

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 980**

51 Int. Cl.:

C08C 19/22 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2015 PCT/JP2015/065787**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015 E 15802610 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3150638**

54 Título: **Polímero de dieno conjugado, procedimiento para producir el mismo, y composición que incluye el mismo**

30 Prioridad:

02.06.2014 JP 2014114329

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

22.04.2019

73 Titular/es:

JAPAN ELASTOMER CO., LTD. (50.0%)
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP y
ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (50.0%)

72 Inventor/es:

YAMASAKI, HIDEKI y
AKAGI, SHOUZOU

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 709 980 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

Polímero de dieno conjugado, procedimiento para producir el mismo, y composición que incluye el mismo.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un polímero a base de dieno conjugado, a un procedimiento para producir el polímero, y similar.

10 Técnica anterior

Hasta el momento se ha utilizado un polímero a base de dieno conjugado, o un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado, como un modificador que mejora la resistencia al impacto, las propiedades de baja temperatura, la procesabilidad, y similar, de una resina termoplástica, debido a que es excelente en las propiedades de resiliencia con rebote y de baja temperatura, y hasta el momento se ha usado ampliamente una composición que incluye tal polímero en los campos de componentes eléctricos/electrónicos, componentes de automóviles, diversos componentes industriales, productos básicos diarios, y similares. Sin embargo, las sustancias poliméricas diferentes entre sí en estructura no son generalmente buenas en compatibilidad y son insuficientes en afinidad, y por lo tanto algunas veces se dispersan pobremente entre sí, dando como resultado el deterioro en las propiedades mecánicas de una composición, y un mal aspecto.

Hasta el momento se ha propuesto un procedimiento para proporcionar una composición que presenta excelentes características mediante una mejora en la afinidad de las sustancias poliméricas diferentes entre sí en estructura. Por ejemplo, se da a conocer un procedimiento en el que una reacción polimérica de dos sustancias poliméricas esencialmente incompatibles produce un copolímero de injerto, y el copolímero se interpone para incrementar la resistencia de la adhesión en la interfaz entre diferentes sustancias poliméricas, permitiendo de ese modo que se exhiban excelentes características en el uso práctico. Específicamente, se describe lo siguiente: un grupo funcional terminal de un polímero a base de dieno conjugado, o un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado, y un grupo polar de una resina termoplástica reaccionan entre sí para formar un copolímero de injerto, proporcionando de ese modo una composición que presenta excelentes propiedades mecánicas y adhesividad (bibliografías 1, 2 y 3 de patente).

En particular, un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado que presenta un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo del mismo es excelente no solo en la resiliencia con rebote, en las propiedades a baja temperatura y en la compatibilidad, sino también en la resistencia al calor y resistencia al clima, y por lo tanto se usa ampliamente como un modificador de una resina termoplástica y un polímero de caucho, en particular una sustancia polimérica tal como una resina manipulada mediante ingeniería que presenta una elevada resistencia a la deformación por calor.

Una composición que incluye tal polímero a base de dieno conjugado hidrogenado que presenta un extremo modificado se compone con, además de diversos estabilizantes y agentes reforzantes, un pigmento, un tinte, un colorante, o similar, para ser coloreada de ese modo, y después se somete a una etapa de moldeo por extrusión, moldeo por inyección, o similar, para conformarla de ese modo en un producto moldeado final.

45 Listado de documentos de la técnica anterior

Bibliografía de patente

50 Bibliografía 1 de patente: patente japonesa abierta al público n° 63-99257
Bibliografía 2 de patente: patente japonesa abierta al público n° 2003-201312
Bibliografía 3 de patente: patente japonesa abierta al público n° 2004-99662

Sumario de la invención**55 Problemas técnicos que va a resolver la invención**

Sin embargo, tal polímero a base de dieno conjugado tiene, por sí mismo, los problemas de amarilleamiento y olor fuerte.

60 Por lo tanto, es difícil usar una composición de tal polímero a base de dieno conjugado y una sustancia polimérica, tal como una resina termoplástica, para proporcionar de forma estable un producto moldeado coloreado que tenga excelentes propiedades mecánicas y propiedades de aspecto (transparencia, o elevada blancura), tal como tono de color, y que también sea excelente en el balance de propiedades físicas entre tales propiedades, y todavía hay espacio para la mejora.

65

Solución al problema

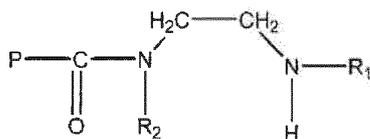
En el contexto de la presente invención se han realizado exhaustivos estudios a partir del problema anterior, y como resultado, se ha descubierto que 40% o más del extremo de un polímero a base de dieno conjugado presenta una estructura específica para proporcionar de ese modo un polímero a base de dieno conjugado que presenta un excelente tono de color. En el contexto de la presente invención se ha descubierto además que una composición del polímero a base de dieno conjugado y una sustancia polimérica tal como una resina termoplástica es excelente en propiedades mecánicas (tal como resistencia al impacto) y propiedades de aspecto tal como el tono de color, y también es excelente en el balance de propiedades físicas entre tales propiedades.

