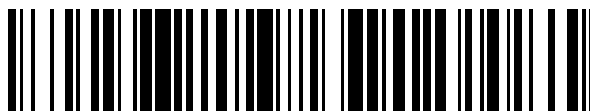


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 711**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)
B65D 39/04 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
A61J 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/JP2015/061559**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15159912**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15779576 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3133121**

54 Título: **Composición de elastómero termoplástico, tapón para recipiente médico, y recipiente médico**

30 Prioridad:

16.04.2014 JP 2014084726
16.04.2014 JP 2014084722
17.10.2014 JP 2014212324
17.10.2014 JP 2014212323

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YAGI, NORIKO y
HORIUCHI, MIKA

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 686 711 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de elastómero termoplástico, tapón para recipiente médico, y recipiente médico.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de elastómero termoplástico, a un tapón para un recipiente médico, y a un recipiente médico.

10 Técnica anterior

Dependiendo de la manera en la que se usa un recipiente médico, tal como una bolsa de disolución de infusión, el líquido puede permanecer en el recipiente incluso después del uso. En los casos en los que el líquido permanece en un recipiente médico de esta manera, hay preocupaciones de que si una aguja de inyección médica se retira del tapón unido al recipiente, entonces el líquido que queda en el recipiente se escapará o se derramará. Por lo tanto, es necesario que los tapones para recipientes médicos sean resellables, y que tengan una resistencia al escape de líquidos.

Los cauchos de isopreno, cauchos de butadieno, cauchos de butilo, y mezclas de los mismos, se usan para tapones para recipientes médicos desde las perspectivas de resellabilidad y resistencia al escape de líquidos. Sin embargo, en los casos en los que se usan los cauchos mencionados anteriormente, es necesario llevar a cabo al menos una etapa de añadir un aditivo, tal como una carga, ablandante o agente vulcanizante, y entonces amasar, o una etapa de vulcanización para suministrar una mezcla de cauchos amasada a un molde para un tapón, y después calentar y someter a presión. Sin embargo, estas etapas son complejas y requieren un equipo a gran escala, y por lo tanto implican problemas tales como costes de producción elevados.

Además, los tapones de caucho para recipientes médicos mencionados anteriormente pueden causar un problema de degradación causada por dobles enlaces en los componentes del caucho durante el almacenamiento, y los componentes del caucho degradados se pueden transferir a los medicamentos líquidos.

Las agujas de plástico sustituyen a las agujas de inyección metálicas convencionales por razones tales como manipulabilidad y seguridad. Debido a que las agujas de plástico son menos rígidas que las agujas metálicas, el diámetro de la aguja debe ser mayor, a fin de asegurar la rigidez de la aguja. Sin embargo, si aumenta el diámetro de la aguja, aumenta la resistencia (resistencia al pinchazo de la aguja) en la perforación en un tapón para un recipiente médico.

En años recientes se han propuesto tapones hechos de elastómeros termoplásticos, a fin de resolver los problemas mencionados anteriormente. Por ejemplo, el Documento 1 de Patente describe un tapón para uso médico que comprende una composición de resina médica, que comprende un copolímero en bloque hidrogenado, una resina de petróleo hidrogenada, una resina de polifenilenoéter, una resina olefínica de tipo descomposición de peróxido, y un ablandante de caucho de tipo no aromático. Además, el Documento 2 de Patente describe un tapón de caucho para uso médico, que se obtiene moldeando una composición de resina que comprende un copolímero en bloque hidrogenado, un ablandante para cauchos a base de hidrocarburos, y una resina a base de poliolefinas.

45 Listado de referenciasDocumento de patente

50 Documento 1 de patente: Publicación de patente japonesa abierta al público nº 2012-57162
Documento 2 de patente: Publicación de patente japonesa abierta al público nº 2012-25944

Sumario**55 Problema técnico**

Sin embargo, el tapón para uso médico descrito en el documento 1 de patente se obtuvo suponiendo que una aguja perfora el tapón durante solamente un período de tiempo corto, y de este modo sufre el problema de que no es capaz de lograr una resistencia satisfactoria al escape de líquidos al retirar la aguja del tapón durante un período de tiempo prolongado. El tapón de caucho para uso médico descrito en el documento 2 de patente tampoco es satisfactorio en términos de resistencia al escape de líquidos en los casos en los que una aguja perfora el tapón durante un período de tiempo prolongado.

65 Debido a que los tapones para recipientes médicos obtenidos usando elastómeros termoplásticos tales como los mencionados anteriormente son insatisfactorios en términos de resistencia al escape de líquidos, los tapones necesitan ser gruesos, pero si el grosor de un tapón aumenta, la resistencia al pinchazo de la aguja aumenta

adicionalmente, provocando de ese modo un problema de manera que una aguja de inyección no perfora bien el tapón.

5 El incremento de la blandura del tapón para reducir la resistencia al pinchazo de la aguja conduce a problemas de que la aguja se caerá del tapón durante el uso, y que disminuirá la fuerza de agarre de la aguja (propiedades de retención de la aguja). Por lo tanto, es importante mantener un buen balance entre la resistencia al pinchazo de la aguja, la resistencia al escape de líquidos, y las propiedades de retención de la aguja.

10 A partir de los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de elastómero termoplástico que tiene una resistencia al pinchazo de la aguja y resistencia al escape de líquidos particularmente excelentes, un tapón para un recipiente médico, y un recipiente médico.

15 Solución al problema

Como resultado de la investigación cuidadosa sobre cómo resolver los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores encontraron que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver mediante una composición de elastómero termoplástico que comprende un copolímero en bloque hidrogenado específico, una resina de polifeniléneter, una resina a base de polipropileno, y un ablandante no aromático, en proporciones específicas, y de ese modo completaron la presente invención.

Esto es, la presente invención es como se expone a continuación:

25 [1] Una composición de elastómero termoplástico, que comprende:

de 100 partes en masa de un copolímero en bloque hidrogenado (a);

de 3 a 50 partes en masa de una resina a base de polipropileno (b);

30 de 5 a 100 partes en masa de una resina de polifeniléneter (c); y

de 50 a 200 partes en masa de un ablandante no aromático (d), en la que

35 el copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende:

un copolímero en bloque hidrogenado (a-1') que es capaz de formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, y al menos un bloque polimérico B1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal; y

40 un copolímero en bloque hidrogenado (a-2) que es capaz de formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, y al menos un bloque polimérico B2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal,

45 un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es de 140.000 a 350.000,

50 un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es de 50.000 a 120.000, y

55 una relación de masa ((a-1')/(a-2)) del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es de 70/30 a 95/5.

[2] La composición de elastómero termoplástico según [1], en la que un contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es de 10 a 25% en masa.

60 [3] La composición de elastómero termoplástico según [1] o [2], en la que un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es de 40 a 60% en moles.

65 [4] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [3], en la que el calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es menor que 0,5 J/g.

- 5
- [5] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [4], en la que un contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es de 26 a 70% en masa.
- [6] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [5], en la que un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es de 30 a 60% en moles.
- 10
- [7] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [6], en la que el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') tiene al menos dos bloques poliméricos A1 y al menos dos bloques poliméricos B1, y
- 15
- al menos uno de los bloques poliméricos B1 está situado en un extremo del polímero, y un contenido de dicho bloque polimérico B1 situado en un extremo del polímero es de 0,5 a 9% en masa.
- [8] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [7], en la que una viscosidad reducida de la resina de polifeniléneter (c) es de 0,15 a 0,70 dl/g.
- 20
- [9] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [8], en la que el ablandante no aromático (d) es un ablandante no aromático (d-1) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 300 a 400 mm²/s.
- 25
- [10] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [8], en la que el ablandante no aromático (d) es un ablandante no aromático (d-2) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 100 mm²/s o menor.
- 30
- [11] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [8], en la que el ablandante no aromático (d) es una mezcla de un ablandante no aromático (d-1) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 300 a 400 mm²/s y un ablandante no aromático (d-2) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 100 mm²/s o menor,
- 35
- la relación de masa ((d-1)/(d-2)) del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2) es de 30/70 a 60/40, y
- un contenido total del ablandante no aromático (d-1) y del ablandante no aromático (d-2) es de 100 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
- 40
- [12] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [11], en la que un peso molecular medio en número Mn(A1') de una cadena de bloques de un bloque polimérico A1' que tiene el peso molecular medio en número más grande entre los bloques poliméricos A1 es de 50.000 a 60.000,
- 45
- el peso molecular medio en número Mn(c) de la resina de polifeniléneter (c) es de 1.000 a 50.000, y
- $$Mn(A1')/Mn(c) = 1,2-3,0.$$
- [13] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [12], en la que un contenido de la resina a base de polipropileno (b) es de 15 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
- 50
- [14] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [13], en la que un diámetro promedio de partículas de la resina de polifeniléneter (c) es de 100 a 500 μm.
- 55
- [15] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [14], que tiene una dureza de 40 o menor, y un adelgazamiento de compresión de 35% o menor.
- [16] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [15], que comprende además negro de carbón (e) y/o una carga inorgánica (f) en una cantidad de 3 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
- 60
- [17] La composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [16], que se reticula parcialmente en presencia de un peróxido orgánico (g).
- 65
- [18] Un tapón para un recipiente médico, que comprende un material de sellado que comprende la composición de elastómero termoplástico según uno cualquiera de [1] a [17].

[19] Un recipiente médico que comprende el tapón para un recipiente médico según [18].

Efectos ventajosos de la invención

5 Según la presente invención, es posible obtener una composición de elastómero termoplástico, un tapón para un recipiente médico, y un recipiente médico que obtiene una excelente resistencia al pinchazo de la aguja y resistencia al escape de líquidos.

Descripción de formas de realización

10 A continuación se explicarán con detalle unas formas de realización para llevar a cabo la presente invención (en adelante denominadas en la presente memoria simplemente como "la presente forma de realización"). La presente invención no está limitada a la forma de realización proporcionada a continuación, y se puede alterar de diversas formas dentro del alcance de la invención.

15 Una composición de elastómero termoplástico de la presente forma de forma de realización comprende 100 partes en masa de (a) un copolímero en bloque hidrogenado, de 3 a 50 partes en masa de (b) una resina a base de polipropileno, de 5 a 100 partes en masa de (c) una resina de polifenilenoéter, y de 50 a 200 partes en masa de (d) un ablandante no aromático; el copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende un copolímero en bloque hidrogenado (a-1') que es capaz de formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal y al menos un bloque polimérico B1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal, y un copolímero en bloque hidrogenado (a-2) que es capaz de formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal y al menos un bloque polimérico B2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal; el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es de 140.000 a 350.000, el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es de 50.000 a 120.000, y la relación de masa del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) ((a-1')/(a-2)) es de 70/30 a 95/5.

25 Al constituirla de esta manera, la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización exhibe excelente resistencia al escape de líquidos. Además, la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización es flexible, y exhibe excelente resistencia al pinchazo de la aguja. Ahora se explicará con detalle cada componente.

<Copolímero de bloques hidrogenado (a-1')>

40 El copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es un copolímero en bloque hidrogenado formado hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A1 que comprende unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal y al menos un bloque polimérico B1 que comprende unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal.

45 En la presente forma de realización, el bloque polimérico A1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal significa que el contenido de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A1 es mayor que 50% en masa, preferentemente no menor que 60% en masa, más preferentemente no menor que 70% en masa, preferentemente además no menor que 80% en masa, y aún preferentemente además no menor que 90% en masa.

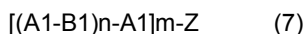
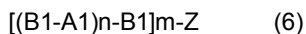
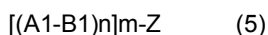
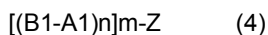
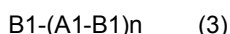
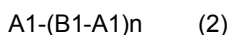
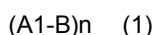
50 De forma similar, el bloque polimérico B1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal significa que el contenido de unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el bloque polimérico B1 es mayor que 50% en masa, preferentemente no menor que 60% en masa, más preferentemente no menor que 70% en masa, preferentemente además no menor que 80% en masa, y aún preferentemente además no menor que 90% en masa.

55 En la presente forma de realización, las unidades de monómero que constituyen los copolímeros de bloque se nombran tras los monómeros de los que se derivan las unidades de monómero. Por ejemplo, "unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático" significa una unidad constituyente de un polímero producido polimerizando compuestos de hidrocarburo vinilaromático, que son monómeros, y tiene una estructura molecular en la que dos átomos de carbono del grupo etileno sustituyente derivado del grupo vinilo sustituyente son sitios enlazantes. Además, "unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado" significa una unidad constituyente de un polímero producido polimerizando compuestos de dieno conjugado, que son monómeros, y tiene una estructura molecular en la que dos átomos de carbono de la olefina derivada del monómero de compuesto de dieno conjugado son sitios enlazantes.

