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado obtenidos tienden a ser más excelentes en términos de efecto de prevención de la aglomeración, y a ser más excelente en términos de transparencia de un copolímero de bloques hidrogenado y un producto moldeado a partir de una composición de resina de poliolefina que está basada en los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado.

20 Los medios para confirmar la adhesión del polietileno en polvo B a la superficie de los gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A no están particularmente limitados. Por ejemplo, dicha adhesión puede confirmarse lavando 500 mg de gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X con metanol y después evaporando el líquido de lavado, metanol, para recuperar el polietileno en polvo B.

25 En la presente descripción, las unidades monoméricas individuales que constituyen un polímero se denominan según los nombres de los monómeros de los que se derivan las unidades monoméricas. Por ejemplo, la expresión "unidad monomérica vinilaromática" se utiliza para indicar una unidad constitutiva de un polímero generado como resultado de polimerización de un compuesto vinilaromático como monómero. La estructura de la unidad monomérica vinilaromática es una estructura molecular en la que dos carbonos de un grupo etileno sustituido derivado de un grupo vinilo sustituido constituyen un sitio de unión. Por otra parte, la expresión "unidad monomérica de dieno conjugado" se utiliza para indicar una unidad constitutiva de un polímero generado como resultado de polimerización de un compuesto de dieno conjugado como monómero. La estructura de la unidad monomérica de dieno conjugado es una estructura molecular en la que dos carbonos de la olefina derivada de un monómero de dieno conjugado constituyen un sitio de unión.

35 <Copolímero de bloques hidrogenado A>

El copolímero de bloques hidrogenado A que se utiliza en la presente forma de realización comprende por lo menos un bloque polimérico a que comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática y por lo menos un bloque polimérico b que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, siendo el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación del 40% al 90%. El contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa. Además, el copolímero de bloques hidrogenado A tiene una dureza (norma JIS-A) de 30° a 67°.

45 (Bloque polimérico a)

El bloque polimérico a comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática, y por lo menos un bloque polimérico a está comprendido en el copolímero de bloques hidrogenado A. El contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa. El monómero vinilaromático utilizado en la presente forma de realización no está particularmente limitado. Los ejemplos del monómero vinilaromático incluyen estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoestireno y N,N-dietil-p-aminoestireno. De entre los mismos, se prefiere el estireno. Estos monómeros vinilaromáticos pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más. Permitiendo que la unidad monomérica vinilaromática comprenda una unidad de estireno, esta tiende a ser más excelente en términos de disponibilidad y de fabricabilidad.

55 La expresión "que comprende principalmente", tal como se utiliza en el presente documento, significa que el contenido de una unidad monomérica es del 60% en masa o superior. El contenido de la unidad monomérica vinilaromática en el bloque polimérico a es preferentemente del 60% en masa o superior, de forma más preferida del 80% en masa o superior, de forma incluso más preferida del 90% en masa o superior y de forma aún más preferida del 95% en masa o superior. Cuando el contenido de la unidad monomérica vinilaromática se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la propiedad de separación de fases se mejora entre el bloque polimérico a y el bloque polimérico b y se tiende a obtener un producto moldeado que tiene unas propiedades mecánicas más excelentes.

65 El contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa, preferentemente del 10% al 25% en masa y de forma más preferida del 12% al 23% en masa. Cuando el

contenido del bloque polimérico a se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el copolímero de bloques hidrogenado tiende a ser más excelente en términos de fabricabilidad, al igual que en términos de flexibilidad, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo y de transparencia de la composición de resina de poliolefina obtenida.

5

(Bloque polimérico b)

En el bloque polimérico b, el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es del 40% al 90%. El bloque polimérico b comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado y por lo menos un bloque polimérico b está comprendido en el copolímero de bloques hidrogenado A. El monómero de dieno conjugado utilizado en la presente forma de realización no está particularmente limitado. Un ejemplo del monómero de dieno conjugado es una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados. El tipo de dicho monómero de dieno conjugado no está particularmente limitado. Los ejemplos específicos del mismo incluyen: butadienos tales como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) y 2,3-dimetil-1,3-butadieno; y 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Entre estos, se prefieren los butadienos, y el 1,3-butadieno es el más preferido. Estas sustancias se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más. Permitiendo que la unidad monomérica de dieno conjugado comprenda una unidad de butadieno, esta tiende a ser más excelente en términos de disponibilidad y de fabricabilidad.

10

15

20

El total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es del 40% al 90%. Cuando el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es del 40% al 90%, la composición de resina de poliolefina obtenida tiende a ser más excelente en términos de flexibilidad, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo y de transparencia.

25

En un primer aspecto, el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es preferentemente del 40% al 60%, de forma más preferida del 43% al 58% y de forma incluso más preferida del 45% al 55%. Cuando el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el bloque polimérico b tiende a ser más excelente en términos de resistencia al impacto, de flexibilidad a bajas temperaturas y de tenacidad a bajas temperaturas.

30

En un segundo aspecto, el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es preferentemente superior al 60% y del 90% o inferior, de forma más preferida del 65% al 90% y de forma incluso más preferida del 70% al 90%. Cuando el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la lisura de superficie, la flexibilidad y la transparencia del producto moldeado obtenido tienden a ser más excelentes.

35

Debe indicarse que el total del contenido de enlaces 1,2 antes de la hidrogenación y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

40

El contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado en el bloque polimérico b es preferentemente del 60% en masa o superior, de forma más preferida del 80% en masa o superior, de forma incluso más preferida del 90% en masa o superior y de forma aún más preferida del 95% en masa o superior. Cuando el contenido de la unidad monomérica de dieno conjugado se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la propiedad de separación de fases se mejora entre el bloque polimérico a y el bloque polimérico b y se tiende a obtener un producto moldeado que es más excelente en términos de propiedades mecánicas.

45

El bloque polimérico b puede tener un enlace doble insaturado olefínico. La tasa de hidrogenación del enlace doble insaturado olefínico en el bloque polimérico b es preferentemente del 50% o superior, de forma más preferida del 65% o superior, de forma incluso más preferida del 80% o superior y de forma más preferida del 90% o superior. Cuando la tasa de hidrogenación se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el copolímero de bloques hidrogenado obtenido o la composición de resina de poliolefina obtenida tiende a ser más excelente en términos de resistencia térmica, de resistencia a la intemperie, de resistencia mecánica, de flexibilidad, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de transparencia o de compatibilidad con una resina de poliolefina tal como polipropileno. El límite superior de la tasa de hidrogenación no está particularmente limitado, y es preferentemente del 100%. Debe indicarse que el contenido de enlaces de vinilo con respecto al monómero de dieno conjugado en el copolímero de bloques hidrogenado o la tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado pueden obtenerse utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

50

Además, la microestructura (la relación de cis, trans y vinilo) de la porción de monómeros de dieno conjugado puede modificarse arbitrariamente utilizando el compuesto polar que se menciona más adelante o similares.

55

Entre las descritas anteriormente, la unidad monomérica vinilaromática es habitualmente una unidad de estireno, y desde el punto de vista de la disponibilidad y la fabricabilidad, la unidad monomérica de dieno conjugado es preferentemente una unidad de butadieno.

60

65

5 El contenido del bloque polimérico b en el copolímero de bloques hidrogenado A es preferentemente del 70% al 95% en masa, de forma más preferida del 75% al 90% en masa y de forma aún más preferida del 77% al 80% en masa. Cuando el contenido del bloque polimérico b se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el copolímero de bloques hidrogenado tiende a ser más excelente en términos de fabricabilidad, al igual que en términos de flexibilidad, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo y de transparencia de la composición de resina de poliolefina obtenida.

10 (Bloque polimérico c)

15 El copolímero de bloques hidrogenado A que se utiliza en la presente forma de realización puede tener adicionalmente un bloque polimérico c que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, en la que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es del 5% al 30%. Permitiendo que el copolímero de bloques hidrogenado A comprenda el bloque polimérico c, la compatibilidad con una resina de polietileno, la resistencia al aceite y la pegajosidad del copolímero de bloques hidrogenado A tienden a mejorarse adicionalmente.

20 El contenido del bloque polimérico c en el copolímero de bloques hidrogenado A es preferentemente del 35% en masa o inferior, de forma más preferida del 30% en masa o inferior y de forma incluso más preferida del 25% en masa o inferior. Cuando el contenido del bloque polimérico c se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la composición de resina de poliolefina obtenida tiende a ser más excelente en términos de flexibilidad y de transparencia.

25 (Bloque polimérico d)

30 El copolímero de bloques hidrogenado A utilizado en la presente forma de realización puede comprender adicionalmente un bloque polimérico d que comprende aleatoriamente unidades monoméricas de dieno conjugado y unidades monoméricas vinilaromáticas. Permitiendo al copolímero de bloques hidrogenado A que comprenda adicionalmente el bloque polimérico d, la resistencia al rayado y las reducidas propiedades de rebote del producto moldeado obtenido tienden a mejorarse adicionalmente. Las expresiones unidad monomérica de dieno conjugado y unidad monomérica vinilaromática utilizadas en el presente documento no están particularmente limitadas, y pueden utilizarse las mismas unidades que las descritas anteriormente en el presente documento.

