

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 628**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2014 PCT/JP2014/061381**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14178311**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2014 E 14791770 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2993206**

54 Título: **Composición que contiene óxido de titanio, composición polimérica, y cuerpo moldeado**

30 Prioridad:

30.04.2013 JP 2013095168

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

09.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAKATANI, KOSUKE;
SHIBUYA, KENTA y
SHIMIZU, DAISUKE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 695 628 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 que contiene óxido de titanio, composición polimérica, y cuerpo moldeado.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición que contiene un óxido de titanio, y a un artículo moldeado que contiene la composición polimérica.

10 Técnica antecedente

Como elastómeros, se usan ampliamente homopolímeros de monómeros de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno e isopreno, o copolímeros de monómeros de dieno conjugado con monómeros vinilaromáticos copolimerizables con los monómeros de dieno conjugado, tales como estireno.

15 Tales copolímeros de monómeros de dieno conjugado con monómeros vinilaromáticos son elastómeros termoplásticos no vulcanizables, y se usan como un modificador para resinas transparentes resistentes a impactos, poliolefina o poliestireno.

20 Sin embargo, los polímeros que contienen dobles enlaces insaturados olefínicos tienen el problema de la resistencia a los agentes atmosféricos, debido a la reactividad de los dobles enlaces, y se usan dentro de un intervalo limitado, por ejemplo cuando los polímeros no se exponen a luz solar. A fin de resolver este problema, se conocen copolímeros que se saturan parcial o completamente hidrogenando los dobles enlaces en los polímeros.

25 Se han dado a conocer diversos métodos habituales para hidrogenar polímeros que tienen dobles enlaces olefínicos, y los métodos se clasifican aproximadamente en los dos métodos siguientes. Un primer método es un método que implica usar un catalizador heterogéneo, tal como un catalizador que porta metal, en el que un catalizador de metal noble, tal como platino, paladio o rodio, es portado sobre carbono, sílice, alúmina, o similar. 30 Un segundo método es un método que implica usar un catalizador homogéneo de un catalizador de Ziegler que usa níquel, cobalto, o similar, o un compuesto organometálico de rodio, titanio, o similar; y se conoce, por ejemplo, un método de hidrogenación que implica el uso de un catalizador en combinación con un compuesto de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica, particularmente níquel o cobalto, y un agente reductor apropiado tal como un compuesto de alquilaluminio, y un método que implica usar un catalizador en combinación con un 35 compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio y un agente reductor apropiado tal como un compuesto de alquilaluminio e hidrogenar dobles enlaces insaturados de un polímero diénico conjugado (por ejemplo, véanse las Bibliografías 1 a 7 de Patente).

40 Lista de citasBibliografía de Patentes

Bibliografía 1 de Patente: Publicación Internacional WO 00/08069

Bibliografía 2 de Patente: Patente US nº 4.501.857

45 Bibliografía 3 de Patente: Patente US nº 4.673.714

Bibliografía 4 de Patente: Patente US nº 4.980.421

Bibliografía 5 de Patente: Patente US nº 5.753.778

Bibliografía 6 de Patente: Patente US nº 5.910.566

50 Bibliografía 7 de Patente: Patente US nº 6.020.439

El documento US 2002/0099149 A1 describe un procedimiento para eliminar un catalizador metálico de un polímero hidrogenado con un compuesto de organolitio, que comprende eliminar el catalizador metálico residual del polímero hidrogenado.

55 Sumario de la invenciónProblema técnico

60 Sin embargo, aunque la resistencia a los agentes atmosféricos de los polímeros diénicos conjugados mejora mediante tal reacción de hidrogenación, el deterioro con el transcurso del tiempo sigue siendo todavía un problema en aplicaciones expuestas a la luz solar durante un tiempo prolongado, y similar, y se demandan otros métodos para mejorar la resistencia a los agentes atmosféricos. Adicionalmente, también se sabe que el uso del catalizador de hidrogenación como se describe anteriormente provoca que los residuos del catalizador permanezcan en el polímero tras la reacción de hidrogenación, y también provoca una disminución en el 65 transparencia y una degradación en el tono de color (coloración), y se demandan polímeros que sean excelentes en el balance entre la resistencia a los agentes atmosféricos, la turbidez y el tono de color.

Entonces, la presente invención se ha logrado considerando los problemas anteriores, y tiene como objeto proporcionar una composición que contiene un óxido de titanio excelente en el balance entre la resistencia a los agentes atmosféricos, la transparencia y el tono de color, y un artículo moldeado que contiene la composición polimérica.

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos para resolver el problema mencionado anteriormente, se ha encontrado que la incorporación de un polímero diénico conjugado y una cantidad predeterminada de un óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas específico, puede resolver el problema anterior, y este hallazgo ha conducido a finalizar la presente invención.

Esto es, la presente invención es como sigue.

- [1] Una composición que contiene un óxido de titanio, que comprende: un polímero diénico conjugado y el óxido de titanio,

en la que un contenido del óxido de titanio es 0,10 a 75 ppm en masa en términos de átomo de titanio; y

un diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 1,0 a 100 μm ,

en la que un contenido del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 0,010 μm o más grande y 2,0 μm o más pequeño, es 20% en masa o menor, basado en 100% en masa de la cantidad total del óxido de titanio.
- [2] La composición que contiene el óxido de titanio según el [1] anterior, que comprende además un compuesto de litio.
- [3] La composición que contiene el óxido de titanio según el [2] anterior, en la que una relación (Ti/Li) de un contenido del óxido de titanio en términos de átomo de titanio a un contenido del compuesto de litio en términos de átomo de litio es 0,0010 a 1,3.
- [4] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [3] anteriores, en la que el contenido del óxido de titanio es 0,10 a 50 ppm en masa en términos de átomo de titanio.
- [5] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [4] anteriores, en la que el contenido del óxido de titanio es 0,10 a 30 ppm en masa en términos de átomo de titanio.
- [6] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [5] anteriores, en la que el óxido de titanio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de titanio hidratado, hidróxido de titanio, y titanato de litio.
- [7] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [6] anteriores, en la que el polímero diénico conjugado comprende un polímero diénico conjugado hidrogenado.
- [8] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [7] anteriores, en la que el polímero diénico conjugado comprende una unidad de monómero vinilaromático.
- [9] La composición que contiene el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [8] anteriores, en la que el óxido de titanio comprende un producto de reacción de un compuesto de titanio usado como catalizador de hidrogenación para el polímero diénico conjugado.
- [10] La composición que contiene el óxido de titanio según el [9] anterior, en la que el compuesto de titanio comprende un compuesto de titanoceno.
- [11] La composición que comprende el óxido de titanio según uno cualquiera de los [1] a [9] anteriores, que comprende además un aditivo seleccionado de elastómeros, resinas, plastificantes, cargas inorgánicas, y mezclas de los mismos.
- [12] Un artículo moldeado que comprende la composición según el [11] anterior.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición que contiene un óxido de titanio, excelente en el balance entre la resistencia a los agentes atmosféricos, la transparencia y el tono de color, y un artículo

moldeado que contiene la composición polimérica.