En la presente forma de realización, un monómero que se puede usar para una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A1 es un compuesto que tiene un grupo vinilo y un anillo aromático. Los monómeros de compuesto de hidrocarburo vinilaromático no están limitados a aquellos dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. De éstos, estireno, α -metilestireno y divinilbenceno se pueden usar de forma ventajosa desde las perspectivas de propiedades de polimerización y propiedades físicas. Estos monómeros de compuesto de hidrocarburo vinilaromático se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

Un monómero que se puede usar para una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado en el bloque polimérico B1 es una diolefina que tiene un par de dobles enlaces conjugados (dos dobles enlaces que están enlazados de manera conjugada). Los compuestos de dieno conjugado no están limitados a aquellos dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. De éstos, 1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) se pueden usar de forma ventajosa desde las perspectivas de propiedades de polimerización y propiedades físicas. Estos monómeros de compuesto de dieno conjugado se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

El copolímero en bloque hidrogenado (a-1') no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos tienen estructuras tales como las representadas por las fórmulas generales (1) a (7) a continuación. Además, el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') puede contener una pluralidad de estructuras, tales como las representadas por las fórmulas generales (1) a (7) a continuación, en proporciones arbitrarias.



En las fórmulas generales proporcionadas anteriormente, A1 es un bloque polimérico que contiene una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, y B1 es un bloque polimérico que contiene una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal. La frontera entre el bloque polimérico A1 y el bloque polimérico B1 no necesariamente tiene que ser clara. Además, n es un número entero de 1 o superior, y preferentemente un número entero de 1 a 5. m es un número entero de 2 o superior, preferentemente un número entero de 2 a 11, y más preferentemente un número entero de 2 a 8. Z es un resto de un agente de acoplamiento. En la presente memoria, resto de agente de acoplamiento significa un resto de un agente de acoplamiento después de ser usado para enlazar una pluralidad de copolímeros que comprenden unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado y unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático entre un bloque polimérico A1 y un bloque polimérico A1, entre un bloque polimérico B1 y un bloque polimérico B1, o entre un bloque polimérico A1 y un bloque polimérico B1. El agente de acoplamiento no está limitado a los proporcionados a continuación, pero sus ejemplos incluyen los compuestos polihalogenados y ésteres de ácido mencionados a continuación.

En las fórmulas generales proporcionadas anteriormente, las unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A1 y en el bloque polimérico B1 pueden estar distribuidas uniformemente, o distribuidas a modo de estrechamiento. Además, en los casos en los que el bloque polimérico A1 y el bloque polimérico B1 sean bloques copoliméricos de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático y unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado, dichos bloques copoliméricos pueden contener múltiples secciones en las que las unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático están uniformemente distribuidas y/o distribuidas a modo de estrechamiento. Además, las secciones de los bloques copoliméricos mencionadas anteriormente pueden contener una pluralidad de secciones que tienen diferentes contenidos de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático.

En los casos en los que el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') tiene al menos dos bloques poliméricos A1 y al menos dos bloques poliméricos B1, es preferible que al menos un bloque polimérico B1 esté situado en un extremo del polímero, y que el contenido de los bloques poliméricos B1 situados en el extremo del polímero sea 0,5 a 9% en masa, y más preferentemente 1 a 7% en masa. Al tener al menos un bloque polimérico B1 en el

extremo del polímero y ajustar el contenido de los bloques poliméricos B1 situados en el extremo polimérico para que sea 0,5 a 9% en masa, la flexibilidad tiende a mejorar aún más. El contenido de los bloques poliméricos B situados en el extremo del polímero se puede determinar calculando la masa del dieno conjugado polimerizado en los extremos del polímero y la masa total de monómeros usados en la reacción de polimerización.

5 El peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es de 140.000 a 350.000. El peso molecular medio en peso es preferentemente no menor que 150.000, y más preferentemente no menor que 160.000. Además, este peso molecular medio en peso es preferentemente no mayor que 340.000, más preferentemente no mayor que 330.000, preferentemente además no mayor que 300.000, preferentemente además no mayor que 290.000, y lo más preferible no mayor que 280.000.

Además, este peso molecular medio en peso es preferentemente de 150.000 a 290.000, y más preferentemente de 160.000 a 280.000.

15 Si el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es menor que 140.000, la resistencia al escape de líquidos de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a disminuir. Si el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') supera 350.000, hay problemas por cuanto la moldeabilidad de la composición de elastómero termoplástico se deteriorará debido a la disminución en la fluidez de la composición.

20 La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente de 1,01 a 8,0, más preferentemente de 1,01 a 6,0, y preferentemente además de 1,01 a 5,0. Si esta distribución de pesos moleculares cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, es posible lograr una mejor moldeabilidad.

25 La forma de la distribución de pesos moleculares, según se mide mediante GPC, de los copolímeros de bloques hidrogenados (a-1') no está particularmente limitada, y puede tener una distribución de pesos moleculares polimodal, en la que están presentes dos o más picos, o una distribución de pesos moleculares monomodal, en la que está presente un pico.

30 El peso molecular medio en peso (Mw) y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn; la relación del peso molecular medio en peso (Mw) al peso molecular medio en número (Mn)) del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') se puede determinar obteniendo el peso molecular de un pico en un cromatograma, que se mide por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando el método descrito en los ejemplos a continuación, usando una curva de calibración determinada a partir de medidas que usan un poliestireno patrón comercialmente disponible (que usan un peso molecular pico del poliestireno patrón).

35 Además, cuando el bloque polimérico que tiene el peso molecular medio en número más grande en el bloque polimérico A1, que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, se considera que es el bloque polimérico A1', el peso molecular medio en número Mn(A1') de las cadenas de bloques del bloque polimérico A1' es preferentemente de 5000 a 60.000, más preferentemente de 10.000 a 50.000, y preferentemente además de 10.000 a 45.000. Si el peso molecular medio en número Mn(A1') de las cadenas de bloques del bloque polimérico A1' cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, la compatibilidad entre el copolímero en bloque hidrogenado (a) y la resina de polifeniléneter (c) descrita a continuación tiende a mejorar, y es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tiene una resistencia superior al escape de líquidos. El peso molecular medio en número del bloque polimérico A1' se puede determinar obteniendo un componente de bloque polimérico (excluyendo componentes poliméricos que comprenden unidades de monómero vinilaromático que tienen un grado promedio de polimerización de aproximadamente 30 o menos), que comprende unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático, por medio de un método de descomposición oxidativa del copolímero en bloque hidrogenado (a) con hidroperóxido de t-butilo usando como catalizador tetraóxido de osmio (el método descrito en I.M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946)), y midiendo después el peso molecular medio en número por medio de GPC de la misma manera como en el método descrito anteriormente.

55 El contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente de 26 a 70% en masa.

60 Este contenido total es más preferentemente no menor que 28% en masa, y preferentemente además no menor que 30% en masa. Además, este contenido total es más preferentemente no mayor que 65% en masa, preferentemente además no mayor que 60% en masa, preferentemente además no mayor que 50% en masa, y preferentemente además no mayor que 45% en masa.

65 Además, este contenido total es más preferentemente de 28 a 65% en masa, preferentemente además de 30 a 65% en masa, preferentemente además de 30 a 60% en masa, preferentemente además 30 a 50% en masa, y lo más preferible de 30 a 45% en masa.

El contenido de unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente de 30 a 74% en masa, más preferentemente de 35 a 72% en masa, preferentemente además de 35 a 70% en masa, preferentemente además de 40 a 70% en masa, preferentemente además de 50 a 70% en masa, y lo más preferible de 55 a 70% en masa.

Si el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es no menor que 26% en masa, la resistencia de la composición de elastómero termoplástico tiende a mejorar, y si el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático es no mayor que 70% en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico tiende a mejorar. El contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático se puede calcular a partir de la intensidad de absorción a 262 nm obtenida por medio del método descrito en los ejemplos dados a continuación, usando un espectrofotómetro de radiación ultravioleta.

La microestructura (cis, trans y proporciones vinílicas) del bloque polimérico B en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') se puede ajustar arbitrariamente usando los compuestos polares mencionados a continuación, o similares.

El contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente de 30 a 60% en moles, más preferentemente de 30 a 55% en moles, y preferentemente además de 30 a 50% en moles. Si el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado es no menor que 30% en moles, la compatibilidad entre el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y la resina a base de polipropileno (b) descrita a continuación tiende a mejorar, y si el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado es no mayor que 60% en moles, la resistencia tiende a mejorar.

Como se menciona anteriormente, en la presente forma de realización, el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente de 26 a 70% en masa, y el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado es de forma particularmente preferible de 30 a 60% en moles.

En la presente forma de realización, el contenido de enlaces vinílicos significa el contenido total (proporción) de enlaces 1,2-vinílicos (unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado incorporadas en el polímero mediante enlaces 1,2) y enlaces 3,4-vinílicos (unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado incorporadas en el polímero mediante enlaces 3,4) (o el contenido de enlaces 1,2-vinílicos en los casos en los que se usa 1,3-butadieno como monómero de compuesto de dieno conjugado) con respecto a todas las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado contenidas en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1'). El contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de dieno conjugado se puede medir usando resonancia magnética nuclear (RMN).

El grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de compuestos de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es preferentemente no menor que 50%, más preferentemente no menor que 60%, y preferentemente además no menor que 70%. Si el grado de hidrogenación es no menor que 50%, es posible suprimir eficazmente el deterioro en las propiedades mecánicas provocado por degradación térmica (degradación oxidativa). Además, si el grado de hidrogenación es no menor que 70%, es posible lograr una resistencia a la intemperie incluso mejor. El límite superior para el grado de hidrogenación no está particularmente limitado, pero es preferentemente no mayor que 100%, y más preferentemente no mayor que 99%.

Además, en los casos en los que la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización se reticula parcialmente usando un peróxido orgánico (g) descrito a continuación, el grado de hidrogenación es preferentemente no menor que 50%, y más preferentemente no menor que 60%, desde la perspectiva de la resistencia al calor, y es preferentemente no mayor que 90%, y más preferentemente no mayor que 85% desde las perspectivas de moldeabilidad y propiedades de reacción de reticulación.

El grado de hidrogenación de dobles enlaces aromáticos derivados de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') no está particularmente limitado, pero preferentemente es no mayor que 50%, más preferentemente no mayor que 30%, y preferentemente además no mayor que 20%.

<Copolímero de bloques hidrogenado (a-2)>

Desde la perspectiva de mejorar el balance entre la resistencia al pinchazo de la aguja y la resistencia al escape de líquidos, el copolímero en bloque hidrogenado (a) puede ser una mezcla del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y un copolímero en bloque hidrogenado (a-2) descrito a continuación. En tales casos, la

relación de masa del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) ((a-1')/(a-2)) es de 70/30 a 95/5. Si la relación de masa del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, se puede mejorar el balance entre la resistencia al pinchazo de la aguja y la resistencia al escape de líquidos. Desde la misma perspectiva, la relación de masa mencionada anteriormente es preferentemente de 35/75 a 60/40, y más preferentemente de 40/60 a 60/40.

El copolímero en bloque hidrogenado (a-2) en la presente forma de realización es un copolímero en bloque hidrogenado formado hidrogenando un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque polimérico A2, que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, y al menos un bloque polimérico B2, que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal, y tiene un peso molecular medio en peso de 50.000 a 120.000.

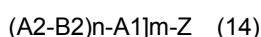
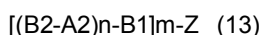
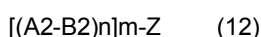
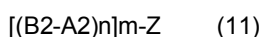
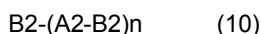
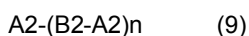
En la presente forma de realización, el bloque polimérico A2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal significa que el contenido de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A2 es mayor que 50% en masa, preferentemente no menor que 60% en masa, más preferentemente no menor que 70% en masa, preferentemente además no menor que 80% en masa, y aún preferentemente además no menor que 90% en masa.

De forma similar, el bloque polimérico B2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal significa que el contenido de unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el bloque polimérico B2 es mayor que 50% en masa, preferentemente no menor que 60% en masa, más preferentemente no menor que 70% en masa, preferentemente además no menor que 80% en masa, y aún preferentemente además no menor que 90% en masa.