35 El contenido del bloque polimérico d en el copolímero de bloques hidrogenado A es preferentemente del 35% en masa o inferior, de forma más preferida del 30% en masa o inferior y de forma incluso más preferida del 25% en masa o inferior. Cuando el contenido del bloque polimérico d se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la composición de resina de poliolefina obtenida tiende a ser más excelente en términos de flexibilidad y de transparencia.

40 (Procedimiento para producir un copolímero de bloques hidrogenado A)

(Procedimiento para producir un copolímero de bloques antes de la hidrogenación)

45 El copolímero de bloques antes de la hidrogenación no está particularmente limitado. Por ejemplo, se obtiene realizando una polimerización viviente aniónica utilizando un iniciador de litio en un disolvente de hidrocarburo. El tipo del disolvente de hidrocarburo no está particularmente limitado. Los ejemplos del disolvente de hidrocarburo incluyen: hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

50 El tipo del iniciador de litio no está particularmente limitado. Los ejemplos del iniciador de litio incluyen compuestos de hidrogenocarbonato de litio alifáticos y aromáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del compuesto de litio incluyen un compuesto de litio que contiene un único átomo de litio en una única molécula del mismo, y un compuesto de dilitio, un compuesto de trilitio y un compuesto de tetralitio, estando contenidos en cada uno de los mismos múltiples átomos de litio en una única molécula de los mismos. Los ejemplos específicos del compuesto de litio incluyen n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, n-pentil-litio, n-hexil-litio, bencil-litio, fenil-litio, toli-litio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno con sec-butil-litio y un producto de reacción de divinilbenceno, sec-butil-litio y una pequeña cantidad de 1,3-butadieno. Entre los mismos, se prefieren el n-butil-litio y el sec-butil-litio en términos de actividad de polimerización.

55 En general, la cantidad de iniciador de litio que se utiliza es preferentemente de 0,01 a 0,5 phm (partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero), de forma más preferida de 0,03 a 0,3 phm y de forma incluso más preferida de 0,05 a 0,15 phm, aunque depende del peso molecular del copolímero de bloques de interés.

60 En la presente forma de realización, cuando un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático se

someten a copolimerización en bloques utilizando un iniciador de litio como iniciador de polimerización, puede añadirse un compuesto de amina terciaria como compuesto polar al sistema de reacción. El tipo del compuesto de amina terciaria no está particularmente limitado. Puede utilizarse un compuesto representado por la fórmula siguiente como compuesto de amina terciaria, por ejemplo.

5



en el que R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo que tiene un grupo amino terciario.

10

Dicho compuesto no está particularmente limitado. Los ejemplos de dicho compuesto de amina terciaria incluyen trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, 1,2-dipiperidinoetano, trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N',N'',N''-pentametiletentriamina y N,N'-dioctil-p-fenilendiamina. Entre los mismos, se prefiere la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina.

15

El compuesto de amina terciaria se utiliza para aumentar el contenido de enlaces de vinilo del bloque polimérico b antes de la hidrogenación. La cantidad del compuesto de amina terciaria utilizado puede regularse en función del contenido de enlaces de vinilo del bloque polimérico b de interés antes de la hidrogenación (el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación). Cuando el contenido de enlaces de vinilo del bloque polimérico b antes de la hidrogenación se ajusta a del 40% al 90%, la cantidad del compuesto de amina terciaria utilizada no está particularmente limitada, y es preferentemente de 0,1 a 4 (mol/Li), y de forma más preferida de 0,2 a 3 (mol/Li), con respecto al iniciador de litio.

20

En la presente forma de realización, puede permitirse coexistir un alcóxido de sodio durante la copolimerización en bloques. El alcóxido de sodio que se utiliza no está particularmente limitado. Los ejemplos del alcóxido de sodio incluyen compuestos representados por la fórmula siguiente. Entre los compuestos, se prefiere el alcóxido de sodio que tiene un grupo alquilo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono y son más preferidos el t-butóxido de sodio y el t-pentóxido de sodio.

25



en el que R representa un grupo alquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono.

30

La cantidad del alcóxido de sodio que se utiliza en la presente forma de realización es preferentemente de 0,010 o superior e inferior a 0,1 (relación molar), de forma más preferida de 0,010 o superior e inferior a 0,08 (relación molar), de forma incluso más preferida de 0,010 o superior e inferior a 0,06 (relación molar) y de forma aún más preferida de 0,015 o superior e inferior a 0,05 (relación molar), con respecto al compuesto de amina terciaria. Cuando la cantidad utilizada de alcóxido de sodio se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente puede obtenerse, a una velocidad de producción elevada, un copolímero de bloques, que comprende un bloque polimérico b con un contenido de enlaces de vinilo elevado antes de la hidrogenación y un bloque polimérico a con una distribución del peso molecular estrecha, y que tiene también una distribución del peso molecular estrecha y una intensidad elevada.

35

40

En la presente forma de realización, el procedimiento de someter un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático a copolimerización en bloques utilizando un iniciador de litio como iniciador de polimerización no está particularmente limitado. Puede ser una polimerización en lotes o una polimerización continua. Por otra parte, también puede ser una combinación de las mismas. En particular, con el fin de obtener un copolímero de bloques que tiene una distribución del peso molecular estrecha y una intensidad elevada, se prefiere un procedimiento de polimerización en lotes. La temperatura de polimerización es generalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 30°C a 120°C y de forma más preferida de 40°C a 100°C. El tiempo requerido para la polimerización es diferente en función de las condiciones. Se encuentra generalmente dentro de un periodo de 24 horas, siendo preferentemente de 0,1 a 10 horas. La atmósfera en el sistema de polimerización es preferentemente una atmósfera de gas inerte tal como gas nitrógeno. La presión de polimerización puede establecerse en un intervalo de presión suficiente para mantener que el monómero y el disolvente sean una fase líquida en el intervalo de temperatura de polimerización descrito anteriormente y, así, no está particularmente limitada. Además, se prefiere que las impurezas que inactivan un iniciador y un polímero viviente, tal como el agua, el oxígeno y el dióxido de carbono, no estén presentes en el sistema de polimerización.

50

55

En la presente forma de realización, es posible realizar una reacción de adición para añadir un desnaturalizante, con el fin de añadir un grupo atómico que contiene un grupo funcional a un extremo viviente del copolímero de bloques obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente. También es posible que se permita a un agente de acoplamiento reaccionar con el copolímero de bloques obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente, con el fin de acoplarlo. El grupo atómico que contiene un grupo funcional mencionado anteriormente no está particularmente limitado. Un ejemplo del grupo atómico es un grupo atómico que contiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo

60

65

tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tialdehído, un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo amida, un grupo ácido sulfónico, un grupo éster de ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico, un grupo éster de ácido fosfórico, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo silicio halogenado, un grupo silanol, un grupo alcoxi-silicio, un grupo estaño halogenado, un grupo alcoxi-estaño, un grupo fenil-estaño y similares.

El desnaturalizante que tiene un grupo funcional no está particularmente limitado. Los ejemplos del desnaturalizante incluyen tetraglicidilmetaxilendiamina, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, 4-metoxibenzofenona, γ -glicidioxietiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropildimetilfenoxisilano, bis(γ -glicidoxipropil)metilpropoxisilano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, N,N'-dimetilpropilurea y N-metilpirrolidona. En la presente forma de realización, la temperatura de reacción aplicada en la reacción de adición es preferentemente de 0°C a 150°C, y de forma más preferida de 20°C a 120°C. El tiempo requerido para la reacción de desnaturalización se encuentra preferentemente dentro de un periodo de 24 horas, y de forma más preferida es de 0,1 a 10 horas, aunque es diferente en función de otras condiciones.

El tipo del agente de acoplamiento no está particularmente limitado. Pueden aplicarse agentes de acoplamiento conocidos convencionalmente como agentes de acoplamiento bifuncionales. Los ejemplos de dicho agente de acoplamiento incluyen: compuestos de alcoxisilano tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, tetraetoxisilano, tetraetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dietildimetoxisilano, diclorodimetoxisilano, diclorodietoxisilano, triclorometoxisilano y tricloroetoxisilano; compuestos de dihalógeno tales como dicloroetano, dibromoetano, dimetildiclorosilano y dimetildibromosilano; y ésteres de ácidos tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo y éster de ácido ftálico.