Descripción de realizaciones

5 Aquí en lo sucesivo, se describirá con detalle una realización (aquí en lo sucesivo denominada como “la presente realización”) para llevar a cabo la presente invención. La presente invención no está limitada a la siguiente realización, y se puede llevar a cabo bajo diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de su espíritu. Aquí, en la presente descripción, una “unidad de monómero” se refiere a una unidad que constituye un polímero, y es una unidad constituyente que deriva del monómero.

10 [Composición que contiene un óxido de titanio]

Una composición que contiene un óxido de titanio según la presente realización comprende:

15 un polímero diénico conjugado y un óxido de titanio,
en la que el contenido del óxido de titanio es 0,10 a 75 ppm en masa en términos de átomo de titanio; y
el diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 1,0 a 100 μm .

20 [Polímero diénico conjugado]

Un polímero diénico conjugado a usar en la presente realización no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen polímeros diénicos conjugados polimerizados con un iniciador a base de litio, y sus productos hidrogenados (aquí en lo sucesivo, también denominados como “polímero diénico conjugado hidrogenado”). Entre éstos, es preferible el polímero diénico conjugado hidrogenado. El uso del polímero diénico conjugado hidrogenado tiende a una mayor mejora en la resistencia a los agentes atmosféricos.

El peso molecular medio ponderal del polímero diénico conjugado es preferentemente 500 a 1000000, más preferentemente 1000 a 800000, y todavía más preferentemente 10000 a 500000. El peso molecular medio ponderal del polímero diénico conjugado se puede medir en términos de poliestireno usando cromatografía de permeación en gel (GPC) mediante un método descrito en los Ejemplos descritos más tarde.

El polímero diénico conjugado no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen homopolímeros de un monómero de dieno conjugado, copolímeros al azar, graduales, o de bloques, de un monómero de dieno conjugado con un monómero vinilaromático, y sus productos hidrogenados.

Un monómero de dieno conjugado utilizable no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen compuestos diénicos conjugados que tienen 4 a 12 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, fenilbutadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Entre éstos, son preferibles 1,3-butadieno e isopreno. Estos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más.

El monómero vinilaromático copolimerizable con un monómero de dieno conjugado no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen compuestos vinilalílicos tales como estireno, α -metilestireno, estireno sustituido con un grupo alcoxi, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, vinilnaftaleno, y vinilnaftaleno sustituido con un grupo alquilo. Entre éstos, son preferibles estireno y α -metilestireno. Estos se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más.

Entre éstos, el polímero diénico conjugado contiene preferentemente una unidad de monómero vinilaromático. Seleccionando tal polímero diénico conjugado y combinándolo con un óxido de titanio, la resistencia a los agentes atmosféricos tiende a ser mejor.

En el caso en el que el polímero diénico conjugado contenga una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero vinilaromático, por ejemplo, la relación de la unidad de monómero de dieno conjugado: la unidad de monómero vinilaromático (relación en masa) es preferentemente 5:95 a 95:5, preferentemente 30:70 a 92:8, y preferentemente 50:50 a 90:10. Dentro de tal relación en masa, se tiende a proporcionar un copolímero excelente en la resistencia al impacto y bueno en la procesabilidad del producto.

El iniciador a base de litio no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen n-butil-litio y s-butil-litio. La cantidad del iniciador a base de litio usada se puede regular arbitrariamente dependiendo del peso molecular de un polímero diénico conjugado como diana. Llevando a cabo una reacción de hidrogenación sobre una disolución polimérica obtenida, se puede producir un polímero diénico conjugado hidrogenado.

Un compuesto de titanio a usar para la reacción de hidrogenación no está especialmente limitado en tanto que sea usado habitualmente en ese campo, y sus ejemplos incluyen compuestos de titanoceno tales como compuestos de ciclopentadieniltitanio. Ejemplos más específicos de los mismos incluyen haluros de ciclopentadieniltitanio, dihaluros de ciclopentadienil(alcoxi)titanio, dihaluros de bis(ciclopentadienil)titanio, dialquilatos de bis(ciclopentadienil)titanio, compuestos dialílicos de bis(ciclopentadienil)titanio y

dialcoxocompuestos de bis(ciclopentadienil)titanio. Éstos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más. Entre estos, son preferibles los compuestos de titanoceno. El uso de un compuesto de titanoceno facilita adicionalmente la conversión de un compuesto de titanio que queda en un polímero diénico conjugado hidrogenado en un óxido de titanio mediante un método descrito más tarde, y también tiende a permitir la regulación simple del diámetro de partículas del óxido de titanio resultante.

La cantidad del compuesto de titanio a usar en la reacción de hidrogenación es preferentemente 0,010 a 20 mmoles, más preferentemente 0,050 a 5 mmoles, y todavía más preferentemente 0,10 a 1 mmol, por 100 g del polímero diénico conjugado. Cuando la cantidad del compuesto de titanio usada está en el intervalo anterior, la velocidad de la reacción de hidrogenación mejora, lo que da como resultado la buena productividad. Además, puesto que la cantidad innecesaria del catalizador es pequeña, es económicamente preferible, y se tiende a suprimir la cantidad de una sustancia química a usar para eliminar el catalizador tras la reacción.

El agente reductor utilizable junto con el compuesto de titanio no está especialmente limitado en tanto que sea un agente reductor a usar habitualmente en la reacción de hidrogenación, y sus ejemplos incluyen compuestos de alquilaluminio, compuestos de alquilmagnesio, compuestos de organolitio, y haluros metálicos. Éstos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más.