En la presente forma de realización, un monómero que se puede usar para una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A2 es un compuesto que tiene un grupo vinilo y un anillo aromático. Los monómeros de compuesto de hidrocarburo vinilaromático no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. De éstos, estireno, α -metilestireno y divinilbenceno se pueden usar de forma ventajosa desde las perspectivas de propiedades de polimerización y otras propiedades. Estos monómeros de compuesto de hidrocarburo vinilaromático se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

Un monómero que se puede usar para una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado en el bloque polimérico B2 es una diolefina que tiene un par de dobles enlaces conjugados (dos dobles enlaces que están enlazados de manera conjugada). Los compuestos de dieno conjugado no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. De éstos, 1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) se pueden usar de forma ventajosa desde las perspectivas de propiedades de polimerización y otras propiedades. Estos monómeros de compuesto de dieno conjugado se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

El copolímero en bloque hidrogenado (a-2) no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos tienen estructuras tales como las representadas por las fórmulas generales (8) a (14) a continuación. Además, el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) puede contener una pluralidad de estructuras, tales como las representadas por las fórmulas generales (8) a (14) a continuación, en proporciones arbitrarias.



En las fórmulas generales dadas anteriormente, A2 es un bloque polimérico que contiene una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como componente principal, y B2 es un bloque polimérico que contiene una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente

principal. La frontera entre el bloque polimérico A2 y el bloque polimérico B2 no necesariamente tiene que ser clara. Además, n es un número entero de 1 o superior, y preferentemente un número entero de 1 a 5. m es un número entero de 2 o superior, preferentemente un número entero de 2 a 11, y más preferentemente un número entero de 2 a 8. Z es un resto de un agente de acoplamiento. En la presente memoria, resto de agente de acoplamiento significa un resto de un agente de acoplamiento después de ser usado para enlazar una pluralidad de copolímeros que comprenden unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado y unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático entre un bloque polimérico A2 y un bloque polimérico B2, entre un bloque polimérico B2 y un bloque polimérico B2, o entre un bloque polimérico A2 y un bloque polimérico B2. El agente de acoplamiento no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen los compuestos polihalogenados y ésteres de ácido mencionados a continuación.

En las fórmulas generales proporcionadas anteriormente, las unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el bloque polimérico A2 y en el bloque polimérico B2 pueden estar distribuidas uniformemente, o distribuidas a modo de estrechamiento. Además, en los casos en los que el bloque polimérico A2 y el bloque polimérico B2 sean bloques copoliméricos de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático y unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado, dichos bloques copoliméricos pueden contener múltiples secciones en las que las unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático están uniformemente distribuidas y/o distribuidas a modo de estrechamiento. Además, las secciones de los bloques copoliméricos mencionadas anteriormente pueden contener una pluralidad de secciones que tienen diferentes contenidos de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático.

El peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es 50.000 a 120.000. Si el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es no menor que 50.000, la resistencia de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización mejora. Si el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es no mayor que 120.000, la resiliencia por rebote del elastómero termoplástico mejora, y se puede lograr satisfactoriamente el efecto de mejorar la flexibilidad y la resistencia al pinchazo de la aguja del tapón para un recipiente médico de la presente realización. Desde las mismas perspectivas, el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente 55.000 a 110.000, y más preferentemente 60.000 a 100.000.

La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente de 1,01 a 8,0, más preferentemente de 1,01 a 6,0, y preferentemente además de 1,01 a 5,0. Si esta distribución de pesos moleculares cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, es posible lograr una mejor moldeabilidad. Los valores de M_w y M_n del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) también se pueden medir por medio de GPC, de la manera descrita anteriormente.

La forma de la distribución de pesos moleculares del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) no está particularmente limitada, y puede tener una distribución de pesos moleculares polimodal, en la que están presentes dos o más picos, o una distribución de pesos moleculares monomodal, en la que está presente un pico.

El contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente 10 a 25% en masa, más preferentemente 12 a 23% en masa, y preferentemente además 12 a 20% en masa. Si el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es no menor que 10% en masa, la resistencia exhibida por la composición de elastómero termoplástico mejora adicionalmente, y si el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático es no mayor que 25% en masa, la flexibilidad exhibida por la composición de elastómero termoplástico mejora adicionalmente, y la resistencia al pinchazo de la aguja mejora adicionalmente.

El contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente 40 a 60% en moles, más preferentemente 45 a 60% en moles, y preferentemente además 50 a 60% en moles. Si el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado es no menor que 40% en moles, la resiliencia por rebote del elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a mejorar, y la compatibilidad con la resina de polipropileno (a-2) descrita a continuación tiende a mejorar; y si el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado es no mayor que 60% en moles, la resistencia al escape de líquidos y la resistencia exhibida por la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tienden a mejorar adicionalmente.

Desde las perspectivas mencionadas anteriormente, es particularmente preferible que el contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático sea 10 a 25% en masa, y que el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado sea 40 a 60% en moles en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) en la presente realización.

5 El calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente menor que 0,5 J/g, más preferentemente menor que 0,4 J/g, y preferentemente además menor que 0,3 J/g. Si el calor de fusión del cristal (ΔH) es menor que 0,5 J/g, la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a lograr una resiliencia por rebote y un adelgazamiento de compresión satisfactorios, y tiende a exhibir un balance mejorado entre las propiedades de resistencia al escape de líquidos y de resellado. El límite inferior para el calor de fusión del cristal (ΔH) no está particularmente limitado, pero es preferentemente no menor que 0,01 J/g. El calor de fusión del cristal (ΔH) se determina por medio de un DSC (calorímetro de barrido diferencial), como se describe en los Ejemplos a continuación.

10 Es conocido generalmente que los cristales de copolímeros de bloques hidrogenados formados hidrogenando copolímeros de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático y unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado desaparecen si el contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación es 60% en moles o más en el bloque polimérico que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal. El copolímero en bloque hidrogenado (a-2) de la presente forma de realización tiene preferentemente un calor de fusión del cristal (ΔH) menor que 0,5 J/g, incluso cuando el contenido de grupos vinilo antes de la hidrogenación en el bloque polimérico B2 es 40 a 60% en moles. Esto significa que el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) no tiene cristales, o tiene un grado extremadamente bajo de cristalización incluso si están presentes los cristales. De este modo, la resiliencia por rebote exhibida por la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a mejorar, y la resistencia al escape de líquidos tiende a mejorar.

25 El calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) se puede ajustar ajustando la temperatura pico dentro del reactor y/o la diferencia entre las temperaturas máxima y mínima dentro del reactor, para que caigan dentro de intervalos específicos mientras se polimeriza el bloque polimérico B2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como componente principal. Específicamente, si el intervalo de temperatura (ΔT), que es la diferencia entre las temperaturas máxima y mínima dentro del reactor, no es mayor que 20°C, el calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado obtenido finalmente (a-2) tiende a disminuir, lo que es deseable. Además, la temperatura pico dentro del reactor es preferentemente no mayor que 90°C; y si la temperatura pico dentro del reactor se ajusta para que no sea mayor que 90°C, el calor de fusión del cristal (ΔH) tiende a disminuir. El calor de fusión del cristal (ΔH) se puede ajustar controlando la temperatura pico dentro del reactor y/o la diferencia entre las temperaturas máxima y mínima dentro del reactor en base a las tendencias mencionadas anteriormente.

35 La temperatura pico dentro del reactor es más preferentemente no mayor que 85°C, y preferentemente además no mayor que 80°C. Además, el intervalo de temperatura (ΔT) es más preferentemente 15°C o menor, y preferentemente además 10°C o menor. Si la temperatura pico dentro del reactor es no mayor que 90°C, o si el intervalo de temperatura (ΔT) es 20°C o menor, el calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) tiende a disminuir, y la recuperación de la deformación exhibida por la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a mejorar adicionalmente.

40 Como ejemplo de un método para ajustar la temperatura pico en el reactor para que no sea mayor que 90°C, o para ajustar el intervalo de temperatura (ΔT) dentro del reactor para que sea 20°C o menos, se puede dar un método de eliminación del calor de reacción mediante enfriamiento.

45 El grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados del dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es preferentemente no menor que 80%, y más preferentemente no menor que 90%. Si el grado de hidrogenación es no menor que 80%, es posible suprimir el deterioro en las propiedades mecánicas provocado por la degradación térmica (degradación oxidativa). El límite superior para el grado de hidrogenación no está particularmente limitado, pero preferentemente es no mayor que 100%, y más preferentemente no mayor que 99%.

50 El grado de hidrogenación de dobles enlaces aromáticos derivados de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) no está particularmente limitado, pero es preferentemente no mayor que 50%, más preferentemente no mayor que 30%, y preferentemente además no mayor que 20%.

55 El método para producir el copolímero en bloque hidrogenado (a) no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen los métodos descritos en las Publicaciones de Patentes Japonesas Examinadas n^{os} S36-19286, S43-17979, S46-32415, S49-36957, S48-2423, S48-4106 y S51-49567, y en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n^o S59-166518.

60 El método para producir el copolímero que comprende unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado y unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático no está limitado a los dados a continuación, pero se puede obtener, por ejemplo, mediante un método que lleva a cabo la polimerización viva

5 aniónica en un disolvente hidrocarbonado usando un iniciador tal como un compuesto de metal alcalino. El disolvente hidrocarbonado no está particularmente limitado, y sus ejemplos 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.

10 El iniciador de la polimerización no está particularmente limitado, y se puede usar un compuesto de metal alcalino orgánico que se sabe en general que exhibe actividad de polimerización aniónica para monómeros de compuestos de dieno conjugado y monómeros de compuestos de hidrocarburo vinilaromáticos, y sus ejemplos incluyen compuestos de metales alcalinos de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 20 átomos de carbono, compuestos de metales alcalinos de hidrocarburos aromáticos que tienen 1 a 20 átomos de carbono, y compuestos de metales alcalinos de aminas orgánicas que tienen 1 a 20 átomos de carbono. El metal alcalino contenido en el iniciador no está particularmente limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen litio, sodio y potasio. En una molécula puede haber uno o dos o más tipos de metales alcalinos. Aunque no limitados a los dados a continuación, los ejemplos específicos incluyen n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, n-pentil-litio, n-hexil-litio, bencil-litio, fenil-litio, toliil-litio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno y sec-butil-litio, y un producto de reacción de divinilbenceno, sec-butil-litio y una pequeña cantidad de 1,3-butadieno. Además, es posible usar un compuesto de litio que comprende 1-(t-butoxi)propil-litio y una o varias moléculas de isopreno monomérico que se añade a fin de mejorar la solubilidad del 1-(t-butoxi)propil-litio, como se describe en la descripción en la memoria descriptiva de la patente US nº 5.708.092, un compuesto de alquil-litio que contiene grupo siloxi, tal como 1-(t-butildimetilsiloxi)hexil-litio, como se describe en la memoria descriptiva de la patente UK nº 2.241.239, o un compuesto de aminolitio, tal como un compuesto de alquil-litio que contiene un grupo amino, diisopropilamiduro de litio y hexametildisilazuro de litio, como se describe en la memoria descriptiva de la patente US nº 5.527.753.

25 Cuando se copolimeriza un monómero de compuesto de dieno conjugado y un monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático usando un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de la polimerización, es posible añadir un compuesto de amina terciaria o un compuesto de éter como ajustador, a fin de ajustar el contenido de enlaces vinílicos (enlaces 1,2 o enlaces 3,4) derivados del monómero de compuesto de dieno conjugado contenido en el copolímero, o ajustar la copolimerizabilidad aleatoria del monómero de compuesto de dieno conjugado y el monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático.

35 El método para copolimerizar el monómero de compuesto de dieno conjugado y el monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático usando un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de la polimerización no está particularmente limitado, y es posible usar un método de polimerización de tipo discontinuo, un método de polimerización continuo, o una combinación de los mismos. Desde la perspectiva de ajustar la distribución de pesos moleculares dentro de un intervalo adecuado, se prefiere un método de polimerización continuo. La temperatura de polimerización no está particularmente limitada, pero es generalmente 0°C a 180°C, y preferentemente 30°C a 150°C. El tiempo requerido para la polimerización varía según las condiciones, pero generalmente no es mayor que 48 horas, y es preferentemente 0,1 a 10 horas. Además, es preferible llevar a cabo la polimerización en una atmósfera de gas inerte, tal como gas nitrógeno. La presión de polimerización debería ser una presión que sea suficiente para mantener los monómeros y el disolvente en una fase líquida dentro del intervalo de temperatura de polimerización, y no está particularmente limitada.

