

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 358**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02	(2006.01)
C08F 297/04	(2006.01)
C08L 101/00	(2006.01)
C08L 25/06	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
B65D 65/40	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2015 PCT/JP2015/066093**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15803233 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3153547**

54 Título: **Composición de resina que contiene copolímero de bloque**

30 Prioridad:

06.06.2014 JP 2014118120

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

20.12.2018

73 Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**OHISHI, MASAYUKI;
YOSHIDA, JUN y
SATO, EIJI**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 694 358 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina que contiene copolímero de bloque

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado. Más particularmente, se refiere a una composición de resina que contiene un copolímero de bloque, a partir del cual se puede obtener un producto formado como una lámina o una película que tiene una excelente resistencia al impacto y transparencia, y que es útil como una composición de resina que contiene copolímero de bloque o como mezcla con varias resinas termoplásticas.

Estado de la técnica

15 Una composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado con un contenido relativamente alto de hidrocarburo aromático de vinilo, especialmente una composición de resina que tiene un copolímero de bloque de estireno y butadieno mezclado con un polímero de estireno (GPPS) se usa ampliamente para moldeo por inyección o extrusión para obtener una lámina, una película, etc., ya que su producto formado tiene propiedades tales como alta transparencia y resistencia al impacto. Y, se han realizado 20 varias propuestas con el propósito de mejorar aún más las propiedades de un producto formado que se puede obtener de una composición de resina de este tipo que contiene un copolímero de bloque, tal como rigidez, dureza de la superficie, resistencia al plegado, módulo de elasticidad en tensión, impacto de la lámina, transparencia y resistencia al impacto.

25 Por ejemplo, en el Documento de Patente 1 se desvela una composición de polímero de poliestireno que tiene una fórmula estructural (AB)-Si que comprende un bloque A de copolímero de estireno/butadieno que contiene al menos el 50 % en peso de estireno y un bloque B de copolímero de estireno/butadieno que contiene al menos el 50 % en peso de butadieno. Además, en el Documento de Patente 2 se desvela un método para producir un copolímero de 30 bloque, para producir un copolímero de bloque que comprende un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático sustituido con vinilo mediante un método de polimerización por lotes que utiliza un compuesto orgánico de litio como iniciador, en el que (a) el compuesto de litio orgánico y un monómero que constituye un bloque de primera etapa se suministran continuamente de manera simultánea, y (b) la relación de tiempo de suministro del compuesto de litio orgánico/el monómero que constituye el bloque de primera etapa es de 0,1 a 1,0.

35 Además, en el Documento de patente 3 se desvela una composición de copolímero de bloque que comprende dos tipos de copolímeros de bloque que tienen cada uno un contenido específico de un hidrocarburo aromático de vinilo que constituye el copolímero de bloque y una relación de bloque específica del bloque de polímero de hidrocarburo aromático vinílico y una resina de estireno en combinación. En el Documento de Patente 4 se desvela una 40 composición de resina de estireno que comprende un copolímero de bloque lineal en el que la relación en peso de un hidrocarburo aromático de vinilo a un dieno conjugado, un bloque de polímero entre un bloque de polímero terminal y un bloque de polímero terminal, el peso molecular del bloque de polímero, y el peso molecular de un bloque de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo está controlada. Además, en el Documento de Patente 5 se desvela un copolímero de bloque que comprende un bloque de polímero que contiene un hidrocarburo aromático de 45 vinilo como componente principal y un bloque de polímero que contiene un dieno conjugado como componente principal, que tiene una estructura de polímero de un copolímero de bloque lineal específico, en el que las unidades monoméricas constituyentes están en una relación de masa específica, y que tiene una distribución de peso molecular específica.

50 Además, el Documento de Patente 6 desvela un copolímero de bloque cuyo valor máximo local específico del módulo elástico de pérdida se observa dentro de un intervalo de temperatura de -20 °C a + 20 °C mediante medición de viscoelasticidad dinámica, y del cual la relación en masa del dieno conjugado basado en la masa total del copolímero de bloque está dentro de un intervalo específico, enfocando la atención en la viscoelasticidad dinámica de un copolímero de bloque que contiene un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado no desvelado en 55 los Documentos de Patente 1 a 5 anteriores.

Sin embargo, con respecto a las composiciones de resina de copolímero de bloque convencionales anteriores y las composiciones de resina de tales composiciones con diversas resinas termoplásticas, se desea lograr propiedades 60 más excelentes de un producto formado obtenible a partir de las composiciones de resina, especialmente una lámina, una película, etc., es decir, mayor resistencia al impacto, transparencia, etc., sin disminuir las propiedades, tales como el impacto de la lámina, la resistencia al plegado y el módulo elástico en tensión.

Documentos del estado de la técnica**Documentos de patente**

65 Documento de patente 1: JP-A-5-306313

Documento de patente 2: JP-A-7-228646
 Documento de patente 3: JP-A-4-261458
 Documento de patente 4: JP-A-11-255851
 Documento de patente 5: JP-A-2004-346259
 Documento de patente 6: JP-A-2010-24387

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que contenga un copolímero de bloques de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado (en lo sucesivo, a veces denominado simplemente composición de resina) de manera que un producto formado obtenible, tal como una lámina o una película, puede lograr una alta resistencia al impacto y transparencia de manera equilibrada sin disminuir otras propiedades, tales como la resistencia al plegado, el módulo de elasticidad en tensión y el impacto de la lámina, y una composición de resina que contiene dicha composición de resina y una resina termoplástica.

Solución al problema

Los presentes inventores han realizado estudios extensos para lograr el objeto anterior y, como resultado, encontraron que el objeto anterior se puede lograr mediante una composición de resina que tiene (A) una relación de contenido del dieno conjugado, (B) una relación de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo y (C) Mw/Mn obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) por el método de índice de refracción diferencial dentro de los intervalos específicos y satisfaciendo el requisito (D) la tangente de pérdida tangente ($\tan\delta$) obtenida por medición de viscoelasticidad dinámica tiene un valor máximo local ($\tan\delta$ (máx)) dentro de un intervalo de temperatura de -90 a -30 °C, y $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)) a una temperatura superior en 30 °C que la temperatura en el valor máximo local (temperatura máxima de $\tan\delta$) está en una proporción específica relativa a $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx)) a la temperatura en el valor máximo local, es decir, ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)) está en una proporción específica, y conseguido mediante la presente invención.

En particular, de la composición de resina que contiene un copolímero de bloque de la presente invención, el intervalo mencionado después de al menos 0,6, que es el requisito anterior (D) con respecto a la viscoelasticidad dinámica, es un valor que no se ha logrado con una composición de resina convencional del mismo tipo, y contribuye en gran medida al logro del objeto de la presente invención, como se menciona más adelante.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, que satisface lo siguiente (A) a (D):

- (A) la relación del contenido (masa) del dieno conjugado es de 22 a 32 %,
- (B) la relación de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo es de 90 a 98 %,
- (C) Mw/Mn (en el que Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número) es de 1,1 a 1,6 obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) por método de índice de refracción diferencial,
- (D) la tangente de pérdida ($\tan\delta$) obtenida por la medición de viscoelasticidad dinámica tiene un valor máximo local ($\tan\delta$ (máx)) dentro de un intervalo de temperatura de -90 a -30 °C, y $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)) a una temperatura superior a 30 °C que la temperatura en el valor máximo local (temperatura máxima de $\tan\delta$) es al menos 0,6 en relación con $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx)) a la temperatura en el valor máximo local.

Efectos ventajosos de la invención

Al utilizar la composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado de la presente invención, o una composición de resina que contiene dicha composición de resina y otra resina termoplástica, un producto formado por extrusión, tal como una lámina o una película, o un producto formado por moldeo por inyección, que tiene alta resistencia al impacto y transparencia de una manera equilibrada puede obtenerse sin disminuir otras propiedades como la resistencia al plegado, el módulo elástico en tensión y el impacto de la lámina.

La razón por la que los efectos ventajosos anteriores pueden obtenerse mediante la presente invención no se entiende claramente. Sin embargo, como es evidente a partir de la comparación entre los ejemplos y los ejemplos comparativos mencionados más adelante, los efectos anteriores se consideran logrados por la composición de resina de la presente invención que satisface los requisitos anteriores (A) a (D), particularmente el requisito (D) relacionado con la viscoelasticidad dinámica, que no se ha logrado mediante una composición de resina convencional que contiene un copolímero de bloques de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado.

Es decir, para que el copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado de la presente invención satisfaga, $\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx) de al menos 0,6 como requisito anterior (D), Es

necesario que los bloques de segmento blando y los bloques de segmento duro se repitan. En vista del diseño del polímero, aunque ambos bloques se distinguen claramente, se considera que un bloque de segmento duro intercalado entre bloques de segmento blando se incorpora a los bloques de segmento blando y, aparentemente, funciona como un segmento blando. Por consiguiente, se considera que la relación de contenido (masa) del dieno conjugado puede disminuirse sin disminuir la proporción de los bloques de segmentos blandos en el copolímero de bloque, y la transparencia mejora. Además, se considera que, dado que la T_g en el lado de baja temperatura (temperatura máxima de tanδ) no cambia sustancialmente en comparación con un caso de solo bloques de segmentos blandos, los bloques de segmentos duros aparentemente incorporados no impiden la función de los segmentos blandos, y se puede obtener una resistencia al impacto favorable. Por lo tanto, se considera que la transparencia generalmente conflictiva y la resistencia al impacto se satisfacen por el requisito (D) anterior de la presente invención que se satisface.

Descripción de las realizaciones

15 La composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado de la presente invención (en lo sucesivo, a veces denominada simplemente la composición de resina de la presente invención) se requiere para satisfacer los requisitos anteriores (A) a (D).

20 Aquí, el hidrocarburo aromático de vinilo usado puede ser, por ejemplo, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, α-metilestireno, vinilnaftaleno o vinilatraceno. Entre ellos, se prefiere el estireno. El hidrocarburo aromático de vinilo se puede usar solo o en combinación de dos o más.

25 Además, el dieno conjugado puede ser, por ejemplo, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o 1,3-hexadieno. Entre ellos, el preferido es 1,3-butadieno o isopreno. El dieno conjugado se puede usar solo o en combinación de dos o más.

30 La composición de resina que contiene un copolímero de bloque de la presente invención comprende un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, y el copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado se puede usar solo o como una mezcla de dos o más, y dentro de un intervalo para no perjudicar los efectos, se pueden usar en combinación aditivos u otra resina.

35 El copolímero de bloque de la presente invención tiene, preferentemente, una estructura que tiene un bloque que consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque aleatorio que consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado opcionalmente combinado.