La reacción de hidrogenación que usa el catalizador a base de titanio anterior no está especialmente limitada, y se puede llevar a cabo, por ejemplo, usando métodos descritos en la publicación internacional WO 00/08069, y en las patentes US nº 4.501.857, nº 4.673.714, nº 4.980.421, nº 5.753.778, nº 5.910.566 y nº 6.020.439.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en un disolvente inactivo. Aquí, el "disolvente inactivo" se refiere a un disolvente que no reacciona con ningún agente reaccionante en la reacción de polimerización ni en la reacción de hidrogenación. Los ejemplos de tal disolvente inactivo no están especialmente limitados, e incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano; y éteres tales como éter dietílico y tetrahidrofurano. Éstos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más. La concentración del polímero diénico conjugado en el disolvente inactivo es preferentemente 5,0 a 50% en masa, y más preferentemente 10 a 30% en masa.

Más específicamente, es preferible que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo manteniendo una disolución polimérica a una temperatura constante bajo una atmósfera de gas inerte tal como hidrógeno, helio, argón o nitrógeno, añadiendo después un catalizador de hidrogenación con agitación o sin agitación, e inyectando gas hidrógeno a una presión constante. Además, es preferible que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo a una temperatura en el intervalo de 30 a 150°C, y a una presión en el intervalo de 2 a 30 kg/cm².

Cuando la temperatura de la reacción de hidrogenación está en el intervalo anterior, la reactividad se puede mejorar para lograr un rendimiento suficiente de la reacción; y también, la reacción lateral debido a la degradación térmica de la macromolécula tiende a suprimirse. Además, cuando la presión en la reacción de hidrogenación está en el intervalo anterior, la velocidad de la reacción tiende a mejorar para hacer de ese modo que el tiempo de reacción se haga más corto, y también se puede suprimir el coste invertido para un reactor, lo que es económicamente preferible.

El catalizador de hidrogenación como se describe anteriormente es capaz de hidrogenar selectivamente dobles enlaces insaturados de unidades de dieno conjugado en un homopolímero de un dieno conjugado, o un copolímero al azar, gradual o de bloques de un dieno conjugado con un monómero vinilaromático, que tiene un peso molecular medio ponderal de 500 a 1000000.

[Óxido de titanio]

La composición que contiene un óxido de titanio contiene 0,10 a 75 ppm en masa en términos de átomo de titanio de un óxido de titanio, que tiene un diámetro promedio de partículas de 1,0 a 100 µm. Aquí, "en términos de átomo de titanio" se refiere a una cantidad de átomos de titanio en un compuesto de titanio que contiene compuestos tales como óxido de titanio, hidróxido de titanio y titanato de litio. Específicamente, la cantidad se puede medir mediante un método descrito en los Ejemplos.

El óxido de titanio no está especialmente limitado en este tipo, y sus ejemplos incluyen óxidos de titanio cristalinos tales como los de rutilo, anatasa y brookita; óxidos de titanio hidratados tales como óxido de titanio no cristalino, ácido ortotitánico y ácido metatitánico; y óxidos compuestos de titanio y metales diferentes tales como hidróxido de titanio, titanato de litio, titanato de bario y titanato de estroncio. Entre estos, el óxido de titanio contiene preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de titanio hidratado, hidróxido de titanio y titanato de litio. El uso de tal óxido de titanio tiende a proporcionar una composición que contiene un óxido de titanio excelente en la resistencia a los agentes atmosféricos y el tono de color. Estos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más.

Además, el óxido de titanio puede contener productos de reacción del compuesto de titanio usado como el catalizador de hidrogenación del polímero diénico conjugado. El uso de tal óxido de titanio tiende a proporcionar excelente eficiencia económica y productividad. Específicamente, en el caso en el que el polímero diénico conjugado es un polímero diénico conjugado hidrogenado que se ha hidrogenado usando el compuesto de titanio, el polímero diénico conjugado hidrogenado puede contener el compuesto de titanio. Por lo tanto, el compuesto de titanio se puede preparar como un óxido de titanio, que tiene un diámetro promedio de partículas de 1,0 a 100 μm , y el contenido del óxido de titanio se puede controlar para que sea 0,10 a 75 ppm en masa. Específicamente, se puede emplear un método en el que el compuesto de titanio como catalizador se obtiene en el óxido de titanio, y las partículas del óxido de titanio obtenido se hacen crecer hasta un diámetro promedio de partículas predeterminado, por ejemplo mediante contacto con agua o similar. Aquí, en el caso en el que las partículas del óxido de titanio se hagan crecer mediante contacto con agua, las partículas tienden a crecer más cuando el tiempo de contacto es más prolongado o cuando la frecuencia de contacto es mayor, aunque depende del contenido de titanio y de la cantidad de agua. El contenido del óxido de titanio se puede controlar mediante un método tal como filtración.

El diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 1,0 a 100 μm , preferentemente 5,0 a 75 μm , y más preferentemente 10 a 50 μm . Cuando el diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 1 μm o más grande, la resistencia a los agentes atmosféricos del polímero diénico conjugado mejora más. Además, cuando el diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 100 μm o más pequeño, la transparencia del polímero diénico conjugado mejora más.

El contenido del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 0,010 μm o más grande y 2,0 μm o más pequeño, es 20% en masa o menor, más preferentemente 10% en masa o menor, y todavía más preferentemente 5% en masa o menor, basado en 100% en masa de la cantidad total del óxido de titanio. El límite inferior del contenido del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 0,010 μm o más grande y 2,0 μm o más pequeño, no está especialmente limitado, pero es preferible 0,001% en masa o mayor. Cuando el óxido de titanio tiene tal distribución de diámetros de partículas, la resistencia a los agentes atmosféricos y el tono de color de la composición que contiene un óxido de titanio tienden a mejorar más. Aquí, en el caso en el que la composición que contiene un óxido de titanio contenga otras partículas de compuestos metálicos distintas de las de titanio, por ejemplo en el caso en el que los compuestos metálicos contengan un óxido de titanio y un compuesto de litio, el "contenido del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 0,010 μm o más grande y 2,0 μm o más pequeño" anterior se puede sustituir leyendo "el contenido de los compuestos metálicos que tienen un diámetro de partículas de 0,010 μm o más grande y 2,0 μm o más pequeño".