El tipo de agente de acoplamiento multifuncional, tal como un agente de acoplamiento trifuncional o con una funcionalidad superior, no está particularmente limitado. Pueden aplicarse agentes de acoplamiento conocidos convencionalmente. Los ejemplos de dicho agente de acoplamiento multifuncional incluyen: polialcoholes trivalentes o con una valencia superior; compuestos de epoxi polivalentes tales como aceite de soja epoxidado, diglicidil-bisfenol A y 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano; compuestos de silicio halogenados representados por la fórmula general $R_{4-n}SiX_n$ (en la que R representa un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa halógeno y n representa el número entero 3 o 4), tales como tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio y sus bromuros; compuestos de estaño halogenados representados por la fórmula general $R_{4-n}SnX_n$ (en la que R representa un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa halógeno y n representa el número entero 3 o 4), tales como compuestos de halógeno polivalentes que incluyen tricloruro de metil-estaño, tricloruro de t-butil-estaño y tetracloruro de estaño. Otros ejemplos incluyen carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

(Reacción de hidrogenación)

En la presente forma de realización, el catalizador de hidrogenación preferido no está particularmente limitado. Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen compuestos de titanoceno, compuestos organometálicos reductores y mezclas de compuestos de titanoceno y compuestos organometálicos reductores. Como dichos compuestos de titanoceno pueden utilizarse los compuestos descritos en la patente japonesa abierta a inspección pública N° 8-109219. Los ejemplos específicos del compuesto de titanoceno incluyen: compuestos que comprenden por lo menos un ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo (sustituido), un esqueleto de indenilo o un esqueleto de fluorenilo, tales como dicloruro de bispentadieniltitanio o tricloruro de monopentametilciclopentadieniltitanio. Los ejemplos del compuesto organometálico reductor incluyen compuestos metálicos organoalcalinos tales como litio orgánico, compuestos de magnesio orgánico, compuestos de aluminio orgánico, compuestos de boro orgánico y compuestos de cinc orgánico. En la presente forma de realización, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en un intervalo de temperatura, en general, de 0°C a 200°C, y de forma más preferida de 30°C a 150°C.

La presión de hidrógeno utilizada en la reacción de hidrogenación es generalmente de 0,1 a 15 MPa, y se recomienda que sea preferentemente de 0,2 a 10 MPa y de forma más preferida de 0,3 a 5 MPa. Además, el tiempo requerido para la reacción de hidrogenación es generalmente de 3 minutos a 10 horas, y preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo mediante uno cualquiera de entre un proceso en lotes, un proceso continuo y una combinación de los mismos.

El residuo del catalizador puede retirarse de la solución de copolímero de bloques hidrogenado obtenida anteriormente cuando sea necesario y el copolímero puede separarse después de la solución. Los ejemplos del procedimiento de separación del disolvente de la solución incluyen: un procedimiento que comprende añadir un disolvente polar que es un disolvente deficiente con respecto al polímero, tal como acetona o alcohol, a una solución de reacción, y precipitar el copolímero con el fin de recogerlo; un procedimiento que comprende añadir la solución de reacción a agua hirviendo con agitación y después retirar el disolvente de la solución de reacción

mediante una destilación con arrastre de vapor para recogerlo; y un procedimiento de calentamiento directo de la solución polimérica para eliminar el disolvente por destilación. Al copolímero de bloques hidrogenado utilizado en la presente forma de realización pueden añadirse diversos estabilizantes tales como estabilizantes fenólicos, estabilizantes de fósforo, estabilizantes de azufre o estabilizantes de amina.

5 El copolímero de bloques hidrogenado A que se utiliza en la presente forma de realización comprende por lo menos un bloque polimérico a que comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática y por lo menos un bloque polimérico b que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, en la que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación es del 40% al 90% y además, el presente copolímero de bloques hidrogenado A puede comprender también un bloque polimérico c y/o un bloque polimérico d, cuando sea necesario. La estructura polimérica de dicho copolímero de bloques hidrogenado A no está particularmente limitada. Los ejemplos de la estructura del copolímero de bloques hidrogenado A incluyen las estructuras representadas por las fórmulas siguientes.

15 a-b-a, a-(b-a)_n, (a-b)_nX, a-b1-a-b2, a-(b1-a)_n-b2, b2-a-(b1-a)_n-b2, c-a-b, c-a-b, (c-a-b)_nX, c-a-b-a, a-c-b-a, a-c-b, (a-c-b)_nX, a-d-b, a-d-b-a, (a-d-b)_nX, a-b-d, a-b-d-a, (a-b-d)_nX, c-d-b-a, d-c-b-a, a-c-b-d, a-d-c-b, (a-d-c-b)_nX, a-c-d-b, (a-c-d-b)_nX

20 En las fórmulas anteriores, a representa un bloque polimérico a; b, b1 y b2 representan cada uno un bloque polimérico hidrogenado b; c representa un bloque polimérico c que comprende una unidad monomérica de dieno conjugado hidrogenado y d representa un bloque polimérico d que comprende aleatoriamente unidades monoméricas de dieno conjugado hidrogenado y unidades monoméricas vinilaromáticas. El límite de cada bloque polimérico no precisa estar necesariamente claramente dividido. Además, n representa el número de una repetición indicada en el paréntesis, y es el número entero 1 o un número entero superior, y preferentemente un número entero de 1 a 5. X representa un residuo de un desnaturizante o un residuo de un agente de acoplamiento. Además, la masa de a puede ser idéntica o diferente de una a otra.

25 En la presente forma de realización, en vista de la resistencia a la aglomeración, el 50% en masa o más del copolímero de bloques está acoplado preferentemente con respecto al 100% en masa del copolímero de bloques antes del acoplamiento. Además, desde el punto de vista de la flexibilidad, la resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, la lisura de superficie y la transparencia del copolímero de bloques hidrogenado o la composición de resina de poliolefina obtenidos, la estructura del copolímero de bloques es preferentemente un copolímero polimerizado secuencialmente tal como a-b-a y a-b1-a-b2, y de forma más preferida a-b1-a-b2.

35 Entre los descritos anteriormente, se prefiere que el copolímero de bloques hidrogenado A tenga una estructura de tetrabloque que sea bloque polimérico a - bloque polimérico b (b1) - bloque polimérico a - bloque polimérico b (b2).

40 El contenido de b2 es preferentemente del 0,5% al 9% en masa, de forma más preferida del 1% al 7,5% en masa y de forma incluso más preferida del 2% al 6% en masa, con respecto al 100% en masa del copolímero de bloques hidrogenado A. Además, la masa de b1 es superior a la masa de b2, preferentemente en el 50% en masa o más, de forma más preferida en el 60% en masa y de forma incluso más preferida en el 65% en masa, con respecto al 100% en masa del b2.

45 Utilizando un copolímero de bloques hidrogenado que comprende dicha estructura, cuando se utiliza el polietileno en polvo B como agente de espolvoreo que se va a aplicar al copolímero de bloques hidrogenado, el polietileno en polvo no se incorpora completamente en el copolímero de bloques hidrogenado. Esto proporciona unas buenas propiedades de superficie, y además, el copolímero de bloques hidrogenado tiende a tener una compatibilidad excelente con una resina de poliolefina. Por lo tanto, el producto moldeado obtenido tiende a ser más excelente en términos de transparencia, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de flexibilidad y de procesabilidad.

50 El peso molecular promedio en peso del copolímero de bloques utilizado en la presente forma de realización es preferentemente de 40000 a 500000, y de forma más preferida de 50000 a 300000. Además, la distribución del peso molecular de un único pico medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) es preferentemente de 1,3 o inferior, de forma más preferida de 1,2 o inferior, de forma incluso más preferida de 1,1 o inferior y de forma aún más preferida de 1,08 o inferior. Debe indicarse que los pesos moleculares del copolímero de bloques hidrogenado y el bloque polimérico a indican cada uno un peso molecular promedio en peso que se obtiene sobre la base de un pico de un cromatograma medido mediante GPC y una curva de calibración obtenida midiendo un patrón de poliestireno comercialmente disponible (producida utilizando un peso molecular del pico de patrón de poliestireno). Asimismo, las distribuciones del peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado y el bloque polimérico a pueden obtenerse cada uno mediante medición por GPC. La distribución del peso molecular indica la relación entre un peso molecular promedio en peso y un peso molecular promedio en número. El peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso y la distribución de peso molecular puede obtenerse mediante los procedimientos descritos en los Ejemplos.

Desde el punto de vista de la productividad y la moldeabilidad del copolímero de bloques hidrogenado, el índice de fluidez (norma ASTM D1238: 230°C, 2,16 kg de carga) del copolímero de bloques hidrogenado utilizado en la presente forma de realización es preferentemente de 0,5 a 60 (unidad de medición: g/10 minutos), de forma más preferida de 1 a 55, de forma incluso más preferida de 2 a 50 y de forma aún más preferida de 3 a 45. El índice de fluidez puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

Desde la flexibilidad y el efecto de prevención de la aglomeración, la dureza (norma JIS-A) del copolímero de bloques hidrogenado utilizado en la presente forma de realización es de 30° a 67°, preferentemente de 30° a 65° y de forma más preferida de 35° a 60°. La dureza puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

<Producto moldeado en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A>

El copolímero de bloques hidrogenado A obtenido anteriormente se somete a granulación. La granulación puede llevarse a cabo mediante un procedimiento conocido convencionalmente. Los ejemplos del procedimiento de granulación incluyen: un procedimiento que comprende extrudir el copolímero de bloques hidrogenado A en forma de tira a través de una extrusora de único tornillo o de tornillo doble, después enfriarlo con agua o al aire y después cortar el producto resultante con un cortador de tiras; un procedimiento que comprende establecer un cortador de rotación en la parte delantera de la porción de boquilla de una extrusora de único tornillo o de tornillo doble y después cortar el copolímero de bloques hidrogenado A con forma de tira inmediatamente después de extrudirlo a través de la boquilla en un flujo de agua o en agua, y un procedimiento que comprende mezclar en forma de masa fundida el copolímero de bloques hidrogenado A utilizando un rodillo abierto y un mezclador Banbury, moldear el producto resultante con forma de lámina utilizando un rodillo, cortar la lámina en forma de tira y cortarla en gránulos cuboidales utilizando un granulador. Debe indicarse que el tamaño y la forma de un producto moldeado en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A no están particularmente limitados.