40 El bloque aleatorio es una estructura obtenida añadiendo el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado a caudales constantes a un reactor para polimerizar aleatoriamente el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado. El estado aleatorio en el sitio de bloque aleatorio se puede ajustar por las velocidades de adición del hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado, la temperatura y la concentración de un agente de aleatorización.

45 Ahora, se describirá la producción del copolímero de bloque de la presente invención. El copolímero de bloque puede producirse sometiendo monómeros de hidrocarburo aromático de vinilo y dieno conjugado a polimerización aniónica utilizando un compuesto orgánico de litio como iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico. El solvente orgánico puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como butano, pentano, hexano, isopentano, heptano, octano o isooctano, un hidrocarburo alicíclico como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano, o un pequeño objeto. o xileno. En vista de la solubilidad del copolímero de bloque, se prefiere el ciclohexano.

50 El compuesto de litio orgánico es un compuesto que tiene al menos un átomo de litio unido en su molécula y puede ser, por ejemplo, un compuesto de litio orgánico monofuncional, tal como etililitio, n-propililitio, isopropililitio, n-butillitio, sec-butillitio o terc-butillitio, o un compuesto de litio orgánico multifuncional tal como hexametilendilitio, butadienildilitio o isoprenildilitio.

55 Como cada uno de los hidrocarburos aromáticos de vinilo y el dieno conjugado en la presente invención, se puede usar el mencionado anteriormente, y uno o más se pueden seleccionar y usar para la polimerización. En la polimerización aniónica viva que usa el compuesto orgánico de litio como iniciador de la polimerización, el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado sometidos a la reacción de polimerización se convierten sustancialmente en un polímero.

60 El peso molecular del copolímero de bloque en la presente invención puede controlarse mediante la cantidad de adición del iniciador de la polimerización en base a la cantidad total de los monómeros añadidos.

65 La relación de bloques del hidrocarburo aromático de vinilo puede ajustarse por las velocidades de suministro del hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado y la cantidad de adición del agente de aleatorización cuando el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado se polimerizan para preparar el copolímero de bloque.

El agente de aleatorización es un compuesto que actúa como una base de Lewis durante la reacción y una amina, un éter, un tioéter, una fosforamida o un sulfonato de alquilbenceno, y además, se puede usar un alcóxido de potasio o sodio, por ejemplo.

5 La amina puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trimetilamina, trietilamina o tetrametiletilendiamina o una amina terciaria cíclica.

El éter puede ser, por ejemplo, éter dimetílico, éter dietílico, éter difenílico, éter dietilenglicoldimetílico, éter dietilenglicoldietílico, éter dietilenglicoldibutílico o tetrahidrofurano (THF).

10 Además, pueden mencionarse, por ejemplo, trifenilfosfina, hexametilfosforamida, alquilbencenosulfonato de potasio o sodio, o butóxido de potasio, sodio o similares. Se prefiere tetrahidrofurano (THF).

15 El agente de aleatorización se puede utilizar solo o en combinación de dos o más. La concentración de adición es, preferentemente, de 0,001 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,01 a 0,1 partes en masa por 100 partes en masa de los monómeros como el material.

20 El tiempo de adición puede ser antes del comienzo de la reacción de polimerización o puede ser antes de la polimerización de las cadenas de copolímero. Además, según el caso, el agente de aleatorización puede suministrarse adicionalmente.

25 Además, una vez que se añaden todos los monómeros y se completa la polimerización, se puede añadir un agente de acoplamiento para realizar el acoplamiento. En el presente documento, acoplamiento significa un enlace de al menos dos cadenas poliméricas por medio de una molécula de agente de acoplamiento formada por un enlace covalente entre un sitio activo vivo presente en un terminal de la cadena polimérica y un sitio reactivo de la molécula de agente de acoplamiento. Un agente de acoplamiento es un compuesto que tiene al menos dos sitios reactivos que el sitio activo vivo puede atacar, por una molécula.

30 El agente de acoplamiento no está limitado y puede ser, por ejemplo, un compuesto de clorosilano, tal como dimetildiclorosilano, tetracloruro de silicio o 1,2-bis(metildiclorosilil)etano, un compuesto de alcoxisilano, tal como dimetildimetoxisilano, tetrametoxisilano o tetrafenoxisilano, tetracloruro de estaño, un hidrocarburo polihalogenado, un éster de ácido carboxílico, un compuesto de polivinilo o un aceite epoxidado, tal como aceite de soja epoxidado o aceite de linaza epoxidado. Se prefiere un aceite epoxidado, más preferido es el aceite de soja epoxidado.

35 Como agente de acoplamiento difuncional que tiene dos sitios reactivos por molécula, se puede mencionar dimetildiclorosilano o dimetildimetoxisilano, por ejemplo, y, como agente de acoplamiento trifuncional que tiene al menos tres sitios reactivos por molécula, se puede mencionar metiltriclorosilano o metiltrimetoxisilano, por ejemplo. Como agente de acoplamiento tetrafuncional que tiene cuatro sitios reactivos por molécula, se pueden mencionar, por ejemplo, tetraclorosilano, tetrametoxisilano o tetrafenoxisilano, y un aceite epoxidado, que tiene tres grupos éster por molécula y además tiene de 0 a 3 grupos epoxi por un grupo de cadena alquilo larga en los laterales del grupo alquilo de cadena larga, es un agente de acoplamiento multifuncional.

40 Dicho agente de acoplamiento se puede usar solo, o se pueden usar dos o más tipos de agentes de acoplamiento multifuncionales en combinación. Además, es posible usar al menos un agente de acoplamiento difuncional y al menos un agente de acoplamiento multifuncional en combinación. preferentemente, un agente de acoplamiento multifuncional se usa solo.

45 Además, los sitios reactivos del agente de acoplamiento que el sitio activo vivo puede atacar no necesariamente reaccionan completamente, pero una parte de los sitios reactivos puede permanecer sin reaccionar. Además, todas las cadenas poliméricas que tienen un sitio activo vivo en un terminal no necesariamente reaccionan completamente con los sitios reactivos del agente de acoplamiento, pero las cadenas poliméricas sin reaccionar pueden permanecer en el copolímero de bloque obtenido finalmente. Y, un copolímero de bloque que tiene un número de ramificación más pequeño que un número de ramificación estimado cuando los sitios reactivos del agente de acoplamiento reaccionan completamente puede coexistir en el copolímero de bloque producido finalmente. Además, una cadena polimérica que tiene un terminal unido a un agente de acoplamiento solo, en el que su sitio activo vivo está simplemente reemplazado por el agente de acoplamiento, puede coexistir en el copolímero de bloque producido finalmente. De hecho, el copolímero de bloque finalmente producido es, preferentemente, una mezcla de al menos dos del copolímero de bloque que tiene un número de ramificación igual a un número de ramificación estimado cuando los sitios reactivos del agente de acoplamiento utilizados han reaccionado completamente, teniendo el copolímero de bloque un número de ramificación menor que un número de ramificación estimado cuando los sitios reactivos del agente de acoplamiento utilizados han reaccionado completamente, teniendo la cadena polimérica su sitio activo vivo simplemente reemplazada por el agente de acoplamiento y una cadena polimérica que permanece si reaccionar con los sitios reactivos del agente de acoplamiento, con vistas a obtener una procesabilidad de formación favorable.

65

La cantidad de adición del agente de acoplamiento puede ser opcional, pero se ajusta, preferentemente, a una cantidad de forma tal que haga que los sitios reactivos del agente de acoplamiento estén estequiométricamente excesivamente presentes en los terminales activos vivos. Específicamente, se prefiere añadir el agente de acoplamiento en una cantidad tal que haga que los sitios reactivos estén presentes en una cantidad de 1 a 2 equivalentes al número de moles de los terminales activos vivos presentes en una solución de polimerización antes de la etapa de acoplamiento.

El copolímero de bloque obtenido de este modo se puede desactivar añadiendo un terminador de la polimerización, tal como agua, un alcohol o dióxido de carbono en una cantidad suficiente para desactivar los terminales activos. Para recuperar el copolímero de la solución de disolvente orgánico del copolímero de bloque obtenido, opcionalmente se puede usar un método por precipitación en un disolvente pobre, tal como metanol, un método por precipitación evaporando el disolvente por un rodillo calentado o similar (método de secador de tambor), un método de concentrar la solución con un concentrador y, luego, eliminar el disolvente con una extrusora de tipo de ventilación, un método para dispersar la solución en agua y soplar vapor de agua para calentar y remover el solvente para recuperar el copolímero (método de extracción con vapor).

La composición de resina de la presente invención se requiere para satisfacer el requisito (A), la relación de contenido del dieno conjugado es de 22 a 32 % en masa. Si la relación de contenido del dieno conjugado es menor que 22 % en masa, la resistencia al impacto de la composición de resina disminuirá. Por otro lado, si la relación de contenido del dieno conjugado supera el 32 % en masa, la rigidez y la transparencia disminuirán. La relación de contenido del dieno conjugado es, preferentemente, de 23 a 32 % en masa, más preferentemente de 24 a 30 % en masa.

La composición de resina de la presente invención se requiere para satisfacer el requisito (B) de la relación del bloque del hidrocarburo aromático de vinilo en la composición de resina es de 90 a 98 %. Aquí, la relación de bloque (%) del hidrocarburo aromático de vinilo es un valor determinado del siguiente modo.

$$\text{Relación del bloque (\%)} \text{ de hidrocarburo aromático de vinilo} = \frac{\text{(la masa del hidrocarburo aromático de vinilo presente como segmentos de homopolímero de bloque en el copolímero / La masa del hidrocarburo aromático de vinilo contenido en el copolímero)} \times 100$$

En la presente invención, si la proporción de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo en la composición de resina es inferior al 90 %, la resistencia al impacto disminuirá. Por otro lado, si la relación de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo excede del 98 %, la rigidez y la transparencia disminuirán. La relación de bloque es, preferentemente, de 91 a 97 %, más preferentemente de 92 a 96 %.

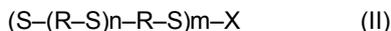
La composición de resina de la presente invención necesita satisfacer el requisito (C) de la distribución del peso molecular, es decir, el peso molecular promedio en peso (Mw)/peso molecular promedio en número (Mn), obtenido por medición de GPC por método de índice de refracción diferencial, es de 1,1 a 1,6. Si Mw/Mn es menor que 1,1, la resistencia al impacto disminuirá. Por otro lado, si Mw/Mn excede de 1,6, la resistencia al impacto y la transparencia disminuirán. Mw/Mn es, preferentemente, de 1,2 a 1,6, más preferentemente de 1,2 a 1,5.