El contenido del óxido de titanio, en términos de átomo de titanio, es 0,10 a 75 ppm en masa, preferentemente 0,10 a 50 ppm en masa, y más preferentemente 0,10 a 30 ppm en masa. Además, el contenido del óxido de titanio, en términos de átomo de titanio, es 0,10 ppm en masa o mayor, preferentemente 0,50 ppm en masa o mayor, más preferentemente 1,0 ppm en masa o mayor, y todavía más preferentemente 5,0 ppm en masa o mayor. Además, el contenido del óxido de titanio es 75 ppm en masa o menor, preferentemente 50 ppm en masa o menor, más preferentemente 35 ppm en masa o menor, y todavía más preferentemente 30 ppm en masa o menor. Cuando el contenido del óxido de titanio es 0,10 ppm en masa o mayor, se puede lograr un efecto mejorador de la resistencia a los agentes atmosféricos suficiente en el polímero diénico conjugado, y el tono de color de la composición que contiene un óxido de titanio mejora más. Por el contrario, cuando el contenido del óxido de titanio es 75 ppm en masa o menor, la transparencia y el tono de color del polímero diénico conjugado mejoran más.

El contenido del óxido de titanio se puede determinar mediante un método descrito en los Ejemplos descritos más tarde. Además, el diámetro promedio de partículas del óxido de titanio contenido en el polímero diénico conjugado se puede medir analizando una disolución polimérica, obtenida disolviendo la composición que contiene un óxido de titanio en un disolvente inactivo, usando un analizador de distribución de tamaños de partículas de tipo difracción por láser. Más específicamente, el diámetro promedio de partículas se puede determinar mediante un método descrito en los Ejemplos.

Aquí, en el caso en el que la composición que contiene un óxido de titanio contenga otras partículas de compuestos metálicos distintas de las de titanio, por ejemplo en el caso en el que los compuestos metálicos contengan un óxido de titanio y un compuesto de litio, "el diámetro promedio de partículas del óxido de titanio" se puede sustituir leyendo "el diámetro promedio de partículas de los compuestos metálicos". Aquí, "el diámetro promedio de partículas de los compuestos metálicos" significa un diámetro promedio de partículas de las partículas compuestas del óxido de titanio y los otros compuestos metálicos, o un diámetro promedio de partículas de las partículas del óxido de titanio y las partículas de los otros compuestos metálicos.

Un método de producción de la composición que contiene un óxido de titanio no está especialmente limitado, e incluye un método en el que un polímero diénico conjugado sólido y un óxido de titanio se mezclan usando un Plastomill, una extrusora, un rodillo, o similar, para dispersar de ese modo el óxido de titanio en el polímero diénico conjugado; un método en el que se añade un óxido de titanio a una disolución polimérica que contiene el polímero diénico conjugado disuelto en ella, se agita la disolución, y después se elimina el disolvente mediante

una operación de calefacción o de reducción de presión; y un método en el que se añade un alcóxido de titanio y agua a una disolución polimérica para hidrolizar el alcóxido de titanio para producir de ese modo un óxido de titanio en el sistema. En este momento, controlando el método de mezclamiento (método de agitación), se puede controlar el diámetro promedio de partículas. Adicionalmente, en el caso en el que el polímero diénico conjugado sea un polímero diénico conjugado hidrogenado, la composición que contiene un óxido de titanio se puede preparar de manera que se forme en el polímero diénico conjugado, como se describe anteriormente, un óxido de titanio, que tiene un diámetro promedio de partículas de 1 a 100 μm .

[Compuesto de litio]

La composición que contiene un óxido de titanio contiene preferentemente además un compuesto de litio, desde el punto de vista de la transparencia.

La relación (Ti/Li) del contenido del óxido de titanio en términos de átomo de titanio al contenido del compuesto de litio en términos de átomo de litio es preferentemente 0,0010 a 1,3, más preferentemente 0,010 a 1,1, y todavía más preferentemente 0,050 a 0,90. Además, la relación (Ti/Li) es preferentemente 0,0010 o mayor, más preferentemente 0,010 o mayor, y todavía más preferentemente 0,050 o mayor. Además, la relación (Ti/Li) es preferentemente 1,3 o menor, más preferentemente 1,1 o menor, y todavía más preferentemente 0,90 o menor. Cuando la relación (Ti/Li) es 0,0010 o mayor, la turbidez de la composición que contiene un óxido de titanio tiende a disminuir. Además, cuando la relación (Ti/Li) es 1,3 o menor, la resistencia a los agentes atmosféricos y el tono de color de la composición que contiene un óxido de titanio tienden a mejorar.

La relación másica (Ti/Li) del óxido de titanio al compuesto de litio, en términos de átomo metálico, se puede medir específicamente mediante un método descrito en los Ejemplos.

El compuesto de litio no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen sales de litio tales como carbonato de litio, hidróxido de litio y titanato de litio; y óxidos compuestos de litio y metales diferentes. Entre estos, el compuesto de litio incluye preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de litio y titanato de litio. Usando tal compuesto de litio, el tono de color de la composición que contiene un óxido de titanio tiende a mejorar más. Estos se pueden usar de forma individual o en combinaciones de dos o más.

El compuesto de litio puede incluir además productos de reacción del compuesto de litio usado como iniciador del polímero diénico conjugado. Usando tal compuesto de litio, la eficacia económica y la productividad tienden a ser mejores. Un método de preparación de la composición que contiene un óxido de titanio en el caso de contener el compuesto de litio no está especialmente limitado, y se puede usar el mismo método que el método mencionado anteriormente de dispersión del óxido de titanio.

Un método de producción de tal composición no está especialmente limitado en tanto que sea un método conocido que sea capaz de mezclar la composición anterior que contiene un óxido de titanio y cualesquiera aditivos. Los aditivos a añadir según se requieran no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen diversos tipos de elastómeros, resinas, plastificantes y cargas inorgánicas. Estos aditivos se pueden usar mezclándolos en proporciones arbitrarias.

[Artículo moldeado]

Un artículo moldeado según la presente realización contiene la composición anterior. Puesto que el polímero es excelente en el balance entre propiedades físicas de la resistencia a los agentes atmosféricos, la transparencia y el tono de color, la composición se procesa en un artículo moldeado con diversas formas, y se permite que se use en muchas aplicaciones. Un método de moldeo del artículo moldeado no está especialmente limitado, y se pueden usar métodos convencionalmente conocidos.