La expresión "producto moldeado en forma de gránulos" se utiliza no solo para indicar un producto moldeado con forma de gránulos, sino también para indicar un producto moldeado con forma de almejas. Un copolímero de bloques hidrogenado A con forma de almejas puede prepararse mediante un procedimiento conocido convencionalmente. Un ejemplo del procedimiento es un procedimiento de obtención de un copolímero de bloques hidrogenado A con forma de almejas eliminando el disolvente de la solución o suspensión del copolímero de bloques hidrogenado A mediante destilación con arrastre de vapor. Debe indicarse que el tamaño y la forma de dicho copolímero de bloques hidrogenado A con forma de almejas no están particularmente limitados.

<Polietileno en polvo B>

El polietileno en polvo B utilizado en la presente invención tiene un peso molecular promedio en número de 15000 o inferior, un diámetro de partícula promedio de 1 a 15 μm y un ángulo de reposo de 45° a 70°. El polvo B es polietileno en polvo, y es preferentemente homopolietileno en polvo y de forma más preferida polietileno de alta densidad en polvo. Utilizando dicho polvo, el producto moldeado obtenido es excelente en términos de lisura de superficie, de transparencia, de propiedades de sangrado reducidas en la superficie del producto moldeado, de propiedades de precipitación reducidas obtenidas cuando se utiliza en condiciones de pH elevado y de bajo contenido en cenizas de combustión.

La cantidad del metal residual derivado de un catalizador de polietileno contenido en el polietileno en polvo B es preferentemente de 30 ppm o inferior, de forma más preferida de 25 ppm o inferior y de la forma más preferida de 20 ppm o inferior. El tipo del componente metálico residual no está particularmente limitado. Los ejemplos del componente metálico incluyen Ti, Mg, Fe, Al, Ca y un compuesto que comprende los mismos. Cuando la cantidad del metal residual es de 30 ppm o inferior, el producto moldeado obtenido tiende a ser más excelente en términos de propiedades de sangrado reducidas en la superficie, de propiedades de precipitación reducidas obtenidas cuando se utiliza en condiciones de pH alto, de bajo contenido en cenizas de combustión y de inocuidad (previéndose aplicaciones en productos alimentarios y/o productos médicos). La cantidad del metal residual puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

La cantidad del oligómero residual contenido en el polietileno en polvo B es preferentemente del 0,3% en peso o inferior, de forma más preferida del 0,25% en peso o inferior y de forma incluso más preferida del 0,2% en peso o inferior. Cuando la cantidad del oligómero residual es del 0,3% en peso o inferior, el producto moldeado obtenido tiende a ser más excelente en términos de propiedades de sangrado reducidas en la superficie, de bajo contenido en cenizas de combustión y de inocuidad (previéndose aplicaciones en productos alimentarios y/o productos médicos). La cantidad del oligómero residual puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

El contenido de cenizas en el polietileno en polvo B es preferentemente del 0,01% en peso o inferior, de forma más preferida del 0,08% en peso o inferior y de forma incluso más preferida del 0,06% en peso o inferior.

Cuando el contenido de cenizas es del 0,008% en peso o inferior, el producto moldeado obtenido tiende a ser más excelente en términos de propiedades de sangrado reducidas en la superficie, de bajo contenido en cenizas de combustión y de inocuidad (previéndose aplicaciones en productos alimentarios y/o productos médicos). El contenido de cenizas puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

5 El polietileno en polvo B no contiene preferentemente impurezas (estabilizantes, etc.) diferentes de los componentes metálicos, oligómeros residuales y contenidos de cenizas. Por lo tanto, el producto moldeado obtenido tiende a ser más excelente en términos de propiedades de sangrado reducidas en la superficie, de propiedades de precipitación reducidas obtenidas cuando se utiliza en condiciones de pH alto, de bajo contenido
10 en cenizas de combustión y de inocuidad (previéndose aplicaciones en productos alimentarios y/o productos médicos).

15 El módulo de cizallamiento G' a 40°C de polietileno contenido en el polietileno en polvo B, que se obtiene midiendo la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz, es preferentemente de 500 MPa o superior. Utilizando dicho polietileno, el polietileno en polvo B tiende a ser más excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración.

20 El punto de fusión del polietileno en polvo B es preferentemente de 110°C o superior, de forma más preferida de 115°C o superior, de forma incluso más preferida de 117°C o superior, de forma aún más preferida de 120°C o superior y de la forma más preferida de 123°C o superior. Cuando el punto de fusión del polietileno en polvo B se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el polietileno en polvo B tiende a ser más excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración. El punto de fusión del polietileno en polvo B puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

25 La densidad del polietileno en polvo B es preferentemente de 0,94 o superior, de forma más preferida de 0,95 o superior y de forma incluso más preferida de 0,96 o superior. Cuando la densidad del polietileno en polvo B se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el polietileno en polvo B tiende a ser más excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración.

30 El peso molecular promedio en número del polietileno en polvo B es de 15000 o inferior, preferentemente de 1000 a 15000, de forma más preferida de 1000 a 10000, de forma incluso más preferida de 1000 a 5000 y de forma aún más preferida de 1000 a 3000. Cuando el peso molecular promedio en número del polietileno en polvo B es de 15000 o inferior, el polietileno en polvo B tiende a ser más excelente en términos de efecto de
35 prevención de la aglomeración y de lisura y transparencia del producto moldeado obtenido.

40 El número de picos en la curva de distribución del peso molecular puede ser o bien uno o bien dos o más, si el peso molecular promedio en número es de 15000 o inferior. Cuando el número de picos en la curva de distribución del peso molecular es uno, la distribución del peso molecular es preferentemente de 1,5 a 5, de forma más preferida de 2 a 4,5, de forma incluso más preferida de 2,5 a 4 y de forma aún más preferida de 3 a 3,8. Cuando se encuentran una pluralidad de picos en la curva de distribución del peso molecular, si el peso molecular promedio en número es de 15000 o inferior, el polietileno en polvo B puede contener el 30% en masa o menos de componentes de pico que tengan un peso molecular promedio en número de 20000 a 30000. Utilizando dicho polietileno en polvo B, el polietileno en polvo B tiende a ser más excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración y de lisura de superficie y de transparencia del producto moldeado obtenido.

45 El peso molecular del polietileno en polvo B indica un peso molecular promedio en número obtenido a partir del peso molecular de un pico de cromatograma obtenido mediante medición por GPC, basado en una curva de calibración obtenida mediante la medición de patrón poliestireno disponible comercialmente (producido utilizando el peso molecular del pico del patrón de poliestireno). La distribución del peso molecular del polietileno en polvo B también puede obtenerse mediante la medición por GPC e indica la relación entre el peso molecular promedio
50 en peso y el peso molecular promedio en número.

55 Además, el diámetro de partícula promedio es de 1 a 15 μm , preferentemente de 1 a 10 μm y de forma más preferida de 2 a 8 μm . Cuando el diámetro de partícula promedio se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el polietileno en polvo B utilizado como agente de espolvoreo que se va a aplicar al copolímero de bloques hidrogenado es excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración entre los productos moldeados en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A, es decir, en términos de efecto de prevención de la aglomeración entre gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X y de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de transparencia y similares de un producto moldeado de una composición de
60 resina de poliolefina.

65 Además, el diámetro de partícula máximo (< 99,9%) del polietileno en polvo B es preferentemente de 30 μm o inferior, de forma más preferida de 28 μm o inferior, de forma incluso más preferida de 26 μm o inferior y de forma aún más preferida de 24 μm o inferior. Cuando el diámetro de partícula máximo se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el polietileno en polvo B utilizado como agente de espolvoreo que se va a aplicar al copolímero de bloques hidrogenado es excelente en términos de efecto de prevención de la

aglomeración entre los productos moldeados en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A, es decir, en términos de efecto de prevención de la aglomeración entre gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X, y de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, de transparencia y similares de un producto moldeado a partir de una composición de resina de poliolefina.

El "diámetro de partícula promedio" y el "diámetro de partícula máximo" se miden utilizando un aparato de medición de la distribución del tamaño de grano por difracción/dispersión láser, y además, la expresión "diámetro de partícula promedio" se utiliza de forma que signifique un diámetro de partícula que proporcione un valor de integración del 50% en la distribución en masa de valores de medición. El diámetro de partícula promedio y el diámetro de partícula máximo puede medirse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

El ángulo de reposo del polietileno en polvo B es de 45° a 70°, preferentemente de 50° a 65° y de forma más preferida de 52° a 62°. Cuando el ángulo de reposo del polietileno en polvo B se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, el polietileno en polvo B es más excelente en términos de efecto de prevención de la aglomeración entre los productos moldeados en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A, y además, en términos de efecto de prevención de la aglomeración entre gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X (que se enredan fácilmente en los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado A) y de estabilidad de alimentación del polietileno en polvo B. El ángulo de reposo puede medirse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos.