Aún más, la composición de resina de la presente invención necesita satisfacer el requisito (D), la tangente de pérdida ($\tan\delta$) obtenida por la medición de viscoelasticidad dinámica tiene un valor máximo local ($\tan\delta$ (máx)) dentro de un intervalo de temperatura de -90 a -30 °C, y $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)) a una temperatura superior a 30 °C que la temperatura en el valor máximo local (temperatura máxima de $\tan\delta$) está en una proporción de al menos 0,6 con relación a $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx)) a la temperatura en el valor máximo local, es decir, ($\tan\delta$ (máx. + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)) es al menos 0,6.

Una composición de resina convencional que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado tiene la relación anterior ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)) siendo inferior a 0,6, aunque $\tan\delta$ tiene un valor máximo local dentro de un intervalo de temperatura de -90 a -30 °C. Particularmente en la presente invención, la relación anterior ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)) es, preferentemente, al menos 0,65, más preferentemente al menos 0,70, por lo que un producto formado obtenible tiene una mejor resistencia al impacto y transparencia de una manera equilibrada sin menoscabo de otras propiedades. En la presente invención, no existe un límite superior para la relación anterior ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)) y la relación es, preferentemente, más alta, pero generalmente es menor que 1.

La composición de resina de la presente invención contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, preferentemente contiene al menos dos tipos de copolímeros de bloques que difieren en el peso molecular, que satisfacen los requisitos anteriores (A) a (D). El copolímero de bloque tiene una estructura química representada, preferentemente por la siguiente fórmula (I) y/o (II), y al menos contiene, preferentemente,

dos tipos de copolímeros de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, que difieren en el peso molecular.



En las fórmulas anteriores (I) y (II), S es un bloque de polímero en el que una unidad monomérica consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo, y R es un bloque de copolímero aleatorio en el que una unidad monomérica consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo y el conjugado dieno.

m representa el número de una cadena polimérica unida a un residuo de agente de acoplamiento. m es un número entero de al menos 1, preferentemente de 2 a 10, más preferentemente de 2 a 5. n representa el número de unidades que se repiten, y es un número entero de al menos 1. En vista de la eficiencia de la operación de polimerización, n es, preferentemente, de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 3. X representa un residuo de un agente de acoplamiento.

Por el copolímero de bloque que tiene dicha estructura química, un producto formado obtenible a partir de la composición de resina de la presente invención es excelente en el equilibrio de las propiedades físicas, tales como la resistencia al impacto y la transparencia.

El copolímero de bloques de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado representados por la fórmula (I) y/o (II) anteriores se puede obtener mediante polimerización aniónica como se ha mencionado anteriormente.

En las fórmulas anteriores (I) y (II), el peso molecular de S intercalado entre R no está particularmente limitado y, es preferentemente, de al menos 600, más preferentemente, de 600 a 20.000. Si el peso molecular es, a lo sumo, 600, S no puede distinguirse de los bloques aleatorios en el momento de medir la relación de bloque, y los resultados de la medición de la relación de bloque pueden verse afectados. Es decir, se considera que el límite entre R y S debe distinguirse claramente y el grado de polimerización de S intercalado entre R es, preferentemente, al menos 6. Además, si el peso molecular es superior a 20.000, excede un peso molecular de entrecruzamiento (M_e) del poliestireno común y, por consiguiente, el bloque de segmento duro S intercalado entre los bloques de segmento blando R no se puede incorporar en los bloques de segmento blando R, S intercalado entre R no puede aparentemente considerarse como los bloques de segmento blando, y es posible que no se obtengan las propiedades físicas, tales como la resistencia al impacto.

La composición de resina de la presente invención contiene de forma particularmente preferente un copolímero de bloque (a) de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado que satisface lo siguiente (i) e (ii) y un copolímero de bloque (b) de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado que satisface lo siguiente (iii) y (iv).

- (i) en el cromatograma de permeación en gel hay al menos un pico con un peso molecular máximo del pico (M_p) de 105.000 a 250.000,
- (ii) la relación de contenido (masa) del dieno conjugado es de 10 a 20 %,
- (iii) en el cromatograma de permeación en gel, hay al menos un pico con un peso molecular máximo del pico de 45.000 a 140.000,
- (iv) la relación de contenido (masa) del dieno conjugado es de 27 a 40 %.

En (i) y (iii) anteriores, el peso molecular máximo del pico (M_p) se obtiene de la posición del vértice del pico de la distribución del peso molecular obtenida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En la GPC, en el caso de que haya una pluralidad de picos, el peso molecular máximo del pico es un peso molecular con respecto a un pico correspondiente a un pico que tiene la relación de área más alta. Además, en un caso en el que el acoplamiento se realiza, en la presente invención, el peso molecular máximo del pico significa el peso molecular máximo del pico antes del acoplamiento.

Si el peso molecular máximo del pico (M_p) del copolímero de bloque (a) es menor que 105.000, la resistencia al impacto será baja y si supera los 250.000, la transparencia disminuirá. El peso molecular máximo del pico (M_p) es, preferentemente, de 105.000 a 220.000, en particular, preferentemente, de 120.000 a 220.000.

Además, si el peso molecular máximo del pico (M_p) del copolímero de bloque (b) es menor que 45.000, la rigidez o la transparencia serán bajas, y si excede los 140.000, la resistencia al impacto disminuirá. El peso molecular máximo del pico (M_p) es, preferentemente, de 45.000 a 120.000, de forma particularmente preferente de 60.000 a 120.000.

En el apartado (ii) anterior, si la relación de contenido (masa) del dieno conjugado en el copolímero de bloque (a) es inferior al 10 %, la resistencia al impacto será baja y si supera el 20 %, la rigidez disminuirá. La relación de contenido (masa) del dieno conjugado es, preferentemente, de 10 a 18 %, de forma particularmente preferente de 11 a 18 %.

En (iv) anterior, si la relación de contenido (masa) del dieno conjugado en el copolímero de bloque (b) es inferior al 27 %, la resistencia al impacto será baja y si supera el 40 %, la rigidez disminuirá. La relación de contenido (masa) del dieno conjugado es, preferentemente, de 27 a 38 %, de forma particularmente preferente de 29 a 37 %.

5 La relación de contenido del copolímero de bloque (a) y el copolímero de bloque (b) en la composición de resina de la presente invención es, preferentemente, (a)/(b) = 15 a 60/40 a 85 (relación en masa). En tal (a)/(b), si (a) es menor que 15 y (b) excede de 85, la rigidez o la transparencia disminuirán. Por otro lado, si (a) es superior a 60 y (b) es menor que 40, la resistencia al impacto disminuirá.

10 Tal (a)/(b) es, preferentemente, de 15 a 50/50 a 85, de forma particularmente preferente de 25 a 50/50 a 75.

La composición de resina de la presente invención se puede usar como una composición de resina mezclada con otra resina termoplástica. Dicha resina termoplástica puede ser, por ejemplo, un polímero de poliestireno, un polímero de polifenileno éter, un polímero de polietileno, un polímero de polipropileno, un polímero de polibuteno, un polímero de cloruro de polivinilo, un polímero de acetato de polivinilo, un polímero de poliamida, un polímero de poliéster termoplástico, un polímero de poliácido, un polímero de polifenoxi, un polímero de sulfuro de polifenileno, un polímero de policarbonato, un polímero de poliacetato, un polímero de polibutadieno, un polímero de poliuretano termoplástico o un polímero de polisulfina. Una resina termoplástica preferida es un polímero de poliestireno, tal como poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno de alta resistencia al impacto (HIPS), un copolímero de metacrilato de metilo/estireno, un copolímero de ácido metacrílico/estireno, un copolímero de acrilonitrilo/estireno o un copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno y poliestireno de uso general (GPPS) es especialmente adecuado.

El poliestireno de uso general (GPPS) no se especifica y, preferentemente, tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 180.000 a 400.000 y tiene una parafina líquida, tal como aceite blanco añadido en una cantidad de 0 a 4 % en masa.

La relación de masa de la mezcla de la composición de resina de la presente invención a la resina termoplástica es tal que la composición de copolímero de bloque/resina termoplástica es, preferentemente, de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30, particularmente preferentemente de 40/60 a 60/40. Si la relación de masa de la mezcla de la composición de copolímero de bloque es menor que 20, la resistencia al impacto de la composición de resina disminuirá, y si excede de 80, la rigidez de la composición de resina disminuirá.

La composición de resina de la presente invención, o la composición de resina que contiene la composición de resina anterior y la resina termoplástica, pueden contener además diversos aditivos según lo requiera el caso.

Es decir, con el fin de evitar el deterioro de las propiedades físicas cuando la composición de resina se somete a tratamiento térmico, o cuando un producto formado del mismo o similar se usa en una atmósfera oxidante o bajo irradiación con rayos ultravioleta o similares, o para con el fin de impartir adicionalmente propiedades físicas adecuadas para la aplicación, por ejemplo, se pueden añadir aditivos, tales como un estabilizante, un lubricante, un adyuvante de procesamiento, un agente antibloqueo, un agente antiestático, un agente anti-empañamiento, un agente para mejorar la resistencia a la intemperie, un agente suavizante, un plastificante, un pigmento, un aceite mineral, una carga y un retardante de llama.

El estabilizante puede ser, por ejemplo, un antioxidante a base de fenol, tal como acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentilfenilo, 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilacrilato, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, o un antioxidante a base de fósforo, tal como 2,2-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil)octilfosfito, tris (nonilfenil)fosfito o bis(2, 6-di-terc-butil-4-metilfenil) pentaeritritol-difosfito.

Además, como lubricante, el adyuvante de procesamiento, el agente antibloqueo, el agente antiestático, el agente anti-empañamiento o similares, un ácido graso saturado tal como ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, un éster de ácido graso o un éster de ácido graso de pentaeritritol, tal como palmitato de octilo o estearato de octilo, o una amida de ácido graso, tal como erucamida, oleamida, octadecanamida o docosanamida, o etilbisoctadecanamida, o éster de ácido graso de monoglicerina, éster de ácido digraso de glicerina o un éster de ácido graso sorbitán, tal como monopalmitato de sorbitán o monoestearato de sorbitán, se puede mencionar, por ejemplo, un alcohol superior representado por alcohol mirístico, alcohol cetílico o alcohol estearílico o poliestireno de alto impacto (HIPS).

Además, el agente que mejora la resistencia a la intemperie puede ser, por ejemplo, un compuesto a base de benzotriazol, tal como 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, un compuesto basado en salicilato, tal como 2,4-di-terc-butilfenil-3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibenzoato, un absorbente de ultravioleta basado en benzofenona, tal como 2-hidroxi-4-n-octoxibenzenofenona, o una agente mejorador de la resistencia a la intemperie a base de aminas impedidas, tal como tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -1,2,3,4-butanotetracarboxilato. Además, se puede añadir, por ejemplo, una parafina líquida, tal como aceite blanco o aceite mineral, un aceite de silicona o una cera microcristalina.