Ejemplos

Aquí en lo sucesivo, la presente realización se describirá con detalle en base a los Ejemplos, pero la presente realización no está limitada a ellos.

<Métodos para identificar estructuras de y métodos para medir propiedades físicas de polímeros diénicos conjugados obtenidos en los Ejemplos de Producción>

(1) Medida del contenido de estireno de un polímero diénico conjugado

El contenido de estireno se midió usando una disolución clorofórmica de un polímero diénico conjugado obtenido en los Ejemplos de Producción con un espectrómetro de ultravioleta (fabricado por Shimadzu Corp., UV-2450).

(2) Medida del peso molecular medio ponderal de un polímero diénico conjugado

El peso molecular medio ponderal (en términos de poliestireno) se midió usando una disolución en THF de un polímero diénico conjugado obtenido en los Ejemplos de Producción y mediante un GPC (fabricado por Tosoh Corp., HLC-8220).

(3) Medida de la relación de hidrogenación

La relación de hidrogenación de dobles enlaces en un polímero diénico conjugado obtenido en los Ejemplos de Producción se midió mediante una RMN (fabricada por JEOL Ltd., nombre del aparato: JNM-ECS400).

(4) Medida del contenido de compuestos metálicos en términos de átomo metálico (aquí en lo sucesivo, también denominado como "cantidad de metal") contenidos en un polímero diénico conjugado obtenido en los Ejemplos de Producción

La cantidad de metal contenida en un polímero diénico conjugado obtenido en los Ejemplos de Producción se midió usando un plasma acoplado inductivamente (ICP, fabricado por Shimadzu Corp., nombre del aparato: ICPS-7510). En primer lugar, el polímero diénico conjugado se disolvió completamente en ácido sulfúrico y ácido nítrico. Después, la disolución acuosa que contiene componentes metálicos se pulverizó en un plasma de argón; se midió la intensidad de luz emitida desde ella que tiene una longitud de onda característica de cada elemento metálico; y la cantidad de metal contenida en el polímero diénico conjugado se determinó mediante el método de la curva de calibración. Aquí, el contenido de titanio o litio en términos de átomo metálico se determinó como un resultado de la medida (una cantidad de titanio o una cantidad de litio) de titanio o litio mediante ICP.

[Ejemplo 1 de Producción]

Se preparó una disolución polimérica del Ejemplo 1 de Producción que contiene 12,5% en masa de un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (contenido de estireno: 30,0% en masa, contenido de butadieno: 70,0% en masa, peso molecular medio ponderal: 50.000) mediante un método de polimerización aniónica viva sucesiva conocido convencionalmente, usando n-butil-litio como iniciador de la polimerización en ciclohexano. La disolución polimérica obtenida se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 1 de Producción. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 1 de Producción.

[Ejemplo 2 de Producción]

La disolución polimérica preparada en el Ejemplo 1 de Producción se colocó en un reactor de autoclave, y se calentó a 60°C con agitación a 400 rpm. Se añadieron 1,0 mmoles de hidruro de litio y 0,8 mmoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio a la disolución polimérica tras calentarla; y la disolución polimérica se sometió a presión con hidrógeno de 10 kg/cm² para llevar a cabo la reacción de hidrogenación para obtener de ese modo una disolución polimérica del Ejemplo 2 de Producción que contiene un polímero diénico conjugado hidrogenado.

A la disolución polimérica se le añadió agua en una cantidad de 0,01 veces y metanol en una cantidad de 0,01 veces el volumen de la disolución polimérica, y se mezcló a 60°C durante 15 min., y después se dejó reposar durante 24 horas en un autoclave; y después, la disolución polimérica se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 2 de Producción. El polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 2 de Producción se analizó mediante una RMN (fabricada por JEOL Ltd., nombre del aparato: JNM-ECS400), y como resultado, se confirmó que 98% o más de los dobles enlaces en el bloque de polibutadieno estaban hidrogenados. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 2 de Producción. El contenido de titanio en términos de átomo metálico fue 100 ppm.

[Ejemplo 3 de Producción]

La disolución polimérica preparada en el Ejemplo 2 de Producción, una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad de 2 veces el volumen de la disolución polimérica, y ácido cítrico en una cantidad de 3 veces el número de moles de Ti, se mezclaron en un tanque con cuchillas agitadoras a 60°C durante 24 horas. El líquido mezclado obtenido se dejó reposar durante 2 horas para que se separara en una capa de disolución polimérica y una capa de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno; y la capa de peróxido de hidrógeno se eliminó para obtener de ese modo una disolución polimérica del Ejemplo 3 de Producción. La disolución polimérica tras la extracción de los residuos metálicos se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 3 de Producción. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 3 de Producción.

[Ejemplo 4 de Producción]

La disolución polimérica preparada en el Ejemplo 2 de Producción, y el agua en una cantidad de 2 veces el volumen de la disolución polimérica, se mezclaron en un tanque con cuchillas agitadoras a 60°C durante 12 horas. Después, Silika #300S-A (fabricado por Chuo Silika Co., Ltd.) se mezcló con ellos para alcanzar 200 ppm en términos de átomo de Si basado en la disolución polimérica, y se filtró con un filtro que tiene un diámetro de poros de 1 µm. Tras la filtración, a la disolución polimérica se añadió agua en una cantidad de 0,01 veces y metanol en una cantidad de 0,01 veces en volumen de la disolución polimérica, se mezcló a 60°C durante 15 min., y después se dejó reposar en un autoclave durante 18 horas. La disolución polimérica se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 4 de Producción. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 4 de Producción.

[Ejemplo 5 de Producción]

La disolución polimérica preparada en el Ejemplo 1 de Producción se colocó en un reactor de autoclave, y se calentó a 70°C con agitación a 400 rpm. Después, se añadió catalizador de 2-etilhexanoato de níquel/hidruro de litio a la disolución polimérica de manera que el contenido de níquel en términos de átomo metálico fue 100 ppm. Después, la reacción de hidrogenación se llevó a cabo a una presión de hidrógeno de 700 psig durante 60 min.; después, la disolución polimérica se calentó hasta 90°C, y se mantuvo así adicionalmente durante 25 min. para llevar a cabo la reacción de hidrogenación para obtener de ese modo una disolución polimérica que contiene un polímero diénico conjugado hidrogenado. La disolución polimérica se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 5 de Producción. El polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 5 de Producción se analizó mediante una RMN (fabricada por JEOL Ltd., nombre del aparato: JNM-ECS400), y como resultado, se confirmó que 98% o más de los dobles enlaces en el bloque de polibutadieno estaban hidrogenados. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 5 de Producción.