45 Además, una reacción de acoplamiento se puede llevar a cabo añadiendo una cantidad requerida de un agente de acoplamiento difuncional o polifuncional superior, al terminar la polimerización. El agente de acoplamiento difuncional o polifuncional superior no está particularmente limitado, y puede ser cualquier agente de acoplamiento conocido. Los ejemplos específicos de agentes de acoplamiento difuncionales incluyen compuestos dihalogenados, tales como dimetildiclorosilano y dimetildibromosilano, y compuestos de ésteres de ácido tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo y ésteres del ácido ftálico.

50 Los agentes de acoplamiento trifuncionales o polifuncionales superiores no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen polialcoholes trihidroxilados o superiores, compuestos epoxídicos polivalentes, tales como aceite de soja epoxilado y diglicidilbisfenol A, compuestos de haluro de silicio representados por la fórmula $R^1_{(4-n)}SiX_n$ (aquí, R^1 es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno, y n es un número entero que es 3 o 4), y compuestos de haluro de estaño.

60 Los compuestos de haluro de silicio no están limitados a continuación, pero sus ejemplos incluyen tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio y sus bromuros.

Los compuestos de haluro de estaño no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen compuestos halogenados polivalentes tales como tricloruro de metilestaño, tricloruro de t-butilestaño y tetracloruro de estaño. Además, también se pueden usar carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y similares.

65 Los catalizadores de hidrogenación que se usan a fin de producir el copolímero en bloque hidrogenado no están particularmente limitados, y es posible usar, por ejemplo, los catalizadores de hidrogenación descritos en las

publicaciones de patentes japonesas examinadas n^{os} S42-8704, S43-6636, S63-4841, H1-37970, H1-53851 y H2-9041. Los catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen mezclas de compuestos de titanoceno y/o compuestos organometálicos reductores. Los compuestos titanocénicos no están particularmente limitados, pero sus ejemplos incluyen los compuestos descritos en la publicación de solicitud de patente japonesa n^o H8-109219, y sus ejemplos específicos incluyen compuestos que tienen al menos un ligando que tiene una estructura ciclopentadienilica (sustituida), tal como dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y tricloruro de monopentametilciclopentadieniltitanio, una estructura de indenilo, o una estructura de fluorenilo. Los compuestos organometálicos reductores no están particularmente limitados, pero sus ejemplos incluyen compuestos de metales alcalinos orgánicos, tales como compuestos de litio orgánicos, compuestos de magnesio orgánicos, compuestos de aluminio orgánicos, compuestos de boro orgánicos, y compuestos de cinc orgánicos.

La temperatura de la reacción de hidrogenación es generalmente 0°C a 200°C, y preferentemente 30°C a 150°C. La presión de hidrógeno usada en la reacción de hidrogenación es preferentemente 0,1 a 15 MPa, más preferentemente 0,2 a 10 MPa, y preferentemente además 0,3 a 5 MPa. El tiempo de la reacción de hidrogenación es generalmente de 3 minutos a 10 horas, y preferentemente de 10 minutos a 5 horas. Además, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo como un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo, o una combinación de los mismos.

Después de terminar la reacción de hidrogenación, el residuo catalítico se puede eliminar, si es necesario, de la disolución de reacción. El método para separar el copolímero en bloque hidrogenado del disolvente no está limitado a continuación, pero sus ejemplos incluyen un método de añadir un disolvente polar, que es un mal disolvente para el copolímero en bloque hidrogenado, tal como acetona o un alcohol, a la disolución del copolímero en bloque hidrogenado, para precipitar el copolímero en bloque hidrogenado, y recuperar después el copolímero en bloque hidrogenado; un método para introducir la disolución del copolímero en bloque hidrogenado en agua caliente bajo agitación, eliminar el disolvente mediante extracción con vapor, y recuperar entonces el copolímero en bloque hidrogenado; y un método para separar por destilación el disolvente al calentar directamente la disolución del copolímero en bloque hidrogenado.

Cuando se produce el copolímero en bloque hidrogenado (a), se puede añadir un antioxidante a la disolución de reacción. Los antioxidantes no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen antioxidantes a base de fenol, antioxidantes a base de fósforo, antioxidantes a base de azufre y antioxidantes a base de aminas. Sus ejemplos específicos incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo, tetraquis-(metileno-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato)metano], tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 4,4'-butilideno-bis-(3-metil-6-t-butilfenol), 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxifenil)propionilo}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undecano, bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de tri(etilenglicol), bis-(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato) de 1,6-hexanodiol, 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)1,3,5-triacina, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, bis(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato) de 2,2-tio-dietileno, N,N'-hexametilen-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2-tio-dietileno, N,N'-hexametilen-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2-tio-dietileno, éster dietílico de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, una mezcla de bis(etil 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato) de calcio y cera de polietileno (50%), difenilamina octilada, 2,4-bis[(octiltio)metil]-o-cresol, 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de iso-octilo, éster 3,3-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)etileno de ácido butírico, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxifenil)butano, 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxifenil)-2,6-dimetilbencilisocianurato, acrilato de 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilo y acrilato de 2-(1-(2-hidroxifenil)-3,5-di-t-pentilfenil)-etil)-4,6-di-t-pentilfenilo.

<Resina a base de polipropileno (b)>

La resina a base de polipropileno (b) de la presente forma de realización no está limitada a las dadas a continuación, pero sus ejemplos incluyen homopolímeros de propileno, copolímeros de bloques y copolímeros al azar de propileno y olefinas distintas de propileno (y preferentemente α -olefinas que tienen 2 a 20 átomos de carbono), y sus mezclas. Las α -olefinas que tienen 2 a 20 átomos de carbono no están limitadas a las dadas a continuación, pero sus ejemplos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno, prefiriéndose las α -olefinas que tienen 2 a 8 átomos de carbono, y siendo particularmente preferidas etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno.

La α -olefina anterior que tiene 2 a 20 átomos de carbono se puede usar de forma individual, o en combinación de dos o más de las mismas.

La resina a base de polipropileno (b) usada en la presente forma de realización tiene preferentemente un índice de fluidez (MFR), según se determina a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg, de 0,1 a 50 g/10 min., más preferentemente 0,5 a 45 g/10 min., y preferentemente además 1,0 a 40 g/10 min. Si el valor de MFR cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, tienden a mejorar aún más la capacidad para trabajarla y la moldeabilidad.

El método para producir la resina a base de polipropileno (b) no está limitado al dado a continuación, pero un ejemplo del mismo es un método de producción que usa un catalizador de Ziegler-Natta obtenido combinando un

componente de metal de transición sólido que contiene titanio y un compuesto organometálico. El componente de metal de transición usado en el catalizador de Ziegler-Natta no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen tricloruro de titanio y componentes sólidos que tienen titanio, magnesio y halógeno como componentes esenciales, y un componente dador de electrones como componente opcional, y el componente organometálico no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen compuestos de aluminio.

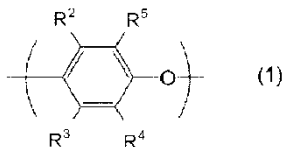
Además, el método de polimerización empleado en la producción de la resina a base de polipropileno (b) no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen métodos de polimerización en suspensión, métodos de polimerización en fase de vapor, métodos de polimerización en masa, métodos de polimerización en disolución, y métodos de polimerización de múltiples etapas, que implican una combinación de estos métodos de polimerización. En estos métodos de polimerización, se polimeriza el propileno solo, para obtener un homopolímero de propileno, y el propileno y un monómero distinto de propileno se polimerizan para obtener un copolímero.

En la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización, el contenido de la resina a base de polipropileno (b) es 3 a 50 partes en masa, preferentemente 15 a 50 partes en masa, y más preferentemente 20 a 45 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a). Si la cantidad de mezclado de la resina a base de polipropileno (b) es menor que 3 partes en masa, hay problemas de que la fluidez de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización disminuirá, y de que las propiedades de procesamiento del moldeo se deteriorarán. Si la cantidad de mezclado de la resina a base de polipropileno (b) excede 50 partes en masa, hay problemas de que la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización disminuirá, y de que aumentará la resistencia al pinchazo de la aguja.

<Resina de polifeniléneter (c)>

La resina de polifeniléneter (c) de la presente forma de realización es preferentemente un homopolímero y/o copolímero que presenta unas unidades estructurales que se repiten representadas por la fórmula (1) a continuación.

[C1]



En la fórmula (1), O es un átomo de oxígeno, y R² a R⁵ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C1-C7 primario o secundario, un grupo fenilo, un grupo haloalquilo de C1-C7, un grupo aminoalquilo de C1-C7, un grupo hidrocarbilo de C1-C7, o un grupo hidrocarbilo (aquí, al menos dos átomos de carbono separan un átomo de halógeno de un átomo de oxígeno).

El método para producir la resina de polifeniléneter (c) no está particularmente limitado, y se puede usar un método conocido. Por ejemplo, es posible usar los métodos de producción descritos en las memorias descriptivas de patentes US n° 3306874, 3306875, 3257357 y 3257358, en la publicación de solicitud de patente japonesa n° S50-51197, y en las publicaciones de patentes japonesas examinadas n° S52-17880 y S63-152628.

Los ejemplos específicos del polifeniléneter (c) no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen homopolímeros tales como poli(2,6-dimetil-1,4-feniléneter), poli(2-metil-6-etil-1,4-feniléneter), poli(2-metil-6-fenil-1,4-feniléneter), y poli(2,6-dicloro-1,4-feniléneter), y copolímeros de polifeniléneter, tales como copolímeros de 2,6-dimetilfenol y otros compuestos fenólicos (por ejemplo, un copolímero de 2,6-dimetilfenol y 2,3,6-trimetilfenol, o un copolímero de 2,6-dimetilfenol y 2-metil-6-butilfenol, como se describe en la publicación de patente japonesa examinada n° S52-17880). Desde las perspectivas de la productividad industrial y resistencia al calor, los ejemplos preferidos incluyen poli(2,6-dimetil-1,4-feniléneter), copolímeros de 2,6-dimetilfenol y 2,3,6-trimetilfenol, y mezclas de los mismos.

Además, la resina de polifeniléneter (c) puede ser una resina de polifeniléneter modificada, que está total o parcialmente modificada. La resina de polifeniléneter modificada mencionada en la presente memoria es una resina de polifeniléneter que se modifica mediante al menos un tipo de compuesto modificador que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono o triple enlace carbono-carbono en la estructura molecular, y que tiene al menos un grupo ácido carboxílico, grupo anhídrido de ácido, grupo amino, grupo hidroxilo o grupo glicídilo.

Los compuestos modificadores que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono en la estructura molecular, y que tienen un grupo ácido carboxílico o grupo anhídrido carboxílico, no están limitados a los dados a

continuación, pero sus ejemplos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido cloromaleico, ácido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, y sus anhídridos de ácido. De estos, se prefieren ácido fumárico, ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, y son más preferidos ácido fumárico y anhídrido de ácido maleico, desde el punto de vista de la compatibilidad. Además, es posible usar un compuesto en el que uno o dos de los dos grupos carboxilo en estos ácidos dicarboxílicos insaturados esté/estén esterificados.

Los compuestos modificadores que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono en la estructura molecular y que tienen un grupo glicerilo no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen alil glicidil éter, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, y aceites y grasas naturales epoxidados. De estos, se prefieren acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

Los compuestos modificadores que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono en la estructura molecular y que tienen un grupo hidroxilo no están limitados a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen alcohol alílico, alcoholes insaturados representados por la fórmula general $C_nH_{2n-3}OH$ (n es un número entero positivo), tal como 4-penten-1-ol y 1,4-pentadien-3-ol, y alcoholes insaturados representados por las fórmulas generales $C_nH_{2n-5}OH$ y $C_nH_{2n-7}OH$ (n es un número entero positivo).

Estos compuestos modificadores se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

El grado de adición del compuesto modificador a la resina de polifeniléneter modificada (c) es preferentemente 0,01 a 5% en masa, y más preferentemente 0,1 a 3% en masa. Además, el compuesto modificador sin reaccionar, y/o los polímeros de compuesto modificador, pueden permanecer en una cantidad menor que 1% en masa en la resina de polifeniléneter modificada (c).