Dicho aditivo se usa en una cantidad de, preferentemente, a lo sumo 7 % en masa, más preferentemente a lo sumo 5 % en masa, particularmente preferentemente de 0 a 3 % en masa en la composición de resina de la presente invención.

5 Un método para mezclar los componentes respectivos para obtener la composición de resina de la presente invención no está particularmente limitado, y se puede realizar una mezcla en seco mediante un mezclador Henschel, un mezclador de cinta, un mezclador en V o similar, o los componentes pueden fundirse y granularse mediante un extrusor. Además, los componentes pueden añadirse en el momento de producir el polímero, antes del inicio de la polimerización, en medio de la reacción de polimerización, en el postratamiento del polímero, etc.

10 La composición de resina de la presente invención puede formarse fácilmente mediante un método de formación conocido opcional, por ejemplo, por extrusión, moldeo por inyección o moldeo por soplado, para formar diferentes productos prácticamente útiles, tales como un producto por extrusión, un producto por moldeo por inyección, un producto por moldeo por soplado, un producto por conformación a presión, un producto por conformación al vacío y un producto por orientación biaxial, en varias formas, incluidas una lámina y una película.

Ejemplos

20 A continuación se describirá la presente invención con más detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no está restringida de ninguna manera a tales ejemplos específicos.

<Ejemplo de polimerización 1>

25 Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (12).

- 25 (1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de tetrahidrofurano (THF).
 (2) En el reactor, se añadieron 1.400 ml (mililitro) de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butillitio, como una solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.
 30 (3) Se añadieron 10,0 kg de estireno, la temperatura interna se elevó a 80 °C y el estireno se sometió a polimerización aniónica.
 (4) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,3 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 9,3 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h (hora) y 100,0 kg/h, respectivamente.
 35 (5) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 2,4 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
 (6) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,3 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 9,3 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 40 (7) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 2,4 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
 (8) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,3 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 9,3 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 45 (9) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 90 °C.
 (10) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.
 50 (11) Finalmente, todos los terminales activos del polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero con una estructura S-(R-S)₂-R-S que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno (en la fórmula anterior, S representa un bloque de poliestireno y R representa un bloque aleatorio de estireno y butadieno).
 (12) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 1 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue de 166.000 y el Mw/Mn fue de 1,01.

55 Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 1 se muestran en la Tabla 1.

<Ejemplos de polimerización 2 a 12>

60 En el Ejemplo de polimerización 1, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (10), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa anterior (2). Por consiguiente, los copolímeros de bloque en los Ejemplos de polimerización 2 a 12 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 1, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 1.

65 Los puntos esenciales en los Ejemplos de polimerización 2 a 12 se muestran en la Tabla 1.

<Ejemplo de polimerización 13>

Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (11).

- 5 (1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de THF.
 (2) En el reactor, se añadieron 3.600 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butillitio como solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.
 (3) Se añadieron 26,0 kg de estireno, la temperatura interna se elevó a 80 °C y el estireno se sometió a polimerización aniónica.
- 10 (4) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 5,8 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 23,4 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 (5) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 6,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
- 15 (6) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 5,8 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 23,4 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 (7) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 6,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
- 20 (8) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 5,8 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 23,4 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 (9) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 74,0 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.
- 25 (10) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura S- (R-S)2-R-S que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno.
 (11) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 13 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue de 69.000, y el Mw/Mn fue de 1,06.
- 30

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 13 se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplos de polimerización 14 a 29>

- 35 En el Ejemplo de polimerización 13, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (9), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa (2).

40 Por consiguiente, los copolímeros de bloque en los Ejemplos de polimerización 14 a 29 se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 13, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 2.

El copolímero de bloque en el Ejemplo de polimerización 28 es un copolímero de bloque que tiene una estructura S-(B-S)₂-B-S, con bloques de poliestireno y bloques de polibutadieno, y sin estructura aleatoria. En la fórmula anterior, S representa un bloque de poliestireno y B representa un bloque de polibutadieno.

45 Los puntos esenciales en los Ejemplos de polimerización 14 a 29 se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo de polimerización 30>

- 50 Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (13).

- (1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de THF.
 (2) En el reactor, se añadieron 1.910 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butillitio como solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.
- 55 (3) Se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 63 °C.
 (4) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 50 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 84 °C.
- 60 (5) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,0 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 8,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
 (6) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 4,8 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
- 65

(7) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,0 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 8,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(8) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 4,8 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.

(9) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 2,0 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 8,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(10) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 79 °C y se añadieron 10,0 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 84 °C.

(11) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 75 °C y se añadieron 149 g de aceite de soja epoxidado como agente de acoplamiento diluido con 2,5 kg de ciclohexano y se completó la polimerización.

(12) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura (S-(R-S)₂-R-S)m-X obtenido mediante el acoplamiento de un polímero que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno. En la fórmula, S representa un bloque de poliestireno, R representa un bloque aleatorio de estireno y butadieno, y X representa un residuo del agente de acoplamiento.

(13) Esta solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo de polimerización 30. El peso molecular máximo del pico (Mp) después del acoplamiento fue de 111.000, y el Mw/Mn después del acoplamiento fue de 1,53.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 30 se muestran en la Tabla 3.

<Ejemplo de polimerización 31>

En el Ejemplo de polimerización 30, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (10), el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa (2) y Mw/Mn después del acoplamiento pueden determinarse ajustando la cantidad de aceite de soja epoxidado utilizado en la etapa anterior (11).

Por consiguiente, se obtuvo un copolímero de bloque en el Ejemplo de polimerización 31 de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 30, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 3.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 31 se muestran en la Tabla 3.

<Ejemplo de polimerización 32>

(1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de THF.

(2) En el reactor, se añadieron 1.230 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butillitio como solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.

(3) Se añadieron 10,0 kg de estireno, la temperatura interna se elevó a 80 °C y el estireno se sometió a polimerización aniónica.

(4) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 15,6 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 24,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 60,0 kg/h y 90,0 kg/h, respectivamente.

(5) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 91 °C.

(6) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.

(7) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura S-R-S que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno.

(8) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 32 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue de 184.000, y Mw/Mn fue de 1,02.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 32 se muestran en la Tabla 4.

<Ejemplos de polimerización 33 y 34>

En el Ejemplo de polimerización 32, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (6), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa (2).

Por consiguiente, los copolímeros de bloque en los Ejemplos de polimerización 33 y 34 se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 32, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 4.

Los puntos esenciales en los Ejemplos de polimerización 33 y 34 se muestran en la Tabla 4.

5

<Ejemplo de polimerización 35>

Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (10).

- 10 (1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de THF.
 (2) En el reactor, se añadieron 1.230 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butilitio como solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.
 (3) Se añadieron 10,0 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 38 °C.
- 15 (4) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se incrementó a 50 °C y se añadieron simultáneamente 8,0 kg de 1,3-butadieno y 5,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 75 °C.
 (5) Una vez consumido completamente el 1,3-butadieno y el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo a 50 °C y se añadieron simultáneamente 8,0 kg de 1,3-butadieno y 5,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 74 °C.
- 20 (6) Una vez consumido completamente el 1,3-butadieno y el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo a 50 °C y se añadieron simultáneamente 8,0 kg de 1,3-butadieno y 5,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 76 °C.
 (7) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna se elevó a 90 °C.
- 25 (8) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.
 (9) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura STTTS (en la que S representa un bloque de poliestireno y T representa un bloque cónico de estireno y butadieno) que tiene bloques de poliestireno y bloques cónicos de estireno y butadieno.
- 30 (10) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 35 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue 189.000, y Mw/Mn fue 1,04.

35

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 35 se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo de polimerización 36>

- 40 En el Ejemplo de polimerización 35, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (8), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butilitio utilizada en la etapa anterior (2). Por consiguiente, se obtuvo un copolímero de bloque en el Ejemplo de polimerización 36 de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 35, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 5.

45

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 36 se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo de polimerización 37>

- 50 Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (10).

- (1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de tetrahidrofurano (THF).
 (2) En el reactor, se añadieron 1.280 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butilitio como solución iniciadora de la polimerización y la temperatura se mantuvo a 30 °C.
- 55 (3) Se añadieron 10,0 kg de estireno, la temperatura interna se elevó a 80 °C y el estireno se sometió a polimerización aniónica.
 (4) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 3,0 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 12,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.
- 60 (5) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 9,6 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.
 (6) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 3,0 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 12,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

65

(7) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 90 °C.

(8) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.

(9) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura S- (R-S)1-R-S que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno.

(10) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 37 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue de 187.000 y el Mw/Mn fue de 1,03.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 37 se muestran en la Tabla 6.

<Ejemplo de polimerización 38>

En el Ejemplo de polimerización 37, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (8), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa anterior (2). Por consiguiente, se obtuvo un copolímero de bloque en el Ejemplo de polimerización 38 de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 37, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 6.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 38 se muestran en la Tabla 6.

<Ejemplo de polimerización 39>

Se produjo un copolímero de bloque de estireno y 1,3-butadieno mediante las siguientes etapas (1) a (14).

(1) En un reactor, se introdujeron 500,0 kg de ciclohexano y 75,0 g de THF.

(2) En el reactor, se añadieron 1.210 ml de una solución de ciclohexano al 10 % en masa de n-butillitio como solución iniciadora de la polimerización, y la temperatura se mantuvo a 30 °C.

(3) Se añadieron 10,0 kg de estireno, la temperatura interna se elevó a 80 °C y el estireno se sometió a polimerización aniónica.

(4) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 1,5 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 6,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(5) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 3,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.

(6) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 1,5 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 6,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(7) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 3,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.

(8) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 1,5 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 6,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(9) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron 3,2kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica.

(10) Una vez consumido completamente el estireno, manteniendo la temperatura interna del sistema de reacción a 80 °C, se añadieron estireno en una cantidad total de 1,5 kg y 1,3-butadieno en una cantidad total de 6,0 kg simultáneamente a velocidades de adición constantes de 25,0 kg/h y 100,0 kg/h, respectivamente.

(11) Una vez consumidos completamente el estireno y el 1,3-butadieno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno y se sometieron a polimerización aniónica. La temperatura interna aumentó a 92 °C.

(12) Una vez consumido completamente el estireno, la temperatura interna del sistema de reacción se redujo 55 °C y se añadieron 75,2 kg de estireno de una vez y se completó la polimerización.

(13) Finalmente, todos los terminales activos de polímero se desactivaron con agua para obtener una solución polimérica que contenía un polímero que tiene una estructura S- (R-S)3-R-S que tiene bloques de poliestireno y bloques aleatorios de estireno y butadieno.