[Ejemplo 6 de Producción]

El polímero preparado en el Ejemplo 4 de Producción se sometió a cizallamiento a 160°C durante 1 hora mediante un Labo Plastomill para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 6 de Producción. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades de metal en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 6 de Producción.

[Ejemplo 7 de Producción]

A la disolución polimérica se añadió agua en una cantidad de 0,03 veces y metanol en una cantidad de 0,03 veces el volumen de la disolución polimérica tras la extracción de los residuos metálicos preparada en el Ejemplo 4 de Producción, se mezcló a 60°C durante 15 min., y se dejó reposar en un autoclave durante 3 días. Después, el líquido mixto (una fase de disolución polimérica + una fase de agua) se secó a vacío para obtener de ese modo un polímero diénico conjugado del Ejemplo 7 de Producción. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la medida de las cantidades metálicas en el polímero diénico conjugado obtenido en el Ejemplo 7 de Producción.

[Tabla 1]

	Resultados del análisis mediante ICP de los polímeros (ppm)		
	Li	Ti	Ni
Ejemplo 1 de Producción	100	0	0
Ejemplo 2 de Producción	120	100	0
Ejemplo 3 de Producción	0,4	0	0
Ejemplo 4 de Producción	5	25	0
Ejemplo 5 de Producción	120	0	100
Ejemplo 6 de Producción	5	25	0
Ejemplo 7 de Producción	5	25	0

<Métodos de medida de las propiedades físicas de composiciones que contienen un óxido de titanio obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos>

(5) Medida de los compuestos metálicos en términos de átomo metálico (cantidades de metal) contenidos en una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos o Ejemplos Comparativos

La medida de las cantidades de metal contenidas en un copolímero de bloques contenido en una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos o Ejemplos Comparativos descritos más tarde se llevó a cabo usando un plasma acoplado inductivamente (ICP, fabricado por Shimadzu Corp., nombre del aparato:

ICPS-7510). En primer lugar, el polímero se disolvió completamente en ácido sulfúrico y ácido nítrico; la disolución acuosa que contiene componentes metálicos se pulverizó en un plasma de argón. Se midió la intensidad de luz emitida a partir de ella que tiene una longitud de onda característica de cada elemento metálico; y se determinaron mediante el método de la curva de calibración las cantidades de metal contenidas en la composición que contiene un óxido de titanio.

(6) Tono de color

Una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más tarde se moldeó por compresión para fabricar de ese modo una lámina de 2 mm de grosor; y el valor b de la lámina obtenida se midió usando un medidor de la diferencia de color (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., ZE-2000). En la evaluación, cuanto mayor fue el valor b, más amarillento, y por lo tanto más pobre en el tono de color fue un artículo moldeado de la composición que contiene un óxido de titanio.

[Criterios de evaluación]

AAA: el valor b fue menor que 2.
AA: el valor b fue 2 o mayor, y menor que 3.
A: el valor b fue 3 o mayor, y menor que 5.
B: el valor b fue 5 o mayor, y menor que 10.
C: el valor b fue 10 o mayor.

(7) Transparencia

Una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más tarde se moldeó por compresión para fabricar de ese modo una lámina de 2 mm de grosor; y el valor de la turbidez de la lámina obtenida en una parafina líquida se midió usando un nefelómetro (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., NDH-1001DP). El valor de la turbidez se tomó como un índice de la transparencia. En la evaluación, cuanto menor fue el valor de la turbidez, mayor transparencia tenía un artículo moldeado de la composición que contiene un óxido de titanio.

[Criterios de evaluación]

AAA: el valor de la turbidez fue menor que 3%.
AA: el valor de la turbidez fue 3% o mayor, y menor que 6%.
A: el valor de la turbidez fue 6% o mayor, y menor que 10%.
B: el valor de la turbidez fue 10% o mayor, y menor que 15%.
C: el valor de la turbidez fue 15% o mayor.

(8) Diámetro de partículas (diámetro promedio de partículas, distribución de tamaños de partículas)

El diámetro de las partículas de las partículas de los compuestos metálicos contenidas en la composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más tarde se midió mediante el siguiente método usando un analizador de distribución de tamaños de partículas mediante difracción por láser (fabricado por HORIBA Ltd., LA-300).

Una disolución ciclohexánica de una composición que contiene un óxido de titanio se añadió gota a gota en un baño de circulación en el que se hizo circular ciclohexano, y la concentración de la circulación se controló de manera que la transmitancia estuvo en el intervalo de 70 a 98%. Después, el diámetro de las partículas se midió en la siguiente condición.

Aquí, en el caso en el que una composición que contiene un óxido de titanio contenga metales distintos de titanio, el diámetro promedio de partículas determinado mediante el siguiente método fue un diámetro de partículas de todas las partículas de los compuestos metálicos, incluyendo el óxido de titanio y los otros compuestos metálicos.

[Condición de medida]

Sistema de medida: teoría de dispersión de Mie
Intervalo de medida: 0,1 a 600 μm
Tiempo de medida: 20 s
Fuente de luz: láser semiconductor de 650 nm 5 mW
Frecuencia de la lectura de datos: 5 a 10 veces
Temperatura de la medida: 25°C

Aquí, el diámetro promedio de partículas se refiere a una media aritmética (tamaño medio), y es un valor

obtenido promediando aritméticamente una distribución de frecuencias. Se representa mediante la siguiente expresión.

$$\text{Una media aritmética (tamaño medio)} = \frac{\sum\{q(J) \times X(J)\}}{\sum\{q(J)\}}$$

5

J: diámetro (número de partición del diámetro de partículas)

Q(J): valor de la distribución de frecuencias (%)

X(J): un valor representativo (µm) en un intervalo de diámetros de partículas Jº

10 Además, el contenido (% en volumen) del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 1,0 µm o más pequeño en el óxido de titanio, y el contenido (% en volumen) del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 2,0 µm o más pequeño en él, se determinaron mediante el sub tamaño en el software LA-300

(9) Ensayo de resistencia a los agentes atmosféricos

15

Una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más tarde se moldeó por compresión para fabricar de ese modo una lámina de 2 mm de grosor; la lámina obtenida se sometió a un ensayo de irradiación con rayos ultravioletas a 40°C usando un medidor climático de la luz solar (fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd., Sunshine Weather Meter S80); y se calculó el porcentaje de retención del alargamiento por tracción en la rotura mediante comparación con el alargamiento por tracción en la rotura de la lámina de muestra antes de la irradiación, y se tomó como un índice de la resistencia a los agentes atmosféricos. El alargamiento por tracción en la rotura se midió según JIS K6251 usando una pesa nº 3 a una velocidad de la cruceta de 500 mm/min.