La viscosidad reducida η_{sp}/C (medida a 30°C en una disolución de cloroformo 0,5 g/dl) de la resina de polifeniléneter (c) de la presente forma de realización cae preferentemente dentro del intervalo de 0,15 a 0,70 dl/g, más preferentemente cae dentro del intervalo de 0,20 a 0,60 dl/g, y preferentemente además cae dentro del intervalo de 0,25 a 0,50 dl/g. Si la viscosidad reducida de la resina de polifeniléneter (c) es menor que 0,15 dl/g, las propiedades mecánicas de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tienden a deteriorarse, y si la viscosidad reducida de la resina de polifeniléneter (c) excede 0,70 dl/g, la capacidad para trabajarla tiende a deteriorarse.

En la presente forma de realización, es posible usar una mezcla de dos o más tipos de resina de polifeniléneter que tienen viscosidades reducidas diferentes. En tales casos, la viscosidad reducida de una mezcla obtenida mezclando una pluralidad de resinas de polifeniléneter cae preferentemente dentro del intervalo de 0,15 a 0,70 dl/g, pero no es necesario que la viscosidad reducida de cada resina de polifeniléneter (c) caiga dentro del intervalo de 0,15 a 0,70 dl/g. La viscosidad reducida de la resina de polifeniléneter (c) se puede medir en las condiciones descritas en los ejemplos descritos más adelante.

Además, el peso molecular medio en número de la resina de polifeniléneter (c) es preferentemente 1.000 a 50.000, más preferentemente 1.500 a 50.000, y preferentemente además 1.500 a 30.000. Si el peso molecular medio en número de la resina de polifeniléneter (c) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tiene un balance incluso mejor entre el adelgazamiento de compresión y la resiliencia por rebote.

Además, la relación del peso molecular medio en número del bloque polimérico A1' mencionado anteriormente y el peso molecular medio en número Mn(c) de la resina de polifeniléneter (c) ($(Mn(A1')/Mn(c))$) es preferentemente 1,2 a 3,0, más preferentemente 1,2 a 2,5, y preferentemente además 1,2 a 2,0. Si la relación del peso molecular medio en número Mn(A1') de las cadenas de bloques del bloque polimérico A1' y el peso molecular medio en número Mn(c) del polifeniléneter (c) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, la compatibilidad entre el copolímero en bloque hidrogenado (a) y la resina de polifeniléneter (c) tiende a mejorar, la retención del ablandante no aromático (d) mencionado a continuación tiende a mejorar, y es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tiene una resistencia al escape de fluidos incluso mejor.

De la misma manera que para el copolímero en bloque hidrogenado (a) descrito anteriormente, el peso molecular medio en número de la resina de polifeniléneter (c) se puede determinar obteniendo el peso molecular de un pico en un cromatograma, que se mide por medio de GPC, usando una curva de calibración determinada a partir de medidas que usan poliestireno patrón comercialmente disponible (que usan un peso molecular pico del poliestireno patrón).

El polifeniléneter (c) descrito anteriormente se puede usar solo, pero también se puede modificar mezclándolo con una resina, tal como una resina a base de poliestireno, a fin de mejorar la capacidad para trabajarlo. Los ejemplos de las resinas a base de poliestireno capaces de ser usadas incluyen poliestireno para fines generales (GPPS), poliestireno resistente a impactos reforzado mediante componentes de caucho (HIPS), copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados distintos del copolímero en bloque

hidrogenado (a) usado en la presente forma de realización, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, y copolímeros de estireno-metacrilato de metilo. Estos copolímeros pueden ser copolímeros al azar o copolímeros de bloques.

5 Desde las perspectivas de resistencia al escape de líquidos y resistencia al pinchazo de la aguja de un tapón para un recipiente médico, es preferible que la resina de polifeniléneter (c) se use sola en la presente realización. En tales casos, es preferible que la resina de polifeniléneter (c) esté en forma de un polvo. El diámetro promedio de partículas de la resina de polifeniléneter (c) pulverulenta es preferentemente 100 a 500 μm , más preferentemente 120 a 450 μm , y preferentemente además 140 a 400 μm . El diámetro promedio de partículas de la resina de polifeniléneter (c) se puede medir usando un aparato de medida de distribución de tamaños de partículas de tipo difracción de láser, usando el método descrito en los ejemplos dados a continuación.

10 En la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización, el contenido de la resina de polifeniléneter (c) es 5 a 100 partes en masa, preferentemente 10 a 90 partes en masa, y más preferentemente 15 a 85 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a). Si la cantidad de mezclado de la resina de polifeniléneter (c) es menor que 5 partes en masa, hay problemas de que no se puede lograr un adelgazamiento de compresión ni una resiliencia por rebote satisfactorios. Si la cantidad de mezclado de la resina de polifeniléneter (c) excede 100 partes en masa, las propiedades de procesamiento del moldeo de la composición de elastómero termoplástico tienden a deteriorarse.

20 <Ablandante no aromático (d)>

El ablandante no aromático (d) no está particularmente limitado en tanto que el ablandante no exhiba propiedades aromáticas y pueda plastificar la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización, y sus ejemplos incluyen aceites a base de parafina, aceites a base de nafteno, ceras de parafina, parafina líquida, aceite mineral blanco y ablandantes a base de plantas. De estos, los aceites a base de parafina, la parafina líquida y el aceite mineral blanco son más preferidos desde las perspectivas tales como características de baja temperatura y resistencia a la disolución del tapón para un recipiente médico de la presente realización.

30 La viscosidad cinemática a 40°C del ablandante no aromático (d) es preferentemente no mayor que 500 mm^2/s . El límite inferior para la viscosidad cinemática a 40°C del ablandante no aromático (d) no está particularmente limitado, pero es preferentemente 10 mm^2/s . Si la viscosidad cinemática a 40°C del ablandante no aromático (d) es no mayor que 500 mm^2/s , la fluidez de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tiende a mejorar, y las propiedades de procesamiento del moldeo tienden a mejorar. La viscosidad cinemática del ablandante no aromático (d) se puede medir por medio de, por ejemplo, un método de ensayo que usa un viscosímetro capilar de vidrio.

40 En una forma de realización de la presente forma de realización, como ablandante no aromático (d), se puede usar ventajosamente un ablandante no aromático (d-1) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 300 a 400 mm^2/s . Si la viscosidad cinemática a 40°C del ablandante no aromático (d-1) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, la retención del ablandante no aromático en la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización (propiedades de retención de aceite) tiende a mejorar, y el balance entre el adelgazamiento de compresión y la resiliencia por rebote tiende a mejorar.

45 En otra forma de realización, como ablandante no aromático (d), se puede usar ventajosamente un ablandante no aromático (d-2) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de no más de 100 mm^2/s . Si la viscosidad cinemática a 40°C del ablandante no aromático (d-2) es no mayor que 100 mm^2/s , es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tiene excelente flexibilidad y resiliencia por rebote, a la vez que mantiene propiedades de retención de aceite.

50 Además, el ablandante no aromático (d) puede ser una combinación de dos o más tipos que tienen diferentes valores de la viscosidad cinemática a 40°C. Por ejemplo, es posible usar una combinación del ablandante no aromático (d-1) y del ablandante no aromático (d-2). Al combinar el ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2), no solo se puede mejorar la retención del ablandante no aromático, sino que se mejora adicionalmente el balance entre blandura, adelgazamiento de compresión y resiliencia por rebote.

55 En los casos en los que se combinen el ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2), la relación de masa del ablandante no aromático (D-1) y el ablandante no aromático (d-2) ((d-1)/(d-2)) es preferentemente de 30/70 a 60/40, más preferentemente de 35/75 a 60/40, y preferentemente además de 40/60 a 60/40. Si el valor de ((d-1)/(d-2)) cae dentro del intervalo de 30/70 a 60/40, la flexibilidad y elasticidad tienden a mejorar adicionalmente, lo que es deseable.

60 El contenido del ablandante no aromático (d) en la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización es 50 a 200 partes en masa, preferentemente 80 a 180 partes en masa, y más preferentemente 90 a 170 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque

hidrogenado (a). Si la cantidad de mezclado del ablandante no aromático (d) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, no solo se puede mejorar adicionalmente la retención del ablandante no aromático, sino también es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tenga una resistencia al escape de líquidos, una resistencia al pinchazo de la aguja y propiedades de resellado incluso mejores.

Además, en los casos en los que se use una combinación de dos o más ablandantes no aromáticos que tienen diferentes viscosidades cinemáticas a 40°C, el contenido total del ablandante no aromático (d) (por ejemplo, el contenido total del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2)) es preferentemente 100 a 200 partes en masa, y más preferentemente 120 a 180 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a). Si el contenido total del ablandante no aromático (d) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, todas las características de cada uno de los dos o más ablandantes no aromáticos tienden a ser satisfactorias. Por lo tanto, en la presente forma de realización, es particularmente preferible que el ablandante no aromático (d) sea una mezcla del ablandante no aromático (d-1) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 300-400 mm²/s y el ablandante no aromático (d-2) que tiene una viscosidad cinemática a 40°C no mayor que 100 mm²/s, en el que la relación de masa del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2) ((d-1)/(d-2)) es de 30/70 a 60/40, y el contenido total del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2) es 100 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).

<Negro de carbón (e) y carga inorgánica (f)>

Desde las perspectivas de resistencia mecánica, resiliencia por rebote y facilidad para trabajarla de la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización, en la composición puede haber negro de carbón (e) y/o una carga inorgánica (f).

El negro de carbón (e) no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen negro de horno, negro térmico y negro de acetileno.

La carga inorgánica (f) no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen talco, carbonato de calcio, carbonato de cinc, wolastonita, zeolitas, wolastonita, sílice, alúmina, arcilla, óxido de titanio, óxido de magnesio, silicato de sodio, silicato de calcio, silicato de magnesio, aluminato de sodio, aluminato de calcio, aluminosilicato de sodio, óxido de cinc, titanato de potasio, hidrotalcita, sulfato de bario, y negro de titanio.

En la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización, el contenido del negro de carbón (e) y/o carga inorgánica (f) es preferentemente 3 a 100 partes en masa, más preferentemente 4 a 80 partes en masa, y preferentemente además 5 a 60 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).

<Peróxido orgánico (g)>

Desde las perspectivas del adelgazamiento de compresión y resistencia al escape de líquidos, la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización se puede reticular parcialmente en presencia de un peróxido orgánico (g).

Los ejemplos de peróxidos inorgánicos incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, peroxibenzoato de t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, hidroxiperóxido de diisopropilbenceno, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de benzofilo, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-butilo, 1,1-di-t-butilperoxi-ciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3,4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo y peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, y estos peróxidos orgánicos se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de uso del peróxido orgánico (g) usada en la presente memoria es preferentemente 0,05 a 5 partes en masa, más preferentemente 0,1 a 4 partes en masa, y preferentemente además 0,3 a 3 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a). Si la cantidad de uso del peróxido orgánico (g) cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, es posible obtener una composición de elastómero termoplástico que tiene excelente adelgazamiento de compresión y resistencia al escape de líquidos, sin perder la capacidad para trabajarla.

<Agente de reticulación auxiliar (h)>

Además, en los casos en los que la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización se reticule parcialmente, es posible usar un agente de reticulación auxiliar, si es necesario, a fin de ajustar el grado de reticulación.

Los ejemplos de agentes de reticulación auxiliares incluyen triacrilato de trimetilolpropano, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, trialilformal, trimelitato de trialilo, N,N'-m-fenileno-bis-maleimida, tereftalato de dipropargilo,

ftalato de dialilo, tetraaliltereftalamida, fosfato de trialilo, divinilbenceno, dimetacrilato de etileno, ftalato de dialilo, dioxima de quinona, dimetacrilato de etilenglicol, monómeros de metacrilato polifuncionales, metacrilatos y acrilatos de alcoholes polihidroxilados, y compuestos de silano insaturados (por ejemplo, viniltrimetoxisilano y viniltriatoxisilano), y estos agentes de reticulación auxiliares se pueden usar individualmente, o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de uso del agente de reticulación auxiliar (h) es preferentemente 0,1 a 10 partes en masa, más preferentemente 0,2 a 8 partes en masa, y preferentemente además 0,5 a 7 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).

<Otros componentes>

La composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización puede contener aditivos distintos de los componentes (a) a (h) mencionados anteriormente, en tanto que el objetivo de la presente forma de realización no se vea alterado. Los ejemplos de tales aditivos incluyen estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorbentes de la radiación ultravioleta, agentes antienviejamiento, ablandantes, fotoestabilizantes, agentes nucleantes del cristal, modificadores del impacto, pigmentos, agentes lubricantes, agentes antiestáticos, piroretardantes, promotores piroretardantes, compatibilizantes, y agentes de pegajosidad. Estos aditivos se pueden usar de forma individual, o en combinación de dos o más de los mismos.