(14) La solución polimérica se desvolatilizó para obtener un copolímero de bloque en el Ejemplo 39 de polimerización. El peso molecular máximo del pico (Mp) fue 185.000 y Mw/Mn fue 1,04.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 39 anterior se muestran en la Tabla 7.

En el Ejemplo de polimerización 39, la composición del copolímero de bloque se puede determinar ajustando las cantidades de los monómeros utilizados en las etapas anteriores (3) a (12), y el peso molecular se puede determinar ajustando la cantidad de n-butillitio utilizada en la etapa anterior (2). Por consiguiente, se obtuvo un copolímero de

bloque en el Ejemplo de polimerización 40 de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 39, excepto por las condiciones identificadas en la Tabla 7.

Los puntos esenciales en el Ejemplo de polimerización 40 se muestran en la Tabla 7.

5

<Ejemplos de mezcla>

<Ejemplos de mezcla 1 a 37>

10 Los copolímeros de bloque obtenidos en los Ejemplos de polimerización 1 a 40 se mezclaron en una proporción de mezcla (relación de masa) como se identifica en la Tabla 8 mediante un mezclador Henschel para producir una composición de resina de copolímero de bloque. La composición de resina de copolímero de bloque se amasó por fusión y se extruyó en hebras mediante un extrusor monoaxial (fabricado por TABATA Industrial Machinery Co., Ltd., HV-40-30, ϕ 40 mm) a una temperatura de extrusión de 200 °C a una velocidad de tornillo de 100 rpm y las hebras se enfriaron y se granularon mediante un granulador.

15

De las composiciones de resina de copolímero de bloque en los Ejemplos de mezcla 1 a 37, la composición de mezcla, la proporción de masa de dieno conjugado, la proporción de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo de estireno, Mw/Mn, la temperatura máxima de $\tan\delta$ y $\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx) se muestran en la Tabla 8.

20

<Medición del peso molecular y el grado de dispersión Mw/Mn>

Se empleó cromatografía de permeación en gel (GPC). En la presente invención, a menos que se especifique lo contrario, el peso molecular significa el peso molecular máximo del pico Mp y es Mp antes del acoplamiento cuando se realizó acoplamiento. Además, el grado de dispersión significa el peso molecular promedio en peso Mw/peso molecular promedio en número Mn, y es Mw/Mn después del acoplamiento cuando se realiza acoplamiento.

25

Aparato de GPC: "HLC-8220GPC" fabricado por Tosoh Corporation,
columna: cuatro columnas "ShodexGPCKF-404" fabricadas por Showa Denko K.K. conectadas en serie,
30 temperatura de la columna: 40 °C, método de detección: método del índice de refracción diferencial, fase móvil: tetrahidrofurano,
concentración de la muestra: 2 % en masa,
curva analítica: preparada utilizando patrón de poliestireno fabricado por VARIAN (peso molecular máximo del
pico Mp = 2.560.000, 841.700, 280.500, 143.400, 63.350, 31.420, 9.920 y 2.930)

35

<Relación de contenido de butadieno (masa) en la composición de resina>

La relación de contenido de dieno conjugado en la composición de resina de copolímero de bloque se calculó a partir de la cantidad de 1,3-butadieno utilizada y la proporción de mezcla basada en la cantidad total de monómeros utilizados en cada Ejemplo de polimerización.

40

<Proporción de bloque de estireno en la composición de resina>

La RMN ^1H se midió mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y se calculó la relación del bloque. El valor obtenido al calcular un valor integrado de las intensidades máximas de 6,2 a 6,8 ppm atribuible a dos protones añadidos en la posición orto entre cinco protones añadidos al anillo aromático de poliestireno, como un valor de cinco protones como la cantidad de estireno en forma de bloque W.

45

Además, un valor obtenido al restar un valor integrado de la intensidad máxima del cloroformo deuterado de un valor integrado de las intensidades máximas a de 6,2 a 7,6 ppm, incluyendo un valor integrado de intensidades máximas de 6,8 a 7,6 ppm atribuible a tres protones añadidos en las posiciones para y meta, se toma como la cantidad total de estireno (cantidad total de hidrocarburo aromático de vinilo) W0.

50

La relación de bloque se calculó sustituyendo los valores W y W0 obtenidos en la siguiente ecuación. La cantidad de estireno en forma de bloque (cantidad de hidrocarburo aromático de vinilo en forma de bloque) W es la cantidad de una cadena que consiste en al menos 5 unidades monoméricas por razones de sensibilidad del aparato.

55

$$\text{Relación de bloque de estireno (\%)} = (W/W0) \times 100$$

60

Aparato de resonancia magnética nuclear: AVANCE-300, fabricado por BRUKER BIOSPIN
Especies nucleares: ^1H , frecuencia de resonancia: 300 MHz (^1H), disolvente de determinación: CDCl_3

<temperatura máxima $\tan\delta$ y ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx))>

65 Se determinaron mediante la determinación de la viscoelasticidad dinámica (gráfico). La tangente de pérdida ($\tan\delta$) se determinó mediante medición y, entre los valores máximos locales de $\tan\delta$ dentro de un intervalo de temperatura

de -90 a -30 °C, el valor máximo se toma como " $\tan\delta$ (máx)", y la temperatura al máximo el valor se tomó como "temperatura máxima $\tan\delta$ ". Además, $\tan\delta$ a una temperatura superior a 30 °C que la temperatura máxima de $\tan\delta$ se toma como " $\tan\delta$ (máx. + 30 °C)", y se calculó ($\tan\delta$ (máx. +30 °C)/ $\tan\delta$ (máx)).

5 <Determinación de la viscoelasticidad dinámica>

Usando el siguiente aparato, se aplicó una tensión en una dirección de tracción a una frecuencia de 1 Hz y tensión a una muestra de prueba, y mientras la temperatura se elevó a una velocidad de 4 °C/min, se midieron el módulo elástico de almacenamiento (E'), el módulo elástico de pérdida (E'') y la tangente de pérdida ($\tan\delta$) (aquí, $\tan\delta = E''/E'$). La muestra de la composición de resina para la determinación de la de viscoelasticidad dinámica se mantuvo presurizada a una temperatura de 200 a 220 °C durante 2 minutos mediante prensado en caliente, para relajar la orientación y, a continuación, se enfrió rápidamente para formar una hoja de 0,6 mm de espesor en un estado no orientado. Luego, la muestra se almacenó en una habitación ajustada a una temperatura de 23 °C bajo una humedad relativa del 50 % de HR durante al menos 24 horas y luego se usó.

Aparato para la determinación de la viscoelasticidad dinámica: RSA3, fabricado por TA Instruments Japan Inc.
Intervalo de temperatura: velocidad de aumento de la temperatura de -120 a 130 °C: 4 °C/min,
Frecuencia de medición: 1 Hz

20 Se encuentra en los Ejemplos de mezcla 22 y 23 que la relación de masa de dieno conjugado se puede reducir en un 4 % repitiendo los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno, sin cambiar la relación de bloque y la temperatura máxima de $\tan\delta$. En esa ocasión, se encontró que $\tan\delta$ (máx + 30 °C)/ $\tan\delta$ (ax) es al menos 0,6.

25 Se encuentra en los ejemplos de mezcla 7 y 25 que la relación de bloque, la temperatura máxima de $\tan\delta$ y $\tan\delta$ (máx. + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx) difieren entre sí en un caso en el que la relación de masa de dieno conjugado en la composición de resina de copolímero de bloque es fija y los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno se repiten, y en el caso de que no se repitan los bloques y se cambia la relación de estireno/1,3-butadieno en el bloque aleatorio.

30 Se encuentra en los ejemplos de mezcla 7 y 35 que la proporción de bloque y $\tan\delta$ (máx. + 30 °C)/ $\tan\delta$ (máx) difieren entre sí en un caso en el que la relación de masa de dieno conjugado en la composición de resina de copolímero de bloque es fija y los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno se repiten, y en un caso en el que se repiten los bloques cónicos.

35 <Ejemplos 1 a 29, Ejemplos comparativos 1 a 10 y Ejemplo de referencia 1>

(Preparación de la hoja de mezcla de GPPS)

40 La composición de resina de copolímero de bloque y GPPS se mezclaron en una proporción de mezcla como se identifica en cada una de las Tablas 9 a 11 y se conformaron en una lámina mediante el siguiente procedimiento. Usando una extrusora de tornillo único de $\phi 40$ mm (VS40-26) fabricada por TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD., con un troquel en T con un ancho de 40 cm unido en su punta, se realizó la extrusión de la lámina utilizando la resina en cada Ejemplo de Mezcla a una temperatura de extrusión de 200 °C, a una temperatura del troquel en T de 200 °C a una velocidad de tornillo de 60 rpm, y utilizando un aparato de laminado de tipo 480 fabricado por TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD., una lámina de monocapa que tiene un espesor de lámina de 0,6 mm se preparó a una temperatura de laminado del rodillo de 50 °C. El espesor de lámina se ajustó mediante el espacio del labio del troquel y la relación de estiramiento de la lámina fue constante. Las resinas usadas se muestran en las Tablas 9 a 11.

50 Como GPPS, se usó resina de poliestireno de uso general (fabricada por TOYO STYRENE Co., Ltd., TOYO STYROL GP G200C, peso molecular máximo del pico (Mp): 286.000, Mw/Mn: 2,53).

<Impacto de la lámina>

55 El impacto de la lámina se midió utilizando un analizador de impactos (fabricado por TESTER SANGYO CO., LTD.) y utilizando un núcleo de impacto con un diámetro de la punta de 12,7 mm. Las otras condiciones de medición fueron acordes con ASTM D3420. Un caso en el que la muestra no se perforó se representa como "> 5,0".

<Resistencia al impacto de Du Pont>

60 Usando un analizador de impactos Du Pont (fabricado por TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.), en un receptor se colocaron veinte piezas de prueba cuadradas de 60 mm cortadas de la lámina, se colocó un núcleo de impacto con un diámetro de punta de 6,35 mm en la pieza de prueba, se dejó caer un peso de 100 g en el extremo superior del núcleo de impacto y si la lámina se rompió o no se determinó visualmente, y se obtuvo la resistencia al impacto de Du Pont calculada como el valor energético. Antes de esta medición, se determinó una altura aproximada del peso para romper la lámina mediante dos o tres piezas de prueba preliminares, y la primera pieza de prueba se sometió a

la medición desde la altura determinada por la medición preliminar, y la segunda y posteriores piezas de prueba se sometieron a la medición basada en el resultado de la medición anterior, desde una altura superior a 5 cm en un caso en el que la lámina no se rompió, o una altura inferior a 5 cm cuando la lámina se rompió. Dicha operación se realizó continuamente 20 veces y la resistencia al impacto de Du Pont se determinó de acuerdo con las siguientes fórmulas a partir de la altura del peso y si la lámina se rompió o no con respecto a cada pieza de prueba.