(Procedimiento de producción de polietileno en polvo B)

El procedimiento de producción del polietileno en polvo B no está particularmente limitado. Puede aplicarse un procedimiento conocido convencionalmente. Los ejemplos del procedimiento de producción incluyen trituración química, en la que el polietileno se disuelve en un disolvente y después se tritura, y trituración en molino de chorro.

[Procedimiento de producción de gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X]

Además, el procedimiento de mezclado de un producto moldeado en forma de gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A con el polietileno en polvo B no está particularmente limitado. Los ejemplos del procedimiento de mezclado incluyen: un procedimiento de mezclado de dos sustancias utilizando un mezclador tal como un tambor; un procedimiento que permita que una dispersión preparada dispersando el polietileno en polvo B en agua en presencia o ausencia de un tensioactivo entre en contacto con un gránulo del copolímero de bloques hidrogenado A; y un procedimiento que comprenda la etapa de extrudir el copolímero de bloques hidrogenado A en forma de tira a través de una extrusora, enfriar la tira con agua y cortar la tira resultante con un cortador de tiras, añadiéndose una dispersión del polietileno en polvo B en el agua de refrigeración.

Utilizando el polietileno en polvo B obtenido anteriormente y la estructura de tetrabloque a-b1-a-b2 del copolímero de bloques hidrogenado A, la composición de resina de poliolefina obtenida tiende a ser más excelente en términos de equilibrio entre flexibilidad, resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, lisura de superficie y transparencia.

[Composición de resina de poliolefina]

La composición de resina de poliolefina según la presente forma de realización comprende los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X descritos anteriormente y una resina de poliolefina C, y el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X/la resina de poliolefina (también denominado en adelante en el presente documento "X/C") = 3 a 97 partes en masa/97 a 3 partes en masa. La relación X/C es de 3 a 97 partes en masa/97 a 3 partes en masa, preferentemente de 10 a 90 partes en masa/90 a 10 partes en masa y de forma más preferida de 20 a 80 partes en masa/80 a 20 partes en masa, aunque depende de las prestaciones requeridas de la aplicación deseada. Cuando la relación X/C se encuentra en el intervalo mencionado anteriormente, la composición de resina de poliolefina tiende a ser más excelente en términos de equilibrio entre flexibilidad y propiedades mecánicas.

La resina de poliolefina C no está particularmente limitada. Por ejemplo, se prefiere una resina de polietileno. Permitiendo que la resina de poliolefina comprenda polipropileno, la composición de resina de poliolefina tiende a ser más excelente en términos de flexibilidad, de resistencia al blanqueamiento por esfuerzo y de transparencia.

La resina de polipropileno utilizada no está particularmente limitada. Los ejemplos de la resina de polipropileno incluyen un homopolímero de propileno cristalino, un copolímero de etileno-propileno cristalino y un copolímero de propileno- α -olefina cristalino. Estos materiales se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

El copolímero de etileno-propileno cristalino no está particularmente limitado. Por ejemplo, es un copolímero de bloques de etileno-propileno cristalino de una porción homopolimérica de propileno y una porción copolimérica

aleatoria de etileno-propileno.

La α -olefina utilizada en el copolímero de propileno- α -olefina cristalino no está particularmente limitada. Es, por ejemplo, una α -olefina que contiene 4 o más átomos de carbono, preferentemente una α -olefina que contiene de 4 a 20 átomos de carbono y de forma más preferida una α -olefina que contiene de 4 a 12 átomos de carbono. El tipo de dicha α -olefina no está particularmente limitado. Los ejemplos de dicha α -olefina incluyen buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1 y deceno-1. El copolímero de propileno- α -olefina cristalino no está particularmente limitado. Los ejemplos del mismo incluyen un copolímero de propileno-buteno-1 cristalino y un copolímero de propileno-hexeno-1 cristalino.

Entre los mismos, se prefiere un homopolímero de propileno cristalino, copolímero de bloque de etileno-propileno cristalino o una mezcla de los mismos.

En la presente forma de realización, el contenido de cenizas en la composición de resina de poliolefina después de la combustión es preferentemente del 0,05% en masa o inferior, de forma más preferida del 0,04% en masa o inferior y de forma incluso más preferida del 0,03% en masa o inferior.

[Producto moldeado]

El producto moldeado según la presente forma de realización comprende los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X o la composición de resina de poliolefina descrita anteriormente. El producto moldeado según la presente forma de realización puede utilizarse como un producto moldeado por inyección, un producto moldeado en hueco, un producto moldeado a presión, un producto moldeado al vacío, un producto moldeado por extrusión, etc., que presenta diversas formas tales como una lámina, una película o un tubo. En particular, el producto moldeado según la presente forma de realización que comprende la composición de resina de polipropileno es excelente en términos de equilibrio entre flexibilidad y resistencia al blanqueamiento por esfuerzo, no presenta ninguna precipitación, tal como sangrado, en la superficie del producto moldeado, y no presenta ninguna precipitación incluso cuando se utiliza en condiciones de pH elevado. Además, este producto moldeado tiene un contenido de cenizas de combustión bajo y es excelente en términos de rugosidad y de transparencia. Así, los presentes productos moldeados pueden utilizarse ampliamente para productos automovilísticos, productos arquitectónicos, diversos tipos de materiales de envoltura, bienes de consumo, etc. Entre otros, los presentes productos moldeados pueden utilizarse preferentemente en forma de diversos tipos de materiales de envoltura tales como una lámina y una película, productos moldeados que se utilizan para productos alimentarios, productos moldeados para uso médico, tales como un tubo y un bolsa para transfusiones, productos moldeados que se utilizan para materiales no tejidos y/o productos para la higiene tales como pañales desechables y/o productos sanitarios, y productos moldeados que se utilizan para materiales ópticos.

Ejemplos

A continuación, la presente forma de realización se describirá específicamente en los ejemplos siguientes. No obstante, estos ejemplos no pretenden limitar la presente forma de realización. En los Ejemplos y Ejemplos comparativos descritos a continuación, mediante los procedimientos que se mencionan a continuación, se preparan copolímeros de bloques hidrogenados, y después se producen composiciones de resina de poliolefina. Después de ello, se realizan comparaciones entre los mismos en términos de propiedades físicas. Después de realizar las comparaciones, se miden las propiedades de copolímeros de bloques hidrogenados y las propiedades físicas de composiciones de resina de poliolefina de la forma siguiente.

[Procedimientos de medición]

1) Contenido del bloque polimérico a (también denominado a continuación "contenido de estireno"), el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación (también denominado a continuación "el contenido de enlaces de vinilo del dieno conjugado") y la tasa de hidrogenación de enlaces insaturados basada en el compuesto del dieno conjugado.

El contenido del bloque polimérico a (contenido de estireno), el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 antes de la hidrogenación (el contenido de enlaces de vinilo del dieno conjugado) y la tasa de hidrogenación de un enlace insaturado basada en un compuesto de dieno conjugado se midieron mediante análisis de espectro de resonancia magnética nuclear (RMN). Se utilizó JNM-LA400 (fabricado por JEOL, denominación comercial) como aparato de medición, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente y la concentración de la muestra se estableció en 50 mg/ml. La frecuencia de observación se estableció en 400 MHz y se utilizó TMS (tetrametilsilano) como patrón de desplazamiento químico. El retardo del pulso se estableció en 2,904 segundos, el número de barridos se estableció en 64, la anchura de pulso se estableció en 45° y la temperatura de medición se estableció en 26°C. En estas condiciones, se llevaron a cabo las mediciones.