<Composición de elastómero termoplástico>

Resulta preferido que la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización tenga una dureza de no más de 40, y un adelgazamiento de compresión de no más de 30%. Si la dureza es no mayor que 40 y el adelgazamiento de compresión es no mayor que 30%, es posible lograr una flexibilidad y recuperación de la deformación satisfactorias, y también tienden a ser excelentes las propiedades de perforación de la aguja y la resistencia al escape de líquidos. Desde la misma perspectiva, es más preferible que la dureza no sea mayor que 38 y que el adelgazamiento de compresión no sea mayor que 28%, y preferentemente además que la dureza no sea mayor que 36 y el adelgazamiento de compresión no sea mayor que 26%.

No hay límites inferiores particulares, pero es preferible que la dureza no sea menor que 20 y que el adelgazamiento de compresión no sea menor que 0,01%.

<Método para producir composición de elastómero termoplástico>

El método para obtener la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización no está particularmente limitado, y se puede usar un método conocido convencional. Por ejemplo, es posible usar un método de amasado en fundido, que implica el uso de una mezcladora normal, tal como una amasadora a presión, una mezcladora Banbury, una mezcladora interna, un molino Laboplast, un Mix-Labo, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de dos tornillos, una coamasadora, o una extrusora de múltiples tornillos, o un método en el que los componentes se mezclan disolviéndolos o dispersándolos, y el disolvente se elimina entonces por calor.

En los casos en los que la composición de elastómero termoplástico de la presente forma de realización se reticula parcialmente por el peróxido orgánico (g), es posible mezclar los componentes (a) a (f) mientras se lleva a cabo simultáneamente la reticulación parcial usando el peróxido orgánico (g) (y el agente de reticulación auxiliar (h), si es necesario), y también es posible mezclar los componentes (a) a (f) y después llevar a cabo la reticulación parcial añadiendo el peróxido orgánico (g) y el agente de reticulación auxiliar (h), si es necesario. Además, también es posible mezclar algunos de los componentes (a) a (f) con el peróxido orgánico (g) y el agente de reticulación auxiliar (h), si es necesario, para llevar a cabo la reticulación, y después mezclar los componentes restantes.

La reticulación parcial se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura en las que el peróxido orgánico (g) que se esté usando sufre descomposición, que es generalmente una temperatura de 150°C a 250°C.

En los casos en los que algunos o todos los componentes (a) a (f) se mezclen mientras se lleva a cabo simultáneamente la reticulación por medio del peróxido orgánico (g) (y el agente de reticulación auxiliar (h), si es necesario), es posible llevar a cabo el mezclado usando un dispositivo de amasado en estado fundido mencionado anteriormente, a una temperatura a la que el peróxido orgánico (g) que se esté usando sufre descomposición.

<Tapón para recipiente médico, y recipiente médico>

El tapón para un recipiente médico de la presente forma de realización se proporciona con un material de sellado que comprende la composición de elastómero termoplástico de la presente realización. Además, el recipiente médico de la presente forma de realización se proporciona con el tapón para un recipiente médico de la presente realización. El recipiente médico de la presente forma de realización no está limitado a los dados a continuación, pero sus ejemplos incluyen bolsas de disolución de infusión, bolsas de diálisis peritoneal, botellas de disolución

de infusión, botellas blandas de disolución de infusión, viales de vidrio y viales de plástico.

5 La forma del material de sellado en la presente forma de realización no está particularmente limitada, pero sus ejemplos incluyen conos truncados, cilindros y discos, y su diámetro es generalmente 5 a 25 mm. El grosor del material de sellado en la presente forma de realización (el grosor en la dirección perforada por una aguja de inyección) no está particularmente limitado, pero generalmente es 2 a 10 mm.

<Método para producir tapón para recipiente médico>

10 El método para producir el tapón para un recipiente médico de la presente forma de realización no está particularmente limitado, pero sus ejemplos incluyen punzar tras el moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por extrusión.

Ejemplos

15 La presente forma de realización se explicará a continuación con detalle mediante unos ejemplos y ejemplos comparativos específicos, pero la presente forma de realización no está limitada a los ejemplos proporcionados a continuación. En primer lugar, se explican los métodos de evaluación y métodos para medir las propiedades físicas usadas en los ejemplos y ejemplos comparativos.

20 (Métodos para evaluar el copolímero en bloque hidrogenado (a))

(1) Peso molecular medio ponderal, peso molecular medio en número y distribución de pesos moleculares

25 Las medidas se llevaron a cabo usando GPC (Aparato: HLC8220 fabricado por TOSOH CORPORATION, columna: TSKgel SuperH-RC × 2). Se usó tetrahidrofurano como disolvente. Las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 35°C. El peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número se determinaron en términos de poliestireno usando una curva de calibración preparada usando un poliestireno patrón comercialmente disponible, cuyo peso molecular medio en peso y peso molecular medio en número ya son conocidos. Además, la distribución de pesos moleculares se determinó como la relación del peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular medio en número (Mn).

30 (2) peso molecular medio en número del bloque polimérico A1'

35 Según el método descrito en I.M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946), los copolímeros de bloques hidrogenados (1) a (5) se descompusieron oxidativamente mediante hidroperóxido de t-butilo usando tetraóxido de osmio como catalizador, y el peso molecular medio en número se determinó en términos de poliestireno llevando a cabo medidas de GPC de la misma manera como en el método descrito en (1) anterior.

40 (3) Contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático (contenido total de estireno)

45 El contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en los copolímeros de bloques hidrogenados (1) a (12) se calculó a partir de la intensidad de absorción a 262 nm usando un espectrofotómetro de radiación ultravioleta (UV-2450 fabricado por Shimadzu Corporation).

(4) Contenido de enlaces vinílicos

50 Usando copolímeros de bloques antes de la hidrogenación (copolímeros de bloques (1) a (12) antes de la hidrogenación), el contenido de enlaces vinílicos (contenido de enlaces 1,2) se midió usando un aparato de resonancia magnética nuclear (DPX-400 fabricado por BRUKER).

(5) Grado de hidrogenación (velocidad de hidrogenación)

55 Usando los copolímeros de bloques hidrogenados (1) a (12), el grado de hidrogenación se midió usando un aparato de resonancia magnética nuclear (DPX-400 fabricado por BRUKER).

(Métodos para evaluar la resina de polifeniléneter (c))

60 (6) Viscosidad reducida

Se preparó una disolución clorofórmica 0,5 g/dl de la resina de polifeniléneter (c), y se determinó la viscosidad reducida (η_{sp}/c) [dl/g] a 30°C usando un tubo de viscosidad de tipo Ubbelohde.

65 (7) peso molecular medio en número

Las medidas se llevaron a cabo usando GPC (aparato: HLC8220 fabricado por TOSOH CORPORATION, columna: TSKgel Super H-RC × 2). Se usó cloroformo como disolvente. Las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 35°C. El peso molecular medio en número se determinó en términos de poliestireno usando una curva de calibración preparada usando un poliestireno patrón comercialmente disponible cuyo peso molecular medio en peso y cuyo peso molecular medio en número ya se conocían.

(8) Diámetro promedio de partículas de resina de polifenilenoéter (c)

El diámetro promedio de partículas de la resina de polifenilenoéter (c) se determinó dispersando la resina de polifenilenoéter (c) en un disolvente 1-butanólico, y llevando a cabo medidas tres o más veces usando un aparato de medida de la distribución de tamaños de partículas de tipo difracción de láser (LS-230 fabricado por Coulter), y el valor medio aritmético de los diámetros de la mediana promedios en volumen se usó como el diámetro promedio de las partículas.

(Producción de composiciones de elastómero termoplástico)

<Ejemplos 1 a 12 de referencia, ejemplos 16 a 25, y ejemplos 1 a 5 comparativos>

En base a las proporciones de mezclamiento (partes en masa) mostradas en las Tablas 1, 2, 4 y 5, se obtuvieron gránulos de la composición de elastómero termoplástico amasando en estado fundido a una temperatura prefijada de 270°C usando una extrusora de doble tornillo ("TEX-30αII" fabricada por Japan Steel Works, Ltd., diámetro de abertura del cilindro: 30 mm).

<Ejemplos 13 a 15 de referencia, ejemplos 26 y 27>

Sobre la base de las proporciones de mezclamiento (partes en masa) mostradas en las Tablas 3 y 6, se obtuvieron gránulos de la composición de elastómero termoplástico amasando en estado fundido a una temperatura prefijada de 270°C usando una extrusora de doble tornillo ("TEX-30αII" fabricada por Japan Steel Works, Ltd., diámetro de abertura del cilindro: 30 mm).

Los gránulos de la composición de elastómero termoplástico parcialmente reticulada se obtuvieron añadiendo el componente (g) y el componente (h) en las cantidades (partes en masa) mostradas en la Tabla 3, con respecto a 100 partes en masa de los gránulos obtenidos, y llevando a cabo una reacción a una temperatura de 220°C.

(Métodos para evaluar composiciones de elastómero termoplástico)

(9) Índice de fluidez (MFR)

El índice de fluidez (MFR) de los gránulos de la composición de elastómero termoplástico obtenidos de la manera descrita anteriormente se midió a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg según ASTM D1238.

(Preparación de láminas prensadas)

Se prepararon láminas prensadas que tienen grosores de 2 mm usando los gránulos de la composición de elastómero termoplástico obtenidos anteriormente. Usando las láminas prensadas obtenidas, las propiedades físicas se midieron según los métodos de medida descritos a continuación.

(Métodos para evaluar láminas prensadas)

(10) Dureza

Las medidas se llevaron a cabo usando un durómetro de tipo A según JIS K6253. Si la dureza shore A no fue mayor que 40, se juzgó que la lámina tenía flexibilidad suficiente.

(11) Esfuerzo de tracción, resistencia a la tracción en la rotura, y alargamiento en la rotura

Según JIS K6251, los ensayos de tracción se llevaron a cabo en las condiciones descritas a continuación usando una pesa de tipo nº 3 a una velocidad de la cruceta de 500 mm/min.

Esfuerzo de tracción (M300): Esfuerzo de tracción medido a un alargamiento de 300%.

Resistencia a la tracción en la rotura (Tb): Esfuerzo medido al romperse.

Alargamiento en la rotura (Eb): Alargamiento medido al romperse.

(12) Resiliencia por rebote Dunlop

5 Según BS903, la resiliencia por rebote Dunlop se midió a 23°C usando un medidor de la resiliencia por rebote Dunlop. Si la resiliencia por rebote Dunlop fue no menor que 40%, se juzgó que la elasticidad era elevada, y la funcionalidad fue buena.

(13) Adelgazamiento de compresión

10 Según JIS K6262, la tasa de deformación residual se determinó después de 22 horas a 70°C. Si la tasa de deformación residual no fue mayor que 30%, se juzgó que se había exhibido una recuperación suficiente de la deformación.

(Producción de tapón para recipiente médico)

15 Usando los gránulos de la composición de elastómero termoplástico obtenidos anteriormente, se formaron planchas de 80 mm × 120 mm × 2 mm usando una máquina de moldeo por inyección ("IS-130" fabricada por TOSHIBA MACHINE CO., LTD.), se troquelaron de las planchas probetas que tienen diámetros de 28 mm, y tres probetas se laminaron para obtener un tapón. Las condiciones de moldeo por inyección fueron las siguientes:

20 Temperatura de la resina: 180°C a 240°C, velocidad de inyección: 50 a 100 mm/s, tiempo de inyección: 2 a 20 segundos, temperatura del molde: 20°C a 60°C, tiempo de enfriamiento: 10 a 40 segundos.

(Métodos para evaluar el tapón para recipiente médico)

25 (14) Resistencia al pinchazo de la aguja

Usando un Autograph, se midió la carga máxima cuando una aguja de resina que tiene un diámetro de 3 mm perforó, a una velocidad de 500 mm/min., un tapón obtenido laminando tres probetas que tienen diámetros de 28 mm. Una menor carga máxima significa una menor resistencia al pinchazo de la aguja, lo que es deseable.

30 (15) Fuerza de retención de la aguja

35 Se hizo pasar a través de un tapón una aguja de resina que tiene un diámetro de 3 mm. Usando un Autograph, se midió la carga máxima cuando la aguja que había perforado a través del tapón se retiró a una velocidad de 500 mm/min. Una carga máxima mayor significa mejor fuerza de retención de la aguja.