$X = \text{la suma de (la altura x el número de A) / el número de A (m)},$

10 A: lámina no rota

$Y = \text{la suma de (la altura x el número de B) / el número de B (m)},$

15 B: lámina rota

$$Z = (X + Y) / 2 (m)$$

20 La resistencia al impacto de Du Pont (J) = 0.1 (kg) x 9.8 (m/s²) x Z(m)

<Resistencia al plegamiento>

Usando un medidor de fatiga de resistencia al plegamiento MIT (MIT-DA fabricado por TOYO SEIKI SEISKU-SHO, LTD.), con respecto a las muestras cortadas en 100 mm x 10 mm o 10 mm x 100 mm en dirección MD x dirección TD, se realizó la medición 6 veces con respecto a cada muestra y se realizó el promedio. La medición se realizó a un ángulo de plegamiento de 45° en las direcciones derecha e izquierda, a un número de plegamiento de 175 veces/min bajo una carga de 1 kg. Un caso en el que los tiempos de plegamiento promedio excedieron 5.000 veces se representa como "> 5.000".

<Módulo elástico en tensión>

Usando un instrumento de prueba universal tensilon RTC-1210A fabricado por A and D Company, Limited, se cortó una pieza de prueba con forma de mancuerna con JIS K6732 de la lámina de modo que la dirección MD esté en la dirección longitudinal, y se tiró de la pieza de prueba en dirección MD con una distancia inicial entre mandriles de 50 mm, a una velocidad de tracción de 10 mm/min a 23 °C para medir el módulo elástico en tensión, y el promedio de los resultados de la medición de 7 veces se tomó como el valor medido.

<Transparencia>

40 La transparencia se midió usando un turbidímetro (NHD2000 fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) de acuerdo con JIS K7136 y se mostró la turbidez.

A partir de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1, 2 y 9 se observó que la resistencia al impacto es baja si la relación de contenido de dieno conjugado en la composición de resina es inferior al 22 % y la rigidez es baja y la transparencia disminuye si supera el 32 %.

A partir de los ejemplos 4 y 5 y en los ejemplos comparativos 3 y 4 se observó que la resistencia al impacto es baja si la relación de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo en la composición de resina es inferior al 90 % y la rigidez es baja y la transparencia disminuye si supera el 98 %.

50 A partir de los ejemplos 6 a 11 y en los ejemplos comparativos 5 y 6 se observa que la resistencia al impacto es baja si Mw/Mn en la composición de la resina es menor que 1,1, y la resistencia al impacto es baja en algunos ejemplos y la transparencia disminuye si excede de 1,6.

55 A partir de los Ejemplos 7 y en los Ejemplos comparativos 7 y 8 se observa que la resistencia al impacto disminuye si "tanδ (máx + 30 °C)/tan (máx)" de la composición de resina es inferior a 0,6.

60 A partir de los ejemplos 6 a 11 y los ejemplos comparativos 5 y 6 se observa que las propiedades físicas no se ven afectadas por el hecho de que el acoplamiento se realice o no para el copolímero de bloque en la composición de resina y solo una parte del copolímero de bloque en la composición de resina puede someterse a acoplamiento.

A partir de los ejemplos 3, 13 y 23 y el ejemplo comparativo 2 se observa que la rigidez es baja y la transparencia disminuye notablemente si (a) es menor que 15 y (b) excede de 85 en la relación de masa (a)/(b) del copolímero de bloque. Por otro lado, la resistencia al impacto disminuye ligeramente si (a) supera 60 y (b) es menor que 40.

65

A partir de los Ejemplos 14, 15, 24 y 25 se observa que la resistencia al impacto es ligeramente baja si el peso molecular máximo del pico (Mp) del copolímero de bloque es menor que 105.000, y la transparencia disminuye si supera los 250.000.

5 A partir de los ejemplos 16, 17, 26 y 27 se observa que la transparencia disminuye si el peso molecular máximo del pico (Mp) del copolímero de bloque es menor que 45.000.

A partir del ejemplo comparativo 5 y el Ejemplo de referencia 1 se observa que la rigidez y la transparencia mejoran y la cantidad de 1,3-butadieno utilizada se puede reducir en un 4 % mientras se mantiene la resistencia al impacto repitiendo los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno.

10 A partir del Ejemplo 7 y del Ejemplo comparativo 7 se observa que la transparencia y la resistencia al impacto mejoran repitiendo los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno. Se considera que se debe a que el bloque de poliestireno intercalado entre los bloques aleatorios se incorpora aparentemente en los bloques aleatorios y funciona como un segmento blando y la Tg en el lado de temperatura baja (temperatura máxima de $\tan\delta$) no cambia, la función como segmento blando no se deteriora y, como resultado, la resistencia al impacto mejora.

15 A partir del ejemplo 7 y del Ejemplo comparativo 10 se observa que la resistencia al impacto es inferior a un caso en el que se repiten los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno, incluso si se repiten los bloques cónicos. Es decir, se considera que los bloques aleatorios y los bloques de poliestireno deben distinguirse claramente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLA 1

N.º de ejemplo de polimerización		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(1)	Ciclohexano	kg	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	THF	g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
(2)	n-butililij	ml	1400	1370	1240	1220	1180	1260	1300	860	950	2150	1100
(3)	Estireno	kg	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
(4)	Estireno	kg	2,3	2,0	2,0	1,3	1,7	3,3	4,3	2,0	2,0	2,0	2,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(5)	1,3-butadieno	kg	9,3	8,0	8,0	5,4	6,7	13,3	17,3	8,0	8,0	8,0	8,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(6)	Estireno	kg	2,4	4,8	4,8	9,8	7,2	2,4	2,4	4,8	4,8	4,8	4,8
	Estireno	kg	2,3	2,0	2,0	1,3	1,7	3,3	4,3	2,0	2,0	2,0	2,0
(7)	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1,3-butadieno	kg	9,3	8,0	8,0	5,4	6,7	13,3	17,3	8,0	8,0	8,0	8,0
(8)	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Estireno	kg	2,4	4,8	4,8	9,8	7,2	2,4	2,4	4,8	4,8	4,8	4,8
(9)	Estireno	kg	2,3	2,0	2,0	1,3	1,7	3,3	4,3	2,0	2,0	2,0	2,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(10)	1,3-butadieno	kg	9,3	8,0	8,0	5,4	6,7	13,3	17,3	8,0	8,0	8,0	8,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(11)	Estireno	kg	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	67,7	60,2	75,2	75,2	75,2	75,2
	Estireno	kg	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	67,7	60,2	75,2	75,2	75,2	75,2
(12)	Mg x 10 ⁴	-	16,6	15,6	18,4	18,5	19,2	18,8	18,7	27,9	25,0	10,5	21,1
	Mw/Mn	-	1,01	1,02	1,02	1,01	1,02	1,02	1,02	1,02	1,01	1,04	1,01
Relación de masa de dieno conjugado		%	14,0	12,0	12,0	8,1	10,1	20,0	26,0	12,0	12,0	12,0	12,0

n-butililij; cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano

Mg: peso molecular máximo del pico, Mn: peso molecular promedio en número, Mw: peso molecular promedio en peso.

TABLA 2

N.º de ejemplo de polimerización																									
	13	14	15	16	17	18	19	20	13	14	15	16	17	18	19	20	13	14	15	16	17	18	19	20	
(1)	Ciclohexano	kg	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	THF	g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
(2)	n-butilfito	ml	3600	3400	3490	3510	3380	2030	2500																
(3)	Estireno	kg	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
(4)	Estireno	kg	5,8	11,7	10,2	1,3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,3
	velocidad de adición	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1,3-butadieno	kg	23,40	17,50	19,0	23,70	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	17,40
(5)	velocidad de adición	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Estireno	kg	6,2	6,2	6,2	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	17,5
	Estireno	kg	5,80	11,70	10,20	1,30	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,30
(6)	velocidad de adición	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1,3-butadieno	kg	23,4	17,5	19,0	23,7	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	17,4
	velocidad de adición	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(7)	Estireno	kg	6,2	6,2	6,2	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	17,5
	Estireno	kg	5,8	11,7	10,2	1,3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,3
	velocidad de adición	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(8)	1,3-butadieno	kg	23,4	17,5	19,0	23,7	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	17,4
	velocidad de adición	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Estireno	kg	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0
(9)	Mpx10 ⁻⁴	-	6,9	7,0	6,9	7,1	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,1	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	9,5
	Mw/Mn	-	1,06	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,02
Relación de masa de dieno conjugado		%	35,1	26,3	28,5	35,6	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	26,1

TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo de polimerización		21	22	23	24	25	26	27	28	29
(1)	Ciclohexano	kg	500	500	500	500	500	500	500	500
	THF	g	75	75	75	75	75	75	75	75
(2)	n-Butilidg	ml	2520	2710	1580	1710	5130	8080	3540	2030
(3)	Estireno	kg	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	10,0
(4)	Estireno	kg	4,5	6,7	7,0	5,0	5,0	5,0	0,0	4,7
	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	0,0	25
(5)	1,3-butadieno	kg	18,0	26,7	28,0	20,0	20,0	20,0	25,0	18,7
	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100
(6)	Estireno	kg	16,3	6,2	6,2	12,5	12,5	12,5	12,5	5,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	0,0	25
(7)	1,3-butadieno	kg	18,0	28,7	28,0	20,0	20,0	20,0	25,0	18,7
	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100
(8)	Estireno	kg	16,3	6,2	6,2	12,5	12,5	12,5	12,5	5,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25	25	25	25	25	0,0	25
(9)	1,3-butadieno	kg	18,0	26,7	28,0	20,0	20,0	20,0	25,0	18,7
	velocidad de adición	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100
(10)	Estireno	kg	74,0	61,4	56,6	74,0	74,0	74,0	74,0	110,0
(11)	Mpx10 ⁻⁴	-	9,5	9,3	9,4	15,2	14,0	4,5	7,1	12,1
	Mw/Mn	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0

TABLA 2 (Continuación)

Relación de masa de dieno conjugado	%	27,0	40,1	42,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	37,5	28,0
-------------------------------------	---	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

n-butileno: cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano

Mp: peso molecular máximo del pico, Mn: peso molecular promedio en número, Mw: peso molecular promedio en peso.