2) Medición del peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso, la distribución del peso molecular y la relación de acoplamiento

- El peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso del copolímero de bloques hidrogenado A se midieron mediante medición por GPC (aparato: LC-10 (fabricado por Shimadzu Corporation, denominación comercial), columna: 2 x TSKgel GMHXL (4,6 mm ID x 30 cm), disolvente: tetrahidrofurano), y se obtuvo cada uno como peso molecular con respecto a poliestireno, utilizando patrón de poliestireno disponible comercialmente. Además, la distribución del peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado A se obtuvo como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. Además, la relación de acoplamiento del copolímero de bloques hidrogenado A se obtuvo utilizando el área de pico antes del acoplamiento y el área de pico después del acoplamiento en la distribución del peso molecular medida por GPC.
- Además, el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso del polímero de resina en polvo B se obtuvieron cada uno como un peso molecular con respecto al poliestireno, utilizando patrón de poliestireno disponible comercialmente, mediante medición por GPC (aparato: HLC-8121 (Tosoh Corporation, denominación comercial), columna: 2 x TSKgel GMHHR-H (20)HT (7,8 mm ID x 30 cm), disolvente: o-diclorobenceno (DCB)). Adicionalmente, la distribución del peso molecular del polímero de resina en polvo B se obtuvo como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.
- 3) Índice de fluidez (en adelante denominado también "MFR")
- El MFR del copolímero de bloques hidrogenado A se midió según la norma ASTM D1238, a 230°C a una carga de 2,16 Kg.
- 4) Dureza (norma JIS-A) del copolímero de bloques hidrogenado A
- Cuatro láminas, que se obtuvieron en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 11, se laminaron según la norma JIS K6253 y se midió a continuación un valor momentáneo utilizando un durómetro de tipo A.
- 5) Punto de fusión
- El punto de fusión del polímero de resina en polvo B se midió utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC, MAC Science DSC3200S).
- 6) Cantidad de metal residual
- La cantidad de metal remanente en el polímero de resina en polvo B se midió mediante análisis elemental utilizando plasma de acoplamiento inductivo (ICP) (fabricado por Shimadzu Corporation, ICPS-7510).
- 7) Diámetro de partícula promedio y diámetro de partícula máximo
- El diámetro de partícula promedio y el diámetro de partícula máximo del polímero de resina en polvo B se midieron utilizando un aparato de medición de la distribución del tamaño de grano por difracción/dispersión láser (fabricado por Shimadzu Corporation, SALD-300V).
- 8) Ángulo de reposo
- El ángulo de reposo del polímero de resina en polvo B se midió mediante un procedimiento de inyección según la norma JIS R-9301-2.
- 9) Contenido de cenizas
- El polímero de resina en polvo B se dispuso en un crisol de porcelana y después se pesó. A continuación, se incineró a 750°C durante 6 horas en un horno eléctrico. El contenido de cenizas se obtuvo según la fórmula de cálculo siguiente:
- $$\% \text{ del contenido de cenizas} = [\text{peso de cenizas (g)} / \text{peso del polímero de resina en polvo B (g)}] \times 100$$
- 10) Cantidad de oligómero
- La cantidad de oligómero en el polímero de resina en polvo B se obtuvo extrayendo el polímero de resina en polvo B con metanol mediante el procedimiento de extracción Soxhlet y analizando a continuación el extracto obtenido mediante CG/EM (Agilent Technologies 6890/5973MSD) y realizando la medición del peso del extracto.
- 11) Procedimiento de ensayo de aglomeración
- La resistencia a la aglomeración de los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X obtenidos en cada uno de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11 se evaluó disponiendo 60 g de gránulos de un

5 copolímero de bloques hidrogenado A y una cantidad predeterminada de polímero de resina en polvo B en una bolsa de polietileno, agitándolo completamente, transfiriendo el producto resultante a un recipiente metálico cilíndrico con un diámetro de 6 cm, aplicando una carga de 1160 g al mismo, dejándolo a continuación en reposo a 60°C durante 20 horas, retirando después los gránulos del recipiente metálico, agitándolos después y midiendo a continuación la relación del peso de tres o más gránulos en aglomeración.

12) Dureza (norma JIS-A) del gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X

10 Cuatro láminas, que se obtuvieron en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11, se laminaron según la norma JIS K6253 y se midió a continuación un valor momentáneo utilizando un durómetro de tipo A.

13) Transparencia

15 Las láminas obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11 y las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se midieron en términos de turbidez, utilizando un aparato "NDH-1001DP" fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., y después se evaluaron.

14) Elasticidad de tracción

20 Según la norma JIS K6251, las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se punzonaron cada una en una pieza de ensayo JIS N° 5 y se midió la elasticidad de tracción a una velocidad de tracción de 200 mm/min.

25 15) Procedimiento de evaluación de la resistencia al blanqueamiento por esfuerzo (resistencia al blanqueamiento por doblado)

30 Las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se cortaron cada una en piezas de 5 cm de longitud y 1 cm de anchura. Cada una de las piezas se dobló completamente a 180° en dirección longitudinal y después se devolvió a su posición original. Después, se determinó el grado de blanqueamiento mediante observación visual.

- O: La pieza no se ha blanqueado.
- Δ: Permanece una ligera línea.
- X: Permanece una línea blanca clara.

35

16) Lisura superficial

40 La rugosidad superficial de cada una de las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se midió utilizando un microscopio láser (fabricado por Keyence Corporation; VK-X8500) (rugosidad promedio de 10 puntos: Rz).

17) Resistencia al sangrado

45 Las láminas obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11 y las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se cortaron cada una en piezas de 5 cm de longitud y 1 cm de anchura. Cada una de las piezas se dobló a 180° en dirección longitudinal y después se fijó con un clip. La pieza se dejó en una atmósfera a temperatura ambiente o a 121°C durante 24 horas. A continuación, se observó la presencia o ausencia de sangrado y de eflorescencia en el producto de peso molecular bajo mediante inspección visual, y después se evaluó siguiendo las pautas siguientes.

50

- O: No se observa absolutamente ningún sangrado.
- Δ: Se observa un ligero sangrado.
- X: Se observa sangrado.

55 18) Propiedades de precipitación en condiciones de pH elevadas

60 Las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se cortaron cada una en piezas de 10 cm de longitud y 5 cm de anchura. Las dos películas obtenidas se dispusieron en recipientes de vidrio de 300 ml y después se calentaron a 121°C durante 20 minutos. A continuación, se dispusieron 200 ml de una solución acuosa de hidróxido de potasio (pH 8,5) con exactitud en el recipiente de vidrio y el recipiente se cerró después herméticamente. El recipiente se dejó a temperatura ambiente durante 1 semana, y después se observó mediante inspección visual la presencia o la ausencia de un precipitado, y después se evaluó siguiendo las pautas siguientes.

- O: No se observa absolutamente ninguna precipitación.
- Δ: Se observa una ligera precipitación.

X: Se observa precipitación.

19) Contenido de cenizas de combustión

5 Se utilizaron como muestra 2 g de cada una de las láminas obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11 y las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22. Cada una de las muestras se dispuso en un crisol de porcelana y después se pesó. A continuación, la muestra se incineró en un horno eléctrico a 750°C durante 6 horas. El contenido de cenizas se obtuvo según la fórmula de cálculo siguiente:

10

$$\% \text{ del contenido de cenizas} = [\text{peso de cenizas (g)} / \text{peso de la muestra (g)}] \times 100$$

20) Ensayo de impacto por dardos

15 Usando un analizador de impacto por dardos fabricado por Toyo Seiki, según la norma JIS K7124, las películas obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 12 a 22 se cortaron cada una en una pieza de ensayo de 30 cm de longitud y 30 cm de anchura, y se llevó a cabo un ensayo de impacto por dardo. La resistencia al impacto obtenida se evaluó siguiendo las pautas siguientes.

20 Es decir, la resistencia al impacto se midió en condiciones de diámetro del misil = 50 mm, peso del misil = 2,2 kg y altura del peso de caída = 45 cm a 150 cm.

⊙: Resistencia al impacto de 32 J o superior

○: Resistencia al impacto de 28 J o superior e inferior a 32 J

25

X: Resistencia al impacto inferior a 28 J

[Materiales utilizados]

30 Se utilizaron el copolímero de bloques hidrogenado A, el polvo B y la resina de polipropileno C siguientes en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

<Copolímero de bloques hidrogenado A>

(Preparación del catalizador de hidrogenación)

35

Se preparó un catalizador de hidrogenación que se utiliza en la reacción de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado A mediante el procedimiento siguiente. Se añadió 1 l de ciclohexano, que se había secado y purificado, a un recipiente de reacción sustituido con nitrógeno y después se añadieron al mismo 100 mmol de dicloruro de bis(η⁵-ciclopentadienil)titanio. Mientras se agitaba completamente la mezcla obtenida, se añadió a la misma una solución de n-hexano que contenía 200 mmol de trimetil-aluminio. La mezcla así obtenida se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días.

40

(Preparación del copolímero de bloques de hidrogenación A)

45 <A-1>

Utilizando un aparato de agitación con un volumen interno de 10 l y un reactor de tanque equipado con una camisa, se llevó a cabo una polimerización por lotes. En primer lugar, se añadió 1 l de ciclohexano al recipiente de reacción. A continuación, se añadieron 0,065 partes en masa de n-butil-litio (en adelante denominado "Bu-Li") sobre la base de 100 partes en masa de monómeros totales; se añadieron 1,8 moles de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (en adelante denominado también "TMEDA") sobre la base de 1 mol de Bu-Li; y se añadieron 0,04 moles de t-pentóxido de sodio (en adelante denominado "NaOAm") sobre la base de TMEDA. Como primera etapa, se añadió una solución de ciclohexano (concentración: 20% en masa) que contenía 6,5 partes en masa de estireno al recipiente en un periodo de 10 minutos, y después, se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos adicionales (controlando la temperatura a 60°C durante la polimerización). Subsiguientemente, como segunda etapa, se añadió una solución de ciclohexano (concentración: 20% en masa) que contenía 82 partes en masa de butadieno al recipiente en un periodo de 60 minutos, y después, se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos adicionales (controlando la temperatura a 60°C durante la polimerización). Subsiguientemente, como tercera etapa, se añadió una solución de ciclohexano (concentración: 20% en masa) que contenía 6,5 partes en masa de estireno al recipiente en un periodo de 10 minutos, y después, se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos adicionales (controlando la temperatura a 60°C durante la polimerización). Subsiguientemente, como cuarta etapa, se añadió una solución de ciclohexano (concentración: 20% en masa) que contenía 5 partes en masa de butadieno al recipiente en un periodo de 5 minutos, y después, se llevó a cabo la polimerización durante 10 minutos adicionales (controlando la temperatura a 60°C durante la polimerización).