(16) Propiedades de resellado

40 Se unió un tapón obtenido laminando tres probetas que tienen diámetros de 28 mm a la boca de una botella llena de 500 ml de agua, y se inmovilizó con un dispositivo de sujeción especializado. El tapón en la botella se perforó con una aguja de resina que tiene un diámetro de 3 mm, después la botella se puso bocabajo y se dejó reposar durante 2 horas. A continuación, se midió la cantidad de líquido que escapa fuera cuando se retiró la aguja. Una cantidad más pequeña de líquido que escapa hacia fuera significa mejores propiedades de resellado.

45 (17) Resistencia al escape de líquidos

50 Se unió un tapón obtenido laminando 3 probetas que tienen diámetros de 28 mm a la boca de una botella llena de 500 ml de agua, y se inmovilizó con un dispositivo de sujeción especializado. El tapón en la botella se perforó con una aguja de resina que tiene un diámetro de 3 mm, después la botella se sometió a presión de 0,40 kgf/cm² con aire, y la botella se puso entonces bocabajo de manera que la boca de la botella miraba hacia abajo, y se dejó reposar durante 3 horas. Se midió la cantidad de líquido que escapa desde el punto en el que la aguja perforó el tapón. Una cantidad más pequeña de líquido que escapa bajo presión significa mejor resistencia al escape de líquidos.

55 Ahora se darán las explicaciones de los componentes usados.

<Preparación del catalizador de hidrogenación>

60 El catalizador de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación del copolímero en bloque se preparó usando el siguiente método.

65 Se colocó 1 l de ciclohexano purificado seco en una vasija de reacción purgada con nitrógeno, se añadieron a la vasija de reacción 100 mmoles de dicloruro de bisisopropilaluminio, se añadió a la vasija de reacción con agitación vigorosa una disolución n-hexánica que comprende 200 mmoles de trimetilamonio, y se dejó que la reacción transcurriera durante aproximadamente 3 días a temperatura ambiente.

<Copolímero en bloque hidrogenado (1)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 5 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,04 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y tetrametiletildiamina (TMEDA) en una cantidad de 0,55 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C, después de lo cual se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 65 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, y la polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (1) añadiendo metanol y añadiendo después 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

El copolímero en bloque hidrogenado (1) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 30% en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,7% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 35% en masa, un peso molecular medio en peso del polímero total de 206.000, un peso molecular medio en número del bloque de poliestireno que tiene el peso molecular medio en número más elevado de 30.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,05. Además, el grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de 1,3-butadieno fue 100%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (2)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,04 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y TMEDA en una cantidad de 0,55 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 70 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (2) añadiendo metanol y añadiendo después 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

El copolímero en bloque hidrogenado (2) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 30% en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,7% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 35% en masa, un peso molecular medio en peso del polímero total de 212.000, un peso molecular medio en número del bloque de poliestireno que tiene el peso molecular medio en número más elevado de 23.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,05. Además, el grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de 1,3-butadieno en el copolímero en bloque hidrogenado (2) fue 100%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (3)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,04 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y TMEDA en una cantidad de 0,55 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 70 partes en masa de monómero de 1,3-

butadieno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

5 A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (3) añadiendo metanol y añadiendo después 3-
10 (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

El copolímero en bloque hidrogenado (3) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 30% en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,7% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 35% en masa, un peso molecular medio en peso del polímero total de 212.000, un peso molecular medio en número del bloque de poliestireno que tiene el peso molecular medio en número más elevado de 23.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,04. Además, el grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de 1,3-butadieno en el copolímero en bloque hidrogenado (3) fue 100%.

20 <Copolímero en bloque hidrogenado (4)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en
25 masa de monómero de estireno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,025 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y TMEDA en una cantidad de 0,55 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 70 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una
30 disolución ciclohexánica que comprende 15 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (4) añadiendo metanol y añadiendo después 3-
35 (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

El copolímero en bloque hidrogenado (4) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 30% en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 29,7% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 35% en masa, un peso molecular medio en peso del polímero total de 366.000, un peso molecular medio en número del bloque de poliestireno que tiene el peso molecular medio en número más elevado de 54.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,05. Además, el grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de 1,3-butadieno en el copolímero en bloque hidrogenado (4) fue 100%.

40 <Copolímero en bloque hidrogenado (5)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 7 partes en masa de monómero de estireno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,06 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y TMEDA en una cantidad de 0,10 moles con respecto a
55 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 86 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 7 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (5) añadiendo metanol y añadiendo después 3-
65 (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

El copolímero en bloque hidrogenado (5) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 14% en masa, un contenido de bloques de poliestireno de 13,7% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 72% en masa, un peso molecular medio en peso del polímero total de 138.000, un peso molecular medio en número del bloque de poliestireno que tiene el peso molecular medio en número más elevado de 9.400, y una distribución de pesos moleculares de 1,11. Además, el grado de hidrogenación de dobles enlaces alifáticos derivados de 1,3-butadieno en el copolímero en bloque hidrogenado (5) fue 100%.

10 <Copolímero en bloque hidrogenado (6)>

Un reactor de tipo tanque, que tiene un volumen interno de 10 l y que está ajustado con un dispositivo de agitación y una camisa, se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno, y después se llevó a cabo la polimerización por lotes. En primer lugar, se colocó en el reactor una disolución ciclohexánica que comprende 10 partes en masa de monómero de estireno, después se añadieron al reactor n-butil-litio en una cantidad de 0,115 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero total, y TMEDA en una cantidad de 0,45 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 80 partes en masa de monómero de 1,3-butadieno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C. Finalmente, se añadió al reactor una disolución ciclohexánica que comprende 10 partes en masa de monómero de estireno, y se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos a 70°C.

25 Cuando se polimeriza el monómero de butadieno, la temperatura pico en el reactor se controló a 78°C. Además, la diferencia entre las temperaturas máxima y mínima en el reactor, mientras se polimeriza el monómero de butadieno (el intervalo de temperatura (ΔT)) se controló a 8°C.

30 La temperatura pico en el reactor y el intervalo de temperatura (ΔT) se controlaron dentro de los intervalos indicados por medio de un método que lleva a cabo el enfriamiento a fin de eliminar el calor de reacción, un método que reduce la concentración de unidades de monómero de butadieno en el sistema de reacción, un método que disminuye la velocidad de suministro de unidades de monómero de butadieno, o una combinación de estos métodos.

35 A continuación, el catalizador de hidrogenación mencionado anteriormente se añadió al polímero obtenido, en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio con respecto a 100 partes en masa del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 0,7 MPa. A continuación, se obtuvo un copolímero en bloque hidrogenado (6) añadiendo metanol y añadiendo después 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, en una cantidad de 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero.

40 El copolímero en bloque hidrogenado (6) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 52% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,02 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 92.000, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y un grado de hidrogenación de 99%.

45 <Copolímero en bloque hidrogenado (7)>

50 Un copolímero en bloque hidrogenado (7) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la cantidad de n-butil-litio se cambió a 0,17 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad de monómero total. El copolímero en bloque hidrogenado (7) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 51% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,04 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 65.000, una distribución de pesos moleculares de 1,05, y un grado de hidrogenación de 99%.

55 <Copolímero en bloque hidrogenado (8)>

60 Un copolímero en bloque hidrogenado (8) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la cantidad de n-butil-litio se cambió a 0,09 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad de monómero total. El copolímero en bloque hidrogenado (8) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 51% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,03 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 112.000, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y un grado de hidrogenación de 99%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (9)>

Un copolímero en bloque hidrogenado (9) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la cantidad de n-butil-litio se cambió a 0,07 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad de monómero total. El copolímero en bloque hidrogenado (9) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 52% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,02 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 151.000, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y un grado de hidrogenación de 99%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (10)>

Un copolímero en bloque hidrogenado (10) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la temperatura pico en el reactor mientras se polimeriza el monómero de butadieno se controló a 95°C, y el intervalo de temperatura (ΔT) en el reactor mientras se polimeriza el monómero de butadieno se controló a 18°C.

El copolímero en bloque hidrogenado (10) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 51% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,25 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 92.000, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y un grado de hidrogenación de 99%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (11)>

Un copolímero en bloque hidrogenado (11) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la temperatura pico en el reactor mientras se polimeriza el monómero de butadieno se controló a 95°C, y el intervalo de temperatura (ΔT) en el reactor mientras se polimeriza el monómero de butadieno se controló a 45°C.

El copolímero en bloque hidrogenado (11) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 52% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,71 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 91.000, una distribución de pesos moleculares de 1,04, y un grado de hidrogenación de 99%.

<Copolímero en bloque hidrogenado (12)>

Un copolímero en bloque hidrogenado (12) se obtuvo de la misma manera que el copolímero en bloque hidrogenado (6), excepto que la cantidad de n-butil-litio se cambió a 0,115 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad de monómero total, y la cantidad de TMEDA se cambió a 0,80 moles con respecto a 1 mol de n-butil-litio.

El copolímero en bloque hidrogenado (12) obtenido tuvo un contenido total de estireno de 20% en masa, un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en bloques de polibutadieno de 65% en masa, un calor de fusión del cristal (ΔH) de 0,01 J/g, un peso molecular medio en peso del polímero total de 92.000, una distribución de pesos moleculares de 1,05, y un grado de hidrogenación de 99%.

<Resina a base de polipropileno (b)>

El siguiente producto comercialmente disponible se usó como la resina a base de polipropileno (b).

Resina a base de polipropileno (b): Novatec MA3Q fabricada por Japan Polypropylene Corporation, homopolímero de propileno, MFR (230°C, 2,16 kg): 10 g/10 min.

<Resina de polifeniléneter (c)>

La resina de polifeniléneter (c) se preparó mediante el siguiente método. La resina de polifeniléneter (c) se preparó obteniendo un polifeniléneter por medio de polimerización por acoplamiento oxidativo de 2,6-dimetilfenol según un método conocido, y purificándolo entonces. La resina de polifeniléneter obtenida (c) tuvo una viscosidad reducida (medida a 30°C en una disolución clorofórmica 0,5 g/dl) de 0,44, un peso molecular medio en número de 17.000, y un diámetro promedio de partículas de 280 μm .

<Ablandante no aromático (d)>

Como el ablandante no aromático (d), se usaron los siguientes productos comercialmente disponibles.

ES 2 686 711 T3

Ablandante no aromático (d-1): Diana Process Oil PW 380 fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., aceite a base de parafina, peso molecular medio en peso 750, viscosidad cinemática (40°C) = 380 mm²/s

5 Ablandante no aromático (d-2): Diana Process Oil PW 90 fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., aceite a base de parafina, peso molecular medio en peso 530, viscosidad cinemática (40°C) = 90,5 mm²/s

<Negro de carbón (e)>

10 Como el negro de carbón (e) se usó el siguiente producto comercialmente disponible.

Negro de carbón (e): DENKA BLACK (en partículas), fabricado por Denka Company Limited., negro de acetileno

<Carga inorgánica (f)>

15 Como la carga inorgánica (f), se usó el siguiente producto comercialmente disponible.

Carga inorgánica (f): TIPAQUE CR-50 fabricado por ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD., óxido de titanio

<Peróxido orgánico (g)>

20 Como el peróxido orgánico (g), se usó el siguiente producto comercialmente disponible.

Peróxido orgánico (g): PERHEXA 25B fabricado por NOF CORPORATION, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano

25 <Agente de reticulación auxiliar (h)>

Como el agente de reticulación auxiliar (h), se usó el siguiente producto comercialmente disponible.