TABLA 3

			Ejemplo de polimerización N.º 30	Ejemplo de polimerización N.º 31
(1)	Ciclohexano	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-butilitio	ml	1910	3460
(3)	Estireno	kg	75,2	74,0
(4)	Estireno	kg	75,2	0,0
(5)	Estireno	kg	2,0	5,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(6)	Estireno	kg	4,8	12,5
(7)	Estireno	kg	2,0	5,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(8)	Estireno	kg	4,8	12,5
(9)	Estireno	kg	2,0	5,0
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(10)	Estireno	kg	10,0	26,0
(11)	Aceite de soja epoxidizado	g	149	387
(13)	Ciclohexano	kg	2,5	3,8
	$M_p \times 10^{-4}$	–	11,1	7,1
	M_w/M_n	–	1,53	1,46
	Relación de masa de dieno conjugado	%	12,0	30,0

n-butilitio: cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano
 M_p : peso molecular máximo del pico, M_n : peso molecular promedio en número, M_w : peso molecular promedio en peso.

TABLA 4

			Ejemplo de polimerización N.º 32	Ejemplo de polimerización N.º 33	Ejemplo de polimerización N.º 34
(1)	Ciclohexano	kg	500	500	500
	THF	g	75	75	75
(2)	n-butilitio	ml	1280	2180	2460
(3)	Estireno	kg	10,0	10,0	26,0
(4)	Estireno velocidad de adición	kg kg/h	15,6 60	16,0 25	40,0 60
	1,3-butadieno velocidad de adición	kg kg/h	24,0 90	64,0 100	60,0 90
(5)	Estireno	kg	75,2	110,0	74,0
(6)	Estireno	kg	75,2	0,0	0,0
(8)	$M_p \times 10^{-4}$	–	18,4	11,3	9,6
	M_w/M_n	–	1,02	1,01	1,04
Relación de masa de dieno conjugado		%	12,0	32,0	30,0

n-butilitio: cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano
 M_p : peso molecular máximo del pico, M_n : peso molecular promedio en número, M_w : peso molecular promedio en peso.

TABLA 5

			Ejemplo de polimerización N.º 35	Ejemplo de polimerización N.º 36
(1)	Ciclohexano	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-butilitio	ml	1290	2550
(3)	Estireno	kg	10,0	26,0
(4)	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	Estireno	kg/h	5,2	13,3
(5)	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	Estireno	kg/h	5,2	13,4
(6)	1,3-butadieno	kg	8,0	20,0
	Estireno	kg/h	5,2	13,3
(7)	Estireno	kg	75,2	74,0
(8)	Estireno	kg	75,2	0,0
(10)	$M_p \times 10^{-4}$	–	18,9	9,8
	M_w/M_n	–	1,04	1,03
Relación de masa de dieno conjugado		%	12,0	30,0

n-butilitio: cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano
 M_p : peso molecular máximo del pico, M_n : peso molecular promedio en número, M_w : peso molecular promedio en peso.

TABLA 6

			Ejemplo de polimerización N.º 37	Ejemplo de polimerización N.º 38
(1)	Ciclohexano	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-butillitio	ml	1230	2580
(3)	Estireno	kg	10,0	26,0
(4)	Estireno	kg	3,0	7,5
	velocidad de adición	kg/h	25	25
(4)	1,3-butadieno	kg	12,0	30,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(5)	Estireno	kg	9,6	25,0
(6)	Estireno	kg	3,0	7,5
	velocidad de adición	kg/h	25	25
(6)	1,3-butadieno	kg	12,0	30,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(7)	Estireno	kg	75,2	74,0
(8)	Estireno	kg	75,2	0,0
(10)	Mp×10 ⁻⁴	–	18,7	9,6
	Mw/Mn	–	1,03	1,04
Relación de masa de dieno conjugado		%	12,0	30,0
n-butillitio: cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano Mp: peso molecular máximo del pico, Mn: peso molecular promedio en número, Mw: peso molecular promedio en peso.				

TABLA 7

			Ejemplo de polimerización N.º 39	Ejemplo de polimerización N.º 40
(1)	Ciclohexano	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-butilitio	ml	1210	2600
(3)	Estireno	kg	10,0	28,0
(4)	Estireno	kg	1,5	3,7
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	6,0	15,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(5)	Estireno	kg	3,2	8,3
(6)	Estireno	kg	1,5	3,8
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	6,0	15,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(7)	Estireno	kg	3,2	8,4
(8)	Estireno	kg	1,5	3,7
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	6,0	15,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(9)	Estireno	kg	3,2	8,3
(10)	Estireno	kg	1,5	3,8
	velocidad de adición	kg/h	25	25
	1,3-butadieno	kg	6,0	15,0
	velocidad de adición	kg/h	100	100
(11)	Estireno	kg	75,2	74,0
(12)	Estireno	kg	75,2	0,0
(14)	$M_p \times 10^{-4}$	–	18,5	9,5
	M_w/M_n	–	1,04	1,04
Relación de masa de dieno conjugado		%	12,0	30,0
n-butilitio; cantidad adicional de 10 % en masa de solución de ciclohexano M_p ; peso molecular máximo del pico, M_n : peso molecular promedio en número, M_w ; peso molecular promedio en peso.				

TABLA 8

	Proporción de mezcla de la composición de resina de copolímero de bloque y dieno conjugado		Radio de masa de dieno conjugado	Proporción de bloques	Mw/Mn	temperatura máxima de tanδ	tanδ (máx+30 °C)/ tanδ (máx)
	Copolímero de bloque (a)	Copolímero de bloque (b)	%	%	–	°C	–
Ejemplo de mezcla 1	Ejemplo de polimerización 1 60,0 %	Ejemplo de polimerización 13 40,0 %	22	96	1,30	-60	0,67
Ejemplo de mezcla 2	Ejemplo de polimerización 1 33,3 %	Ejemplo de polimerización 13 66,7 %	28	96	1,39	-59	0,73
Ejemplo de mezcla 3	Ejemplo de polimerización 1 15,0 %	Ejemplo de polimerización 13 85,0 %	32	96	1,10	-58	0,70
Ejemplo de mezcla 4	Ejemplo de polimerización 1 33,3 %	Ejemplo de polimerización 15 66,7 %	24	90	1,30	-46	0,70
Ejemplo de mezcla 5	Ejemplo de polimerización 1 33,3 %	Ejemplo de polimerización 16 66,7 %	28	98	1,30	-70	0,91
Ejemplo de mezcla 6	Ejemplo de polimerización 2 33,3 %	Ejemplo de polimerización 17 66,7 %	24	96	1,30	-54	0,85
Ejemplo de mezcla 7	Ejemplo de polimerización 3 33,3 %	Ejemplo de polimerización 18 66,7 %	24	96	1,29	-55	0,91
Ejemplo de mezcla 8	Ejemplo de polimerización 2 33,3 %	Ejemplo de polimerización 17 33,3 % Ejemplo de polimerización 31 33,3 %	24	96	1,40	-51	0,96
Ejemplo de mezcla 9	Ejemplo de polimerización 30 33,3 %	Ejemplo de polimerización 19 66,7 %	24	96	1,39	-60	0,85
Ejemplo de mezcla	Ejemplo de polimerización 3	Ejemplo de polimerización 31	24	96	1,46	-46	0,95

ES 2 694 358 T3

	Proporción de mezcla de la composición de resina de copolímero de bloque y dieno conjugado		Radio de masa de dieno conjugado	Proporción de bloques	Mw/Mn	temperatura máxima de tanδ	tanδ (máx+30 °C)/ tanδ (máx)
	Copolímero de bloque (a)	Copolímero de bloque (b)	%	%	–	°C	–
10	33,3 %	66,7 %					
Ejemplo de mezcla 11	Ejemplo de polimerización 30 33,3 %	Ejemplo de polimerización 31 66,7 %	24	96	1,60	-45	0,99
Ejemplo de mezcla 12	Ejemplo de polimerización 5 25,0 %	Ejemplo de polimerización 21 75,0 %	23	96	1,20	-59	0,83
Ejemplo de mezcla 13	Ejemplo de polimerización 6 60,0 %	Ejemplo de polimerización 22 40,0 %	28	96	1,30	-58	0,74
Ejemplo de mezcla 14	Ejemplo de polimerización 9 33,3 %	Ejemplo de polimerización 18 66,7 %	24	96	1,50	-55	0,92
Ejemplo de mezcla 15	Ejemplo de polimerización 10 33,3 %	Ejemplo de polimerización 18 66,7 %	24	96	1,20	-54	0,95
Ejemplo de mezcla 16	Ejemplo de polimerización 12 33,3 %	Ejemplo de polimerización 25 66,7 %	24	96	1,25	-54	0,89
Ejemplo de mezcla 17	Ejemplo de polimerización 12 33,3 %	Ejemplo de polimerización 26 66,7 %	24	96	1,50	-50	0,88
Ejemplo de mezcla 18	Ejemplo de polimerización 1 66,7 %	Ejemplo de polimerización 13 33,3 %	21	96	1,30	-60	0,68
Ejemplo de mezcla 19	Ejemplo de polimerización 1 10,0 %	Ejemplo de polimerización 13 90,0 %	33	96	1,10	-58	0,70
Ejemplo de mezcla 20	Ejemplo de polimerización 1 33,3 %	Ejemplo de polimerización 14 66,7 %	22	89	1,30	-40	0,74
Ejemplo de mezcla 1	Ejemplo de polimerización 1	Ejemplo de polimerización 28	30	99	1,30	-74	0,90

ES 2 694 358 T3

	Proporción de mezcla de la composición de resina de copolímero de bloque y dieno conjugado		Radio de masa de dieno conjugado	Proporción de bloques	Mw/Mn	temperatura máxima de tanδ	tanδ (máx+30 °C)/ tanδ (máx)
	Copolímero de bloque (a)	Copolímero de bloque (b)	%	%	-	°C	-
21	33,3 %	66,7 %					
Ejemplo de mezcla 22		Ejemplo de polimerización 29 100 %	28	96	1,02	-63	0,61
Ejemplo de mezcla 23		Ejemplo de polimerización 33 100 %	32	96	1,01	-65	0,22
Ejemplo de mezcla 24	Ejemplo de polimerización 30 33,3 %	Ejemplo de polimerización 17 66,7 %	24	96	1,70	-51	0,94
Ejemplo de mezcla 25	Ejemplo de polimerización 32 33,3 %	Ejemplo de polimerización 34 66,7 %	24	85	1,30	-37	0,40
Ejemplo de mezcla 26	Ejemplo de polimerización 32 33,3 %	Ejemplo de polimerización 18 33,3 % Ejemplo de polimerización 34 33,3 %	24	90	1,30	-42	0,53
Ejemplo de mezcla 27	Ejemplo de polimerización 4 25,0 %	Ejemplo de polimerización 20 75,0 %	22	96	1,20	-60	0,75
Ejemplo de mezcla 28	Ejemplo de polimerización 7 60,0 %	Ejemplo de polimerización 23 40,0 %	32	96	1,30	-58	0,72
Ejemplo de mezcla 29	Ejemplo de polimerización 6 65,0 %	Ejemplo de polimerización 22 35,0 %	27	96	1,30	-59	0,77
Ejemplo de mezcla 30	Ejemplo de polimerización 6 33,3 %	Ejemplo de polimerización 22 66,7 %	33	96	1,30	-58	0,75
Ejemplo de mezcla	Ejemplo de polimerización 8	Ejemplo de polimerización 18	24	96	1,50	-61	0,86