50

55

60

65

Con respecto al copolímero de bloques obtenido, el contenido de estireno era del 13% en masa, el contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de butadieno antes de la hidrogenación era del 78%, el peso molecular promedio en peso era de 160000 y la distribución del peso molecular era de 1,05.

5 Subsiguientemente se añadió el catalizador de hidrogenación descrito anteriormente, 100 ppm de titanio, a 100 partes en masa del copolímero de bloques obtenido, y la reacción de hidrogenación se llevó a cabo después a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa y a una temperatura de 70°C. A continuación se añadió metanol al producto de reacción y se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) como estabilizante a 100 partes en masa del polímero de bloques. La tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (A-1) obtenida era del 98% y el MFR del mismo era de 5 g/10 minutos. Los resultados del análisis del copolímero de bloques hidrogenado (A-1) obtenido se muestran en la tabla 1.

<A-2>

15 Se produjo un copolímero de bloques hidrogenado (A-2) de la misma forma que el copolímero de bloques hidrogenado (A-1). No obstante, la cantidad de Bu-Li añadida a 100 partes en masa de monómeros totales se estableció en 0,11 partes en masa, la cantidad de TMEDA añadida a 1 mol de Bu-Li se estableció en 0,45 moles, no se añadió NaOAm, la cantidad de estireno utilizada en la primera y la tercera etapas se estableció en 9 partes en masa, la cantidad de butadieno utilizada en la segunda etapa se estableció en 79 partes en masa y la cantidad de butadieno utilizada en la cuarta etapa se estableció en 3 partes en masa.

Con respecto al copolímero de bloques hidrogenado obtenido (A-2), el contenido de estireno era del 18% en masa, el contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de butadieno antes de la hidrogenación era del 52%, el peso molecular promedio en peso era de 110000 y la distribución del peso molecular era de 1,03. Además, la tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (A-2) obtenido era del 99% y el MFR del mismo era de 4 g/10 minutos. Los resultados del análisis del copolímero de bloques hidrogenado (A-2) obtenido se muestran en la tabla 1.

<A-3>

30 Se produjo un copolímero de bloques hidrogenado (A-3) de la misma forma que el copolímero de bloques hidrogenado (A-2). No obstante, la cantidad de Bu-Li añadida a 100 partes en masa de monómeros totales se estableció en 0,13 partes en masa, la cantidad de TMEDA añadida a 1 mol de Bu-Li se estableció en 0,65 moles, no se añadió NaOAm, la cantidad de estireno utilizada en la primera y la tercera etapas se estableció en 9 partes en masa y la cantidad de butadieno utilizada en la segunda etapa se estableció en 82 partes en masa.

Con respecto al copolímero de bloques hidrogenado obtenido (A-3), el contenido de estireno era del 18% en masa, el contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de butadieno antes de la hidrogenación era del 60%, el peso molecular promedio en peso era de 130000 y la distribución del peso molecular era de 1,04. Además, la tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (A-3) obtenido era del 99% y el MFR del mismo era de 6 g/10 minutos. Los resultados del análisis del copolímero de bloques hidrogenado (A-3) obtenido se muestran en la tabla 1.

<A-4>

45 Se produjo un copolímero de bloques hidrogenado (A-4) de la misma forma que el copolímero de bloques hidrogenado (A-2). No obstante, la cantidad de Bu-Li añadida a 100 partes en masa de monómeros totales se estableció en 0,13 partes en masa, la cantidad de TMEDA añadida a 1 mol de Bu-Li se estableció en 0,3 moles, no se añadió NaOAm, la cantidad de estireno utilizada en la primera y la tercera etapas se estableció en 16 partes en masa y la cantidad de butadieno utilizada en la segunda etapa se estableció en 68 partes en masa. El copolímero de bloques hidrogenado (A-4) tenía una estructura a-b-a (estructura de tribloque).

Con respecto al copolímero de bloques hidrogenado obtenido (A-4), el contenido de estireno era del 32% en masa, el contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de butadieno antes de la hidrogenación era del 35%, el peso molecular promedio en peso era de 80000 y la distribución del peso molecular era de 1,03. Además, la tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (A-4) obtenido era del 99% y el MFR del mismo era de 3 g/10 minutos. Los resultados del análisis del copolímero de bloques hidrogenado (A-4) obtenido se muestran en la tabla 1.

<A-5>

60 Se produjo un copolímero de bloques hidrogenado (A-5) de la misma forma que el copolímero de bloques hidrogenado (A-4). No obstante, la cantidad de Bu-Li añadida a 100 partes en masa de monómeros totales se estableció en 0,15 partes en masa, la cantidad de TMEDA añadida a 1 mol de Bu-Li se estableció en 1,5 moles, la cantidad de estireno utilizada en la primera etapa se estableció en 33 partes en masa y la cantidad de butadieno utilizada en la segunda etapa se estableció en 67 partes en masa. Después de completar la

polimerización con una estructura a-b (estructura de dibloque), se añadió una solución en ciclohexano de benzoato de etilo que se utilizó como agente de acoplamiento bifuncional al producto de reacción, de forma que la cantidad del benzoato de etilo pudiera ser un equivalente molar de 0,38 veces la cantidad de Bu-Li (1 mol). A continuación, mientras la temperatura del recipiente de reacción se ajustaba a 70°C, la reacción se llevó a cabo durante 10 minutos.

Con respecto al copolímero de bloques hidrogenado obtenido (A-5), el contenido de estireno era del 33% en masa, el contenido de enlaces de vinilo de una parte de bloque de butadieno antes de la hidrogenación era del 75%, la relación de acoplamiento era del 40%, el peso molecular promedio en peso era de 100000 y la distribución del peso molecular era de 1,71. Además, la tasa de hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (A-5) obtenido era del 45% y el MFR del mismo era de 18 g/10 minutos. Los resultados del análisis del copolímero de bloques hidrogenado (A-5) obtenido se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Contenido de estireno	(% en peso)	13	18	18	32	33
Contenido de enlaces de vinilo del dieno conjugado	(%)	78	52	60	35	75
Tasa de hidrogenación del enlace insaturado	(%)	98	99	99	99	45
MFR	(g/10 min)	5	4	6	3	18
Dureza	(JIS A)	42	60	66	79	73
Relación de acoplamiento	(%)	-	-	-	-	40

<Polímero de resina en polvo B (agente de espolvoreo)>

El polvo de espolvoreo de polímero de resina (agentes de espolvoreo) utilizado se muestran en la tabla 2.

B-1: polietileno en polvo (en adelante denominado también "PE"), diámetro de partícula promedio: 4 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-2: polietileno en polvo, diámetro de partícula promedio: 7 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-3: polietileno en polvo, diámetro de partícula promedio: 17 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-4: polietileno en polvo, diámetro de partícula promedio: 11 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-5: polietileno en polvo, diámetro de partícula promedio: 25 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-6: polipropileno en polvo (en adelante denominado también "PP"), diámetro de partícula promedio: 18 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-7: polipropileno en polvo, diámetro de partícula promedio: 8 µm (fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.)

B-8: estearato de calcio (en adelante denominado también "Cast"), diámetro de partícula promedio: 11 µm (fabricado por NOF CORPORATION)

B-9: etilenbisestearilamida (en adelante denominada también "EBS"), diámetro de partícula promedio: 18 µm (fabricado por NOF CORPORATION)

[Tabla 2]

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
Tipo		PE	PE	PE	PE	PE	PP	PP	Cast	EBS
Punto de fusión	(°C)	121	126	105	115	105	160	145	156	145
Cantidad metálica residual	(ppm)	3,7	18	0,8	81,5	0,8	119,3	35	-	-
Peso molecular promedio en número	(Mn)	4500	2200	32000	16000	32000	4800	2500	-	-
Diámetro de partícula promedio	(µm)	4	7	17	11	25	18	8	11	18
Diámetro de partícula máximo	(µm)	13	22	61	44	87	64	28	-	-
Ángulo de reposo	(°)	59	58	47	57	43	54	62	-	-
Contenido de cenizas	%	0,002	0,007	0,001	0,01	0,001	0,012	0,009	9,5	-
Cantidad de oligómero	%	0,12	0,17	0,023	0,33	0,023	0,22	0,35	-	-

<Resina de poliolefina C>

Resina de PP aleatorio (fabricada por Japan Polypropylene Corporation, denominación comercial: "Novatec EG6D")

5

[Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 y 11]

10

Se mezclaron gránulos del copolímero de bloques hidrogenado A con el polvo B a una relación de mezclado de A/B = 100/0,5 utilizando un tambor, con el fin de obtener gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X1 a X13. Los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X obtenidos se sometieron a moldeo por compresión, con el fin de producir una lámina con un espesor de 2 mm. Los resultados de la evaluación de los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X se muestran en la tabla 3.