30 Agente de reticulación auxiliar (h): TAIC WH-60 fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., isocianurato de trialilo

[Tabla 1]

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 1 Comparativo
Copolímero en bloque hidrogenado (1)	100					100	
Copolímero en bloque hidrogenado (2)		100					
Copolímero en bloque hidrogenado (3)			100	100			
Copolímero en bloque hidrogenado (4)							100
Copolímero en bloque hidrogenado (5)					100		
Resina a base de polipropileno (b)	30	30	30	30	30	30	30
Resina a base de polifeniléneter (c)	30	30	30	30	30	30	30
Ablandante de caucho no aromático (d-1)	150	150	150		150	120	150
Ablandante de caucho no aromático (d-2)				150			
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	1,7	1,6	1,6	1,7	2,4	2,1	0,3
Dureza [-]	38	40	39	36	34	40	48
M300 [MPa]	2,2	2,5	2,3	2,1	1,8	2,2	3,4
Tb [MPa]	10,5	11,1	10,7	8,9	7,9	9,4	16,9

ES 2 686 711 T3

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 1 Comparativo
Eb [%]	680	630	690	640	790	630	540
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	42	48	45	48	40	38	48
Adelgazamiento de compresión [%]	23	21	22	26	29	35	20
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	169	186	164	143	121	182	258
Fuerza de retención de la aguja [N]	29	27	21	13	10	24	55
Propiedades de resellado [ml]	0	0	0	0,05	0,05	0,08	0
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,08	0,05	0,04	0,10	0,15	0,26	0,26

* ejemplo de referencia

[Tabla 2]

	Ejemplo 7*	Ejemplo 8*	Ejemplo 9*	Ejemplo 10*	Ejemplo 11*	Ejemplo 12*	Ejemplo 2 Comparativo
Copolímero en bloque hidrogenado (1)	100	100	100	100	100	100	100
Copolímero en bloque hidrogenado (2)							
Copolímero en bloque hidrogenado (3)							
Copolímero en bloque hidrogenado (4)							
Copolímero en bloque hidrogenado (5)							
Resina a base de polipropileno (b)	5	15	30	30	30	30	15
Resina a base de polifenilenoéter (c)	30	30	30	30	30	30	
Ablandante de caucho no aromático (d-1)					90	60	
Ablandante de caucho no aromático (d-2)	150	150	120	120	60	90	150
Negro de carbón (e)				5			
Carga inorgánica (f)				5			
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	0,7	2,3	4,9	4,3	3,6	4,3	2,1
Dureza [-]	15	21	34	40	37	36	20
M300 [MPa]	0,4	0,7	1,7	1,8	2,2	2,1	0,2
Tb [MPa]	8,9	8,3	8,1	8,7	9,3	8,9	5,2
Eb [%]	750	720	670	720	650	680	790
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	47	43	41	42	46	45	35
Adelgazamiento	24	27	30	29	25	26	53

ES 2 686 711 T3

	Ejemplo 7*	Ejemplo 8*	Ejemplo 9*	Ejemplo 10*	Ejemplo 11*	Ejemplo 12*	Ejemplo Comparativo 2
de compresión [%]							
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	145	153	164	162	166	158	208
Fuerza de retención de la aguja [N]	19	24	28	31	25	23	9
Propiedades de resellado [ml]	0	0	0,05	0,04	0	0	0,59
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,06	0,11	0,16	0,15	0,09	0,10	0,73

* ejemplo de referencia

[Tabla 3]

	Ejemplo 13*	Ejemplo 14*	Ejemplo 15*
Copolímero en bloque hidrogenado (1)			
Copolímero en bloque hidrogenado (2)			
Copolímero en bloque hidrogenado (3)	100	100	100
Copolímero en bloque hidrogenado (4)			
Copolímero en bloque hidrogenado (5)			
Resina a base de polipropileno (b)	30	30	30
Resina a base de polifeniléneter (c)	30	30	30
Ablandante de caucho no aromático (d-1)	150	150	
Ablandante de caucho no aromático (d-2)			150
Peróxido orgánico (g)	1	2	1
Agente de reticulación auxiliar (h)	2	4	2
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	0,8	0,6	2,5
Dureza [-]	39	40	38
M300 [MPa]	2,5	3,1	2,3
Tb [MPa]	7,6	7,9	7,2
Eb [%]	590	460	580
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	53	59	55
Adelgazamiento de compresión [%]	22	18	22
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	151	143	154
Fuerza de retención de la aguja [N]	26	23	22
Propiedades de resellado [ml]	0	0	0
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,02	0	0,05

*ejemplo de referencia

5 [Tabla 4]

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Copolímero en bloque hidrogenado (1)	80		80	80		60
Copolímero en bloque hidrogenado (2)		80				

ES 2 686 711 T3

	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Copolímero en bloque hidrogenado (3)						
Copolímero en bloque hidrogenado (4)					80	
Copolímero en bloque hidrogenado (6)	20	20	20	20	20	40
Copolímero en bloque hidrogenado (7)						
Copolímero en bloque hidrogenado (8)						
Copolímero en bloque hidrogenado (9)						
Copolímero en bloque hidrogenado (10)						
Copolímero en bloque hidrogenado (11)						
Copolímero en bloque hidrogenado (12)						
Resina a base de polipropileno (b)	30	30	30	30	30	30
Resina a base de polifenilenoéter (c)	30	30	30	30	30	30
Ablandante de caucho no aromático (d-1)	120	120		54	120	120
Ablandante de caucho no aromático (d-2)			120	66		
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	2,4	1,9	3,9	2,6	0,4	2,7
Dureza [-]	33	35	30	31	46	30
M300 [MPa]	2,0	2,2	1,7	1,7	2,8	1,6
Tb [MPa]	11,5	11,6	9,1	8,8	12,9	8,7
Eb [%]	740	700	760	710	600	680
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	58	55	61	60	50	48
Adelgazamiento de compresión [%]	28	26	30	28	24	40
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	164	183	155	160	250	143
Fuerza de retención de la aguja [N]	24	23	21	22	49	17
Propiedades de resellado [ml]	0	0	0	0	0	0,15
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,03	0,02	0,05	0,03	0,21	0,59

[Tabla 5]

	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 5 comparativo
Copolímero en bloque hidrogenado (1)	80	80	80	80	80	80
Copolímero en bloque hidrogenado (2)						
Copolímero en bloque hidrogenado (3)						
Copolímero en bloque hidrogenado (4)						
Copolímero en bloque hidrogenado (6)						
Copolímero en bloque hidrogenado (7)	20					
Copolímero en bloque hidrogenado (8)		20				
Copolímero en bloque hidrogenado (9)						20
Copolímero en bloque hidrogenado (10)			20			
Copolímero en bloque hidrogenado (11)				20		
Copolímero en bloque hidrogenado (12)					20	
Resina a base de polipropileno (b)	30	30	30	30	30	30
Resina a base de polifeniléneter (c)	30	30	30	30	30	30
Ablandante de caucho no aromático (d-1)	120	-	-	-	-	-
Ablandante de caucho no aromático (d-2)	-	120	120	120	120	120
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	18,2	1,7	3,9	3,7	4,5	2,1
Dureza [-]	24	36	35	37	29	41
M300 [MPa]	1,1	1,5	1,6	1,4	1,2	2,2
Tb [MPa]	7,8	10,3	11,1	10,6	6,5	10,9
Eb [%]	730	630	700	680	750	590
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	52	50	55	45	46	44
Adelgazamiento de compresión [%]	30	26	29	35	32	26
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	145	191	174	185	138	204
Fuerza de retención de la aguja [N]	21	26	31	21	21	23
Propiedades de resellado [ml]	0,02	0,05	0	0,06	0,07	0,09

	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 5 comparativo
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,10	0,06	0,06	0,11	0,21	0,38

[Tabla 6]

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Copolímero en bloque hidrogenado (1)			
Copolímero en bloque hidrogenado (2)			
Copolímero en bloque hidrogenado (3)	80	80	80
Copolímero en bloque hidrogenado (4)			
Copolímero en bloque hidrogenado (6)	20	20	20
Copolímero en bloque hidrogenado (7)			
Copolímero en bloque hidrogenado (8)			
Copolímero en bloque hidrogenado (9)			
Copolímero en bloque hidrogenado (10)			
Copolímero en bloque hidrogenado (11)			
Copolímero en bloque hidrogenado (12)			
Resina a base de polipropileno (b)	30	30	30
Resina a base de polifenilenoéter (c)	30	30	30
Ablandante de caucho no aromático (d-1)			
Ablandante de caucho no aromático (d-2)	120	120	120
Peróxido orgánico (g)		1	2
Agente de reticulación auxiliar (h)		1,5	3
MFR (230°C, 2,16 kg) [g/10 min]	4,6	2,2	1,5
Dureza [-]	32	35	38
M300 [MPa]	2	2,2	1,8
Tb [MPa]	8,9	8,1	7,6
Eb [%]	710	670	630
Resiliencia por rebote Dunlop [%]	55	58	60
Adelgazamiento de compresión [%]	28	25	22
Resistencia al pinchazo de la aguja [N]	160	154	150
Fuerza de retención de la aguja [N]	24	36	48
Propiedades de resellado [ml]	0,03	0,01	0
Resistencia al escape de líquidos (bajo presión) [ml]	0,08	0,04	0,01

5 Aplicabilidad industrial

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención, y un tapón para un recipiente médico que usa esta composición de elastómero termoplástico, exhibe un balance excelente entre la resistencia al pinchazo de la aguja, resistencia a la fuga de líquidos, y similares. Además, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención es superior en procesabilidad, moldeabilidad e higiene frente a cauchos vulcanizados, y por lo tanto se espera que se use para tapones para una variedad de recipientes médicos, tales como bolsas de disolución de infusión.

REIVINDICACIONES

1. Composición de elastómero termoplástico que comprende:

- 5 100 partes en masa de un copolímero en bloque hidrogenado (a);
 desde 3 a 50 partes en masa de una resina a base de polipropileno (b);
 desde 5 a 100 partes en masa de una resina de polifeniléneter (c); y
 10 desde 50 a 200 partes en masa de un ablandante no aromático (d),

en la que

15 el copolímero en bloque hidrogenado (a) comprende:

un copolímero en bloque hidrogenado (a-1') que puede formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende por lo menos un bloque polimérico A1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como un componente primario y por lo menos un bloque polimérico B1 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como un componente primario; y

un copolímero en bloque hidrogenado (a-2) que puede formarse hidrogenando un copolímero en bloque que comprende por lo menos un bloque polimérico A2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático como un componente primario y por lo menos un bloque polimérico B2 que comprende una unidad de monómero de compuesto de dieno conjugado como un componente primario,

un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es desde 140.000 a 350.000,

un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es desde 50.000 a 120.000, y

35 una relación de masa ((a-1')/(a-2)) del copolímero en bloque hidrogenado (a-1') y el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es desde 70/30 a 95/5.

2. Composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 1, en la que un contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es desde 10 a 25% en masa.

3. Composición de elastómero termoplástico según la reivindicación 1 o 2, en la que un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es desde 40 a 60% en moles.

4. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el calor de fusión del cristal (ΔH) del copolímero en bloque hidrogenado (a-2) es inferior a 0,5 J/g.

5. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que un contenido total de unidades de monómero de compuesto de hidrocarburo vinilaromático en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es desde 26 a 70% en masa.

6. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que un contenido de enlaces vinílicos antes de la hidrogenación en las unidades de monómero de compuesto de dieno conjugado en el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') es desde 30 a 60% en moles.

7. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que

el copolímero en bloque hidrogenado (a-1') presenta por lo menos dos bloques poliméricos A1 y por lo menos dos bloques poliméricos B1, y

por lo menos uno de los bloques poliméricos B1 está situado en un extremo de polímero y un contenido de dicho bloque polimérico B1 situado en un extremo de polímero es desde 0,5 a 9% en masa.

8. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que una viscosidad reducida de la resina de polifeniléneter (c) es desde 0,15 a 0,70 dl/g.

- 5 9. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el ablandante no aromático (d) es un ablandante no aromático (d-1) que presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 300 a 400 mm²/s.
10. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el ablandante no aromático (d) es un ablandante no aromático (d-2) que presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 100 mm²/s o inferior.
- 10 11. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que
- 15 el ablandante no aromático (d) es una mezcla de un ablandante no aromático (d-1) que presenta una viscosidad cinemática a 40°C desde 300 a 400 mm²/s y un ablandante no aromático (d-2) que presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 100 mm²/s o inferior,
- 20 una relación de masa ((d-1)/(d-2)) del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2) es desde 30/70 a 60/40, y
- un contenido total del ablandante no aromático (d-1) y el ablandante no aromático (d-2) es desde 100 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
12. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que
- 25 un peso molecular medio en número Mn(A1') de una cadena de bloque de un bloque polimérico A1' que presenta el peso molecular medio en número más grande de entre los bloques poliméricos A1 es desde 50.000 a 60.000,
- el peso molecular medio en número Mn(c) de la resina de polifenilenoéter (c) es desde 1.000 a 50.000, y
- 30
$$Mn(A1')/Mn(c) = 1,2-3,0.$$
13. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que un contenido de la resina a base de polipropileno (b) es desde 15 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
- 35 14. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que un diámetro de partículas medio de la resina de polifenilenoéter (c) es desde 100 a 500 μm.
- 40 15. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que presenta una dureza de 40 o inferior, y una deformación por compresión de 35% o inferior.
- 45 16. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende además negro de carbón (e) y/o una carga inorgánica (f) en una cantidad de desde 3 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero en bloque hidrogenado (a).
- 50 17. Composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que se reticula parcialmente en presencia de un peróxido orgánico (g).
18. Tapón para un recipiente médico, que comprende un material de sellado que comprende la composición de elastómero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
19. Recipiente médico que comprende el tapón para un recipiente médico según la reivindicación 18.