En el contexto de la presente invención se ha descubierto asimismo que un procedimiento que incluye una etapa de polimerizar un monómero que contiene por lo menos un monómero de dieno conjugado, mediante la utilización de un compuesto de organolitio como iniciador, y una etapa de añadir un derivado de urea que presenta una estructura específica, de manera que la relación de litio del iniciador de la polimerización y el derivado de urea esté comprendida dentro de un intervalo específico, proporciona un polímero a base de dieno conjugado que presenta un grupo amino de una estructura específica en su extremo principal y que es excelente en propiedades mecánicas y propiedades de aspecto, conduciendo a la terminación de la presente invención.

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

1. Un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado o parcialmente hidrogenado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, en el que 40% o más de un extremo del mismo es un extremo que presenta un grupo amino y un grupo amida, y un valor b* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos,

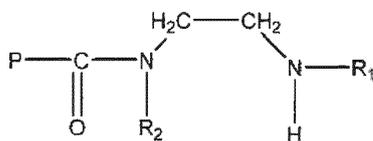
en el que el extremo que presenta el grupo amino y el grupo amida comprende un extremo que presenta una estructura representada por la siguiente fórmula (I):



(I)

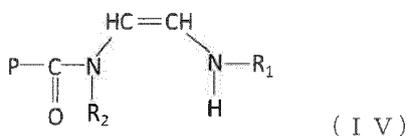
en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

2. El polímero a base de dieno conjugado según el 1 anterior, en el que el extremo que presenta el grupo amino y el grupo amida comprende un extremo que presenta una estructura representada por la siguiente fórmula (I), y un extremo que presenta una estructura representada por la siguiente fórmula (IV), y el valor b* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de la diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos:



(I)

en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono; y



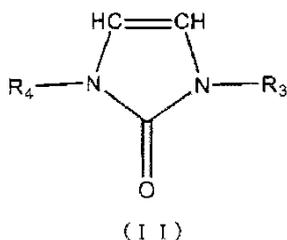
en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

5 3. El polímero a base de dieno conjugado según cualquiera de los 1 o 2 anteriores, en el que el valor b* es 9 o menos.

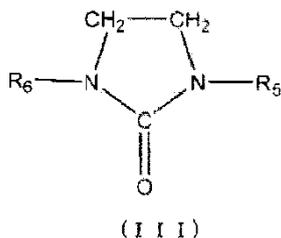
10 4. Un procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado o parcialmente hidrogenado según uno cualquiera de los 1 a 3 anteriores, que comprende:

una etapa de polimerizar un monómero que incluye por lo menos un monómero de dieno conjugado mediante uso de un compuesto de organolitio como iniciador, y

15 una etapa de añadir un compuesto (II) representado por la siguiente fórmula (II), y un compuesto (III) representado por la siguiente fórmula (III):



20 en la que R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono; y



25 en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono;

30 en el que, cuando la relación en peso (%) del compuesto (II) al total del compuesto (II) y el compuesto (III) se define como (A) como se muestra por la fórmula 1, y una relación molar del compuesto (II) y el compuesto (III) a litio del iniciador de la polimerización se define como (B) como se muestra en la fórmula 2, las cantidades del iniciador de la polimerización, del compuesto (II) y/o del compuesto (III) a añadir se regulan de manera que (A) x (B) es 0.5 o menos, como se muestra mediante la fórmula 3:

Fórmula 1: (A) = (Compuesto (II)/Compuesto (II) + Compuesto (III)) x 100

Fórmula 2: (B) = ([Compuesto (II)] + [Compuesto (III)])/[Li]

35 Fórmula 3: (A) x (B) ≤ 0.5,

y una etapa de llevar a cabo la hidrogenación.

40 5. Una composición de polímero, que comprende:

(a) 1 a 99 partes en peso del polímero a base de dieno conjugado según cualquiera de los 1 a 3 anteriores, o un polímero a base de dieno conjugado obtenido mediante el procedimiento según el 4 anterior, y

45 (b) 99 a 1 partes en peso de un polímero termoplástico y/o un polímero de caucho.

Efectos ventajosos de la invención

50 El polímero a base de dieno conjugado de la presente invención tiene un excelente tono de color y tiene poco olor, y además, el polímero a base de dieno conjugado se puede mezclar con otra sustancia polimérica, tal como una resina termoplástica y un polímero de caucho, para proporcionar de ese modo una composición que

presenta excelentes propiedades mecánicas, tal como resistencia al impacto, y propiedades de aspecto, tal como tono de color, y que es excelente también en el balance de propiedades físicas entre tales propiedades.

Breve descripción de los dibujos

5 [Figura 1] La figura 1 representa un ejemplo de los resultados de la medida mediante cromatografía de gases llevada a cabo para la determinación de la relación en peso (% en peso) de compuesto (II) a un total de compuesto (II) y compuesto (III).