15

Debe indicarse que los gránulos de copolímero de bloques hidrogenado X de los Ejemplos 1 a 4 se lavaron cada uno con metanol, y el metanol se evaporó después, con el fin de recuperar el polietileno en polvo B. Con ello, se confirmó que el polietileno en polvo B se adhería a la superficie del gránulo del copolímero de bloques hidrogenado A.

[Tabla 3]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11
Copolímero de bloques hidrogenado A	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15
	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polímero de resina en polvo B	B-1	B-2	-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
	0,5	0,5	0	1,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Resistencia a la aglomeración	0,7	0,9	99	0,1	42	25	85	5,3	1,8	1,2	2,2	0,3	0,1	0,1	29
Transparencia	4,4	4,5	4,3	15,7	4,7	4,6	6,2	4,5	4,4	8,5	12,5	4,6	5,3	3,8	4,1
Dureza (JIS A)	42	43	42	44	42	42	42	43	43	43	42	61	66	79	73
Contenido de cenizas de combustión	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	0,05	<0,02	0,22	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Resistencia al sangrado	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	X	0	0	0	0

[Ejemplos 5 a 8 y Ejemplos comparativos 12 y 22]

5 Los gránulos del copolímero de bloques hidrogenado X de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 11 se
mezclaron cada uno con resina de PP aleatorio, con el fin de obtener las composiciones de resina de poliolefina de
los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 2 a 22. Utilizando una extrusora de tornillo único venteada que tenía
una temperatura de cilindro de 200°C, una temperatura de boquilla T de 200°C y un diámetro de tornillo de 40 mm, la
composición de resina de poliolefina obtenida (gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X/Resina de PP
aleatorio = 30/70) se sometió a un moldeo de película por extrusión a una cantidad de descarga de 5 kg/h, un
10 espesor de ranura de boquilla T de 0,5 mm, una anchura de ranura de boquilla de 400 mm y una temperatura de
superficie de rodillos de molino de 45°C, mientras que la velocidad de admisión se controló para que tuviera un
espesor de película de 0,25 mm, con el fin de obtener una película de la composición de resina de poliolefina. Debe
indicarse que el espesor de la película se obtuvo cortando la película a un tamaño de 300 mm de anchura y 200 mm
de longitud, midiendo el espesor en un total de 10 ubicaciones (es decir, 5 ubicaciones en la dirección de anchura de
15 la porción superior y 5 ubicaciones en la dirección de anchura de la porción inferior de la película), realizando la
misma medición que se ha descrito anteriormente sobre otra película para medir un espesor en un total de 20
ubicaciones y después obteniendo el promedio de los valores. Los resultados de la evaluación de las composiciones
de resina de poliolefina se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16	Ej. comp. 17	Ej. comp. 18	Ej. comp. 19	Ej. comp. 20	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 21	Ej. comp. 22
Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado X	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15
Copolímero de bloques hidrogenado A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Polímero de resina en polvo B	B-1	B-2	-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
Espesores de película (mm)	0,245	0,248		0,2-0,3		0,23-0,27		0,247	0,249	0,251	0,253	0,25	0,25	0,253	0,242
Transparencia	5	6,5		23,5		13,5		10,6	10,1	21,2	17,2	9	8	27,8	31,5
Elasticidad de tracción (MPa)	360	358		378		365		359	357	361	364	590	650	1100	920
Resistencia al blanqueamiento por esfuerzo	O	O		Δ		O		O	O	Δ	O	O	Δ	X	X
Lisura de superficie (µm)	13,5	17,5		12,2		23,5	No moldeable debido a aglomeración	25	27	29,5	35	19,5	21,5	43,5	48
Resistencia al sangrado	O	O		O		O		O	O	X	X	O	O	O	O
Propiedad de precipitación en condiciones de pH elevadas	O	O		O		O		O	O	X	O	O	O	O	O
Contenido de cenizas de combustión (% en peso)	<0,01	<0,01		<0,01		0,015		0,02	<0,01	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ensayo de impacto con dardo	O	O		X		O		O	O	O	O	⊙	⊙	X	X

Debe indicarse que el moldeo no puede llevarse a cabo debido a la aglomeración en los Ejemplos comparativos 12, 14 y 16. Además, en los Ejemplos comparativos 13 y 15, se encontró una moldeabilidad inestable, y se observó una variación en el espesor.

- 5 La presente solicitud se basa en una solicitud de patente japonesa (solicitud de patente japonesa N° 2012-143103) presentada en la Oficina de Patentes de Japón el 26 de junio de 2012; cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia.

Aplicabilidad industrial

- 10 El producto moldeado de la presente forma de realización, que comprende gránulos de copolímero de bloques hidrogenado, a los que se aplica polietileno en polvo B, o una composición de resina de poliolefina, puede utilizarse como un producto moldeado por inyección, un producto moldeado en hueco, un producto moldeado a presión, un
15 producto moldeado al vacío, un producto moldeado por extrusión, etc., que presenta diversas formas tales como una lámina, una película o un tubo. En particular, un producto moldeado de la composición de resina de poliolefina de la presente invención es excelente en términos de lisura de superficie (propiedad de transcripción de rodillo durante el moldeo de una lámina) y de equilibrio entre la flexibilidad y la resistencia al blanqueamiento por esfuerzo del producto moldeado, no presenta precipitación, tal como sangrado, sobre la superficie del producto moldeado y no presenta precipitación incluso cuando se utiliza en condiciones del pH elevadas. Además, este producto moldeado
20 tiene un contenido de cenizas de combustión bajo y es excelente en términos de rugosidad y de transparencia. Así, los presentes productos moldeados pueden utilizarse ampliamente para productos automovilísticos, productos arquitectónicos, diversos tipos de materiales de envoltura, bienes de consumo, etc. Entre otros, los presentes productos moldeados pueden utilizarse preferentemente en forma de diversos tipos de materiales de envoltura tales como una lámina y una película, productos moldeados que se utilizan para productos alimentarios, productos
25 moldeados para uso médico, tales como un tubo y un bolsa para transfusiones, productos moldeados que se utilizan para materiales no tejidos y/o productos para la higiene tales como pañales desechables y/o productos sanitarios, y productos moldeados que se utilizan para materiales ópticos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado que comprende 100 partes en masa de un producto moldeado en forma de gránulos de un copolímero de bloques hidrogenado A y de 0,01 a 1,5 partes en masa de un agente de espolvoreo de polietileno en polvo B,
- 10 en el que el copolímero de bloques hidrogenado A comprende por lo menos un bloque polimérico a que comprende principalmente una unidad monomérica vinilaromática y por lo menos un bloque polimérico b que comprende principalmente una unidad monomérica de dieno conjugado, siendo el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación del 40% al 90%,
- 15 el copolímero de bloques hidrogenado A tiene una dureza (norma JIS-A) de 30° a 67°,
- un contenido del bloque polimérico a en el copolímero de bloques hidrogenado A es del 5% al 30% en masa, y
- el polietileno en polvo B tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 o inferior, un diámetro de partícula promedio de 1 a 15 μm y un ángulo de reposo de 45° a 70°.
- 20 2. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 1, en el que el polietileno en polvo B se adhiere a una superficie del copolímero de bloques hidrogenado A.
3. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 1 o 2, en el que el polietileno en polvo B tiene un punto de fusión de 110°C o superior.
- 25 4. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que está hidrogenado el 80% o más de un enlace doble insaturado olefínico contenido en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación.
- 30 5. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que
- la unidad monomérica vinilaromática comprende una unidad de estireno y
- la unidad monomérica de dieno conjugado comprende una unidad de butadieno.
- 35 6. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b antes de la hidrogenación es del 40% al 60%.
- 40 7. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el total del contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el bloque polimérico b contenido antes de la hidrogenación es superior al 60% y del 90% o inferior.
- 45 8. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
- el copolímero de bloques hidrogenado A comprende la estructura de tetrabloque siguiente: el bloque polimérico a - el bloque polimérico b (b1) - el bloque polimérico a - el bloque polimérico b (b2), y
- una masa del b2 es del 0,5% al 9% en masa con respecto a la masa total del copolímero de bloques hidrogenado A y la masa del b1 es el 50% o más superior a la masa del b2.
- 50 9. Gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que
- el polietileno en polvo B tiene un diámetro de partícula promedio de 1 a 10 μm y
- el polietileno en polvo B tiene un ángulo de reposo de 50° a 65°.
- 55 10. Producto moldeado que comprende el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 60 11. Composición de resina de poliolefina que comprende el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y una resina de poliolefina C, en la que
- el gránulo de copolímero de bloques hidrogenado/la resina de poliolefina C = 3 a 97 partes en masa/97 a 3 partes en masa.
12. Producto moldeado que comprende la composición de resina de poliolefina según la reivindicación 11.