20

[Criterios de evaluación]

25

AAA: el porcentaje de retención del alargamiento en la rotura fue 95% o mayor.

AA: el porcentaje de retención del alargamiento en la rotura fue menor que 95%, y 90% o mayor.

A: el porcentaje de retención del alargamiento en la rotura fue menor que 90%, y 85% o mayor.

30

B: el porcentaje de retención del alargamiento en la rotura fue menor que 85%, y 80% o mayor.

C: el porcentaje de retención del alargamiento en la rotura fue menor que 80%.

(10) Análisis del estado de los componentes metálicos en la composición que contiene un óxido de titanio

35 Los componentes metálicos contenidos en una composición que contiene un óxido de titanio obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más tarde se analizaron usando un difractor de rayos X XRD (fabricado por Rigaku Corp., Ultra-IV (tubo de Cu)) en las condiciones de voltaje de excitación : corriente = 40 kV: 40 mA, rendija DS = 1º, SS abierta, RS abierta, rendija vertical de 10 mm, intervalo de barrido 2θ = 5 a 65°C (0,02º/etapa), y velocidad de barrido de 1 a 10º/min. De ese modo se analizó el estado del óxido de titanio contenido en el polímero.

40

[Ejemplo 1] (para referencia)

45 A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, se añadió un óxido de titanio (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd., tipo rutilo, diámetro promedio de partículas: 1,5 a 2,1 µm) en una cantidad de 30 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y se mezcló. Después, el disolvente se eliminó del líquido mezclado secando a vacío para obtener de ese modo una composición que contiene un óxido de titanio del Ejemplo 1, en la que se dispersó el óxido de titanio. Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 2. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para determinar la resistencia a los agentes atmosféricos fue 15 min.

50

[Ejemplo 2]

55 A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, se añadió tetrametoxititanio (fabricado por Sigma-Aldrich Corp.) en una cantidad de 10 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y agua en una cantidad de 100 veces el número de moles de átomos de titanio, y se mezcló. Después, el disolvente se eliminó del líquido mezclado secando a vacío para obtener de ese modo una composición que contiene un óxido de titanio del Ejemplo 2. Los componentes metálicos contenidos en la composición obtenida que contiene un óxido de titanio fueron una mezcla de óxido de titanio y titanato de litio.

60 Además, como resultado del análisis del diámetro de partículas, el diámetro promedio de partículas fue 40 µm. Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 2. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 15 min.

[Ejemplo 3] (para referencia)

65

A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 3 de Producción, se añadió un óxido de titanio (fabricado por

Junsei Chemical Co., Ltd., tipo rutilo, diámetro promedio de partículas: 1,5 a 2,1 μm) en una cantidad de 30 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y se mezcló. Después, el disolvente se eliminó del líquido mezclado secando a vacío para obtener de ese modo una composición que contiene un óxido de titanio del Ejemplo 3, en la que se dispersó el óxido de titanio. Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 2. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 4]

El polímero obtenido en el Ejemplo 4 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 4. Los componentes metálicos contenidos en la composición que contiene un óxido de titanio fueron una mezcla de óxido de titanio y titanato de litio. Además, como resultado del análisis del diámetro de partículas, el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y del titanato de litio fue 20 μm . Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 2. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 5]

A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 3 de Producción, se añadió un óxido de titanio (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd., tipo rutilo, diámetro promedio de partículas: 1,5 a 2,1 μm) en una cantidad de 35 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y carbonato de litio (fabricado por Adachi New Industrial Co., diámetro promedio de partículas: 3 μm) en una cantidad de 30 ppm en masa en términos de átomo de litio, basada en la disolución polimérica, y se mezcló. Después, el disolvente se eliminó secando a vacío para obtener de ese modo una composición que contiene un óxido de titanio del Ejemplo 5, en la que se dispersaron el óxido de titanio y el carbonato de litio. Como resultado del análisis del diámetro de partículas, el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y del carbonato de litio fue 2,5 μm . Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 2. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 1 Comparativo]

El polímero obtenido en el Ejemplo 1 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 1 Comparativo. Los resultados del análisis de la composición que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 15 min.

[Ejemplo 2 Comparativo]

A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, se añadió un óxido de titanio (fabricado por Junsei Chemical Co., Ltd., tipo rutilo, diámetro promedio de partículas: 1,5 a 2,1 μm) en una cantidad de 200 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y se mezcló. Después, el disolvente se eliminó secando a vacío para obtener de ese modo una composición que contiene un óxido de titanio del Ejemplo 2 Comparativo, en la que se dispersó el óxido de titanio. Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 15 min.

[Ejemplo 3 Comparativo]

El polímero obtenido en el Ejemplo 2 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 3 Comparativo. Los componentes metálicos contenidos en la composición que contiene un óxido de titanio fueron una mezcla de óxido de titanio y titanato de litio. Además, como resultado del análisis del diámetro de partículas, el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y del titanato de litio fue 20 μm . Los resultados del análisis de la composición obtenida que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 4 Comparativo]

El polímero obtenido en el Ejemplo 3 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 4 Comparativo. Los resultados del análisis de la composición que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 5 Comparativo]

El polímero obtenido en el Ejemplo 5 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de

titanio para el Ejemplo 5 Comparativo. Los resultados del análisis de la composición que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

5 **[Ejemplo 6 Comparativo]**

10 A la disolución polimérica obtenida en el Ejemplo 3 de Producción, se añadió tetrametoxititanio (fabricado por Sigma-Aldrich Corp.) en una cantidad de 100 ppm en masa en términos de átomo de titanio, basada en la disolución polimérica, y agua en una cantidad de 100 veces el número de moles de átomos de titanio, y se
mezcló. Después, el disolvente se eliminó secando a vacío para obtener de ese modo una composición que
15 contiene un óxido de titanio del Ejemplo 6 Comparativo. Los componentes metálicos contenidos en la composición obtenida que contiene un óxido de titanio fueron una mezcla de óxido de titanio y titanato de litio. Además, como resultado del análisis del diámetro de partículas, el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y del titanato de litio fue 40 μm . Los resultados del análisis de la composición obtenida que
contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la
resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

[Ejemplo 7 Comparativo]

20 El polímero obtenido en el Ejemplo 6 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 7 Comparativo. Los resultados del análisis de la composición que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes atmosféricos fue 500 horas.