10 Descripción de las formas de realización

En la presente memoria en adelante, se describe una forma de realización para poner en práctica la presente invención (en la presente memoria en adelante, denominada "presente forma de realización"), pero la presente invención no está limitada a la siguiente forma de realización, y se puede modificar de diversas formas dentro de su alcance, y se puede poner en práctica.

(Polímero a base de dieno conjugado)

20 Un polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización incluye por lo menos un monómero de dieno conjugado. Como el monómero de dieno conjugado, se pueden usar 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-heptadieno, y similares.

En la presente memoria, el polímero a base de dieno conjugado puede ser un polímero que incluye solamente un monómero de dieno conjugado, o puede ser un copolímero al azar o un copolímero de bloques de un monómero de dieno conjugado y un compuesto vinilaromático. Como el compuesto vinilaromático, se pueden usar, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, 2-vinilnaftaleno, divinilbenceno, y similares. El contenido del compuesto vinilaromático en el copolímero es 90% en peso o menos, preferentemente 60% en peso o menos, particularmente de forma preferible 40% en peso o menos, en términos del efecto de mejora de la resiliencia con rebote.

30 Los ejemplos del procedimiento para producir el copolímero de bloques incluyen procedimientos descritos en la publicación de patente japonesa nº 36-19286, publicación de patente japonesa nº 43-17979, publicación de patente japonesa nº 46-32415, publicación de patente japonesa nº 49-36957, publicación de patente japonesa nº 48-2423, publicación de patente japonesa nº 48-4106, publicación de patente japonesa nº 51-49567 y patente japonesa abierta al público nº 59-166518. Los ejemplos de la estructura del copolímero de bloques incluyen las representadas por las fórmulas generales (A-B)_n, (A-B)_n-A y B-(A-B)_n (en las fórmulas generales, A representa un bloque polimérico que incluye principalmente un compuesto vinilaromático, B representa un bloque polimérico que incluye principalmente un dieno conjugado, la interfaz entre el bloque A y el bloque B no se distingue necesariamente de forma clara, y n representa un número entero de 1 o más, preferentemente un número entero de 1 a 5).

45 El bloque polimérico A que incluye principalmente un compuesto vinilaromático representa un bloque copolimérico de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, que contiene 50% en peso o más, preferentemente 70% en peso o más, del compuesto vinilaromático, y/o un bloque homopolimérico de hidrocarburo vinilaromático. El bloque polimérico B que incluye principalmente un dieno conjugado representa un bloque copolimérico de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático, que contiene 50% en peso o más, preferentemente 60% en peso o más, del dieno conjugado, y/o un bloque homopolimérico de dieno conjugado. El compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico puede estar distribuido de forma uniforme, o de manera gradual. En la porción del bloque copolimérico, puede coexistir una pluralidad de porciones en las que el compuesto vinilaromático está distribuido uniformemente, y/o una pluralidad de porciones en las que el compuesto vinilaromático está distribuido de manera gradual. Además, en la porción del bloque copolimérico, puede coexistir una pluralidad de porciones que tienen cada una un contenido diferente del compuesto vinilaromático. El copolímero de bloques para uso en la presente invención puede ser cualquier mezcla de los copolímeros de bloques representados por las fórmulas generales anteriores.

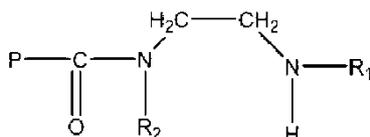
55 En la presente forma de realización, cuando se obtiene un polímero de caucho que es bueno en flexibilidad, o una composición de polímero de resina que es excelente en un balance entre la resistencia al impacto y la rigidez, se recomienda que la proporción de un bloque polimérico de compuesto vinilaromático incorporado en el copolímero de bloques (denominada como la tasa del bloque del compuesto vinilaromático), se ajuste a 50% en peso o más, preferentemente 70 a 97% en peso. La tasa del bloque del compuesto vinilaromático incorporado en el copolímero de bloques se mide mediante un procedimiento en el que el copolímero de bloques se somete a descomposición oxidativa mediante peróxido de terc-butilo, con tetraóxido de osmio como catalizador (método descrito en I. M. KOLTHOFF, *et al.*, J. Polym. Sci. 1,429 (1946)).

65 La microestructura (relación de cis, trans y vinilo) del polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización se puede cambiar arbitrariamente dependiendo del compuesto polar a usar, como se describe a

continuación. Se recomienda que cuando se usa 1,3-butadieno como el dieno conjugado, la cantidad de un enlace 1,2-vinílico sea 10 a 80% en peso, preferentemente 25 a 75% en peso; y cuando se use isopreno o se usen 1,3-butadieno e isopreno como el dieno conjugado, la cantidad total de un enlace 1,2-vinílico y un enlace 3,4-vinílico sea 3 a 80% en peso, preferentemente 5 a 70% en peso.

En el polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización, 40% o más de su extremo tiene un grupo amino y un grupo amida. Un polímero a base de dieno conjugado en el que 40% o más del extremo tiene un grupo amino y un grupo amida se produce preferentemente