	Proporción de mezcla de la composición de resina de copolímero de bloque y dieno conjugado		Radio de masa de dieno conjugado	Proporción de bloques	Mw/Mn	temperatura máxima de tanδ	tanδ (máx+30 °C)/ tanδ (máx)
	Copolímero de bloque (a)	Copolímero de bloque (b)	%	%	–	°C	–
31	33,3 %	66,7 %					
Ejemplo de mezcla 32	Ejemplo de polimerización 11 33,3 %	Ejemplo de polimerización 18 66,7 %	24	96	1,10	-55	0,86
Ejemplo de mezcla 33	Ejemplo de polimerización 12 33,3 %	Ejemplo de polimerización 24 66,7 %	24	96	1,25	-57	0,89
Ejemplo de mezcla 34	Ejemplo de polimerización 12 33,3 %	Ejemplo de polimerización 27 66,7 %	24	96	1,60	-53	0,88
Ejemplo de mezcla 35	Ejemplo de polimerización 35 33,3 %	Ejemplo de polimerización 36 66,7 %	24	89	1,30	-52	0,48
Ejemplo de mezcla 36	Ejemplo de polimerización 37 33,3 %	Ejemplo de polimerización 38 66,7 %	24	96	1,29	-55	0,92
Ejemplo de mezcla 37	Ejemplo de polimerización 39 33,3 %	Ejemplo de polimerización 40 66,7 %	24	96	1,29	-57	0,88

TABLA 9

	Mezcla de láminas		Impacto de la lámina	Resistencia al impacto DuPont	Resistencia al plegamiento	Módulo elástico en tensión	Transparencia
	Composición de resina de copolímero de bloque	GPPS	kJ/m	J	veces	MPa	%
Ej. 1	Ejemplo de polimerización 1	40 % 60 %	2,7	0,12	110	1800	3,3
Ej. 2	Ejemplo de polimerización 2	40 % 60 %	> 5,0	0,29	130	1650	4,2
Ej. 3	Ejemplo de polimerización 3	40 % 60 %	> 5,0	0,32	1000	1300	6,0
Ej. 4	Ejemplo de polimerización 4	40 % 60 %	2,7	0,12	120	1700	2,8
Ej. 5	Ejemplo de polimerización 5	40 % 60 %	> 5,0	0,30	200	1400	4,5
Ej. 6	Ejemplo de polimerización 6	40 % 60 %	2,7	0,18	120	1350	5,5
Ej. 7	Ejemplo de polimerización 7	40 % 60 %	2,9	0,22	210	1750	2,9
Ej. 8	Ejemplo de polimerización 8	40 % 60 %	2,7	0,16	290	1650	5,3
Ej. 9	Ejemplo de polimerización 9	40 % 60 %	2,7	0,14	160	1800	3,5
Ej. 10	Ejemplo de polimerización 10	40 % 60 %	2,8	0,17	280	1750	5,0
Ej. 11	Ejemplo de polimerización 11	40 % 60 %	2,7	0,12	200	1650	6,0
Ej. 12	Ejemplo de polimerización 12	40 % 60 %	2,7	0,12	110	1800	2,1
Ej. 13	Ejemplo de polimerización 13	40 % 60 %	2,7	0,12	330	1350	5,9
Ej. 14	Ejemplo de polimerización 14	40 % 60 %	2,7	0,14	190	1750	3,2
Ej. 15	Ejemplo de polimerización 15	40 % 60 %	3,0	0,24	260	1700	3,6
Ej. 16	Ejemplo de polimerización 16	40 % 60 %	2,7	0,12	150	1800	3,0

ES 2 694 358 T3

	Mezcla de láminas			Impacto de la lámina	Resistencia al impacto DuPont	Resistencia al plegamiento	Módulo elástico en tensión	Transparencia
	Composición de resina de copolímero de bloque		GPPS	kJ/m	J	veces	MPa	%
Ej. 17	Ejemplo de polimerización 17	40 %	60 %	3,0	0,14	200	1350	6,0
Ej. 18	Ejemplo de polimerización 7	80 %	20 %	> 5,0	0,85	> 5000	1300	2,5
Ej. 19	Ejemplo de polimerización 7	60 %	40 %	3,3	0,58	1250	1500	3,4
Ej. 20	Ejemplo de polimerización 7	20 %	80 %	2,7	0,12	110	1900	2,3
Ej. 21	Ejemplo de polimerización 27	40 %	60 %	2,6	0,10	100	1900	1,8
Ej. 22	Ejemplo de polimerización 28	40 %	60 %	2,8	0,20	710	1150	6,0
Ej. 23	Ejemplo de polimerización 29	40 %	60 %	2,6	0,10	260	1350	5,7
Ej. 24	Ejemplo de polimerización 31	40 %	60 %	2,9	0,12	200	1650	7,0
Ej. 25	Ejemplo de polimerización 32	40 %	60 %	2,6	0,10	100	1500	5,0
Ej. 26	Ejemplo de polimerización 33	40 %	60 %	2,7	0,10	150	1800	2,7
Ej. 27	Ejemplo de polimerización 34	40 %	60 %	2,9	0,15	200	1300	7,0
Ej. 28	Ejemplo de polimerización 36	40 %	60 %	2,7	0,13	170	1750	2,9
Ej. 29	Ejemplo de polimerización 37	40 %	60 %	2,8	0,16	180	1750	3,1

TABLA 10

	Mezcla de láminas		Impacto de la lámina	Resistencia al impacto DuPont	Resistencia al plegamiento	veces	Módulo elástico en tensión	Transparencia
	Composición de resina de copolímero de bloque	GPPS						
Ej. comp. 1	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,4	0,07	80	1950	3,0	
Ej. comp. 2	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	> 5,0	0,24	1100	1100	15,0	
Ej. comp. 3	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,5	0,07	80	1800	2,5	
Ej. comp. 4	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	> 5,0	0,29	250	1100	8,0	
Ej. comp. 5	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,7	0,07	70	1900	2,9	
Ej. comp. 6	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,5	0,12	170	1750	8,0	
Ej. comp. 7	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,5	0,05	15	1850	3,6	
Ej. comp. 8	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,4	0,07	90	1850	3,9	
Ej. comp. 9	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	3,2	0,15	490	1000	9,3	
Ej. comp. 10	Ejemplo de polimerización 40 %	60 %	2,3	0,07	170	1800	2,7	

TABLA 11

	Mezcla de láminas		Impacto de la lámina	Resistencia al impacto DuPont	Resistencia al plegamiento	Módulo elástico en tensión	Transparencia
	Composición de resina de copolímero de bloque	GPPS	kJ/m	J	veces	MPa	%
Ej. de ref. 1	Ejemplo de polimerización 23 40 %	60 %	3,1	0,06	30	1600	4,1

Aplicabilidad Industrial

- 5 La composición de resina de la presente invención y una composición que tiene la composición de resina mezclada con una resina termoplástica son útiles como material para una lámina o película y pueden usarse ampliamente como recipiente de envasado de alimentos y, además, envasado de productos diarios, una lámina/película laminada etc., usando las propiedades excelentes de resistencia al impacto, transparencia y propiedades mecánicas.

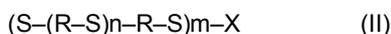
10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que contiene un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, que satisface lo siguiente (A) a (D):

- (A) la relación del contenido (masa) del dieno conjugado es de 22 a 32 %,
 (B) la relación de bloque del hidrocarburo aromático de vinilo es de 90 a 98 %,
 (C) M_w/M_n (en el que M_w es el peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en número) es de 1,1 a 1,6 obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) por método de índice de refracción diferencial,
 (D) la tangente de pérdida ($\tan\delta$) obtenida por la medición de viscoelasticidad dinámica tiene un valor máximo local ($\tan\delta$ (máx)) dentro de un intervalo de temperatura de -90 a -30 °C, y $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx + 30 °C)) a una temperatura superior a 30 °C que la temperatura en el valor máximo local (temperatura máxima de $\tan\delta$) es al menos 0,6 en relación con $\tan\delta$ ($\tan\delta$ (máx)) a la temperatura en el valor máximo local.

2. La composición de resina según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque es un copolímero de bloque de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado representado por la siguiente fórmula (I) y/o (II):



en la que S es un bloque de polímero en el que una unidad monomérica consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo, R es un bloque de copolímero aleatorio en el que una unidad monomérica consiste en el hidrocarburo aromático de vinilo y el dieno conjugado, m es un número entero de al menos 1, que representa el número de una cadena polimérica unida a un residuo de agente de acoplamiento, n es un número entero de al menos 1, que representa el número de unidades que se repiten, y X representa un residuo de un agente de acoplamiento.

3. La composición de resina según la reivindicación 1 o 2, que contiene un copolímero de bloque (a) de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado que satisface lo siguiente (i) y (ii), y un copolímero de bloques (b) de un compuesto aromático de vinilo, hidrocarburo y un dieno conjugado que satisface lo siguiente (iii) y (iv) en una relación de masa de (a)/(b) = 15 a 60/40 a 85:

- (i) en el cromatograma de permeación en gel, hay al menos un pico con un peso molecular máximo del pico 105.000 a 250.000,
 (ii) la relación de contenido (masa) del dieno conjugado es de 10 a 20 %,
 (iii) en el cromatograma de permeación en gel, hay al menos un pico con un peso molecular máximo de 45.000 a 140.000,
 (iv) la relación de contenido (masa) del dieno conjugado es de 27 a 40 %.

4. La composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el hidrocarburo aromático de vinilo es estireno y el dieno conjugado es 1,3 - butadieno.

5. Una composición de resina, que contiene la composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y otra resina termoplástica.

6. La composición de resina según la reivindicación 5, en la que la relación de contenido (masa) de la composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a otra resina termoplástica es de 20/80 a 80/20.

7. La composición de resina según la reivindicación 5 o 6, en la que otra resina termoplástica es un polímero de poliestireno.

8. Un producto formado obtenido formando la composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El producto formado según la reivindicación 8, que es una lámina, una película o un producto formado por inyección.

10. Un producto formado obtenido por procesamiento secundario del producto formado como se define en la reivindicación 8 o 9.

11. El producto formado según la reivindicación 10, que es un recipiente, una lámina orientada o una película orientada.

12. Un producto formado obtenido por procesamiento terciario de la lámina orientada o la película orientada como se define en la reivindicación 11.

13. El producto formado según la reivindicación 12, que es un recipiente.

5