25 **[Ejemplo 8 Comparativo]**

El polímero obtenido en el Ejemplo 7 de Producción se usó como una composición que contiene un óxido de titanio para el Ejemplo 8 Comparativo. Los resultados del análisis de la composición que contiene un óxido de titanio se muestran en la Tabla 3. Aquí, el tiempo de la irradiación ultravioleta para la resistencia a los agentes
30 atmosféricos fue 500 horas.

[Tabla 2]

	Ejemplo de Producción	Óxido de titanio				Ti/Li* en términos de átomo de Li	Efectos		
		Diámetro promedio de partículas (µm)	Resultado de ICP (ppm) *en términos de átomo de Ti	Partícula de Ti de µm o más pequeño en el diámetro de partículas (%)	Partícula de Ti de 2 µm o más pequeño en el diámetro de partículas (%)		Tono de color	Transparencia	Resistencia a los agentes atmosféricos
Ejemplo 1**	1	2,0	30	40	72	0,3	A	A	A
Ejemplo 2	1	40	10	1	2	0,1	A	A	AA
Ejemplo 3**	3	1,9	30	30	71	75	AA	A	A
Ejemplo 4	4	20	25	3	8	5	AA	A	AA
Ejemplo 5	3	2,5	35	6	18	1,15	AA	A	AA

*: "El diámetro promedio de partículas del óxido de titanio", "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño" del Ejemplo 2 y 4 se sustituyen por la lectura de "el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y el titanato de litio", "el óxido de titanio y el titanato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", y "el óxido de titanio y el titanato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño", respectivamente.

*: "El diámetro promedio de partículas del óxido de titanio", "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", y "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño" del Ejemplo 5 se sustituyen por la lectura de "el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y el carbonato de litio", "el óxido de titanio y el carbonato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", y "el óxido de titanio y el carbonato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño", respectivamente.

**.: para referencia

[Tabla 3]

	Ejemplo de Producción	Óxido de titanio				Ti/Li * en términos de átomo de Ti y átomo de Li	Efectos		
		Diámetro promedio de partículas (µm)	Resultado de ICP (ppm) *en términos de átomo de Ti	Partícula de Ti de 1 µm o más pequeño en el diámetro de partículas (%)	Partícula de Ti de 2 µm o más pequeño en el diámetro de partículas (%)		Tono de color	Transparencia	Resistencia a los agentes atmosféricos
Ejemplo 1 Comparativo	1	ninguno	0	ninguno	ninguno	0	A	A	C
Ejemplo 2 Comparativo	1	2,0	200	43	70	2	B	C	AA
Ejemplo 3 Comparativo	2	20	100	3	6	0,83	B	B	A
Ejemplo 4 Comparativo	3	ninguno	0	ninguno	ninguno	0	AA	A	C
Ejemplo 5 Comparativo	5	ninguno	0	ninguno	ninguno	0	A	B	C
Ejemplo 6 Comparativo	3	40	100	0,5	1	250	B	B	A
Ejemplo 7 Comparativo	6	0,01	25	100	100	5	A	A	B
Ejemplo 8 Comparativo	7	200	25	0	0	5	B	A	A

*: "El diámetro promedio de partículas del óxido de titanio", "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", y "el óxido de titanio (partícula de Ti) que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño" del Ejemplo 3 y 6 Comparativo se sustituyen por la lectura de "el diámetro promedio de partículas del conjunto del óxido de titanio y del titanato de litio", "el óxido de titanio y el titanato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 1,0 µm o más pequeño", y "el óxido de titanio y el titanato de litio que tienen un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño", respectivamente.

Aplicabilidad industrial

La composición que contiene un óxido de titanio según la presente invención tiene aplicabilidad industrial en aplicaciones que requieran la resistencia a agentes atmosféricos.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene un óxido de titanio, que comprende: un polímero diénico conjugado y el óxido de titanio,
5 en la que un contenido del óxido de titanio es 0,10 a 75 ppm en masa en términos de átomo de titanio;
un diámetro promedio de partículas del óxido de titanio es 1,0 a 100 µm; y
10 en la que un contenido del óxido de titanio, que tiene un diámetro de partículas de 0,010 µm o más grande y 2,0 µm o más pequeño, es 20% en masa o menor, basado en 100% en masa de la cantidad total del óxido de titanio.
2. Composición que contiene el óxido de titanio según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de litio.
15
3. Composición que contiene el óxido de titanio según la reivindicación 2, en la que una relación (Ti/Li) de un contenido del óxido de titanio en términos de átomo de titanio a un contenido del compuesto de litio en términos de átomo de litio es 0,0010 a 1,3.
- 20 4. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido del óxido de titanio es 0,10 a 50 ppm en masa en términos de átomo de titanio.
5. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido del óxido de titanio es 0,10 a 30 ppm en masa en términos de átomo de titanio.
25
6. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el óxido de titanio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de titanio hidratado, hidróxido de titanio, y titanato de litio.
- 30 7. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polímero diénico conjugado comprende un polímero diénico conjugado hidrogenado.
8. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero diénico conjugado comprende una unidad de monómero vinilaromático.
35
9. Composición que contiene el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el óxido de titanio comprende un producto de reacción de un compuesto de titanio usado como catalizador de hidrogenación para el polímero diénico conjugado.
- 40 10. Composición que contiene el óxido de titanio según la reivindicación 9, en la que el compuesto de titanio comprende un compuesto de titanoceno.
11. Composición que comprende el óxido de titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además un aditivo seleccionado de elastómeros, resinas, plastificantes, cargas inorgánicas, y mezclas de los mismos.
45
12. Artículo moldeado que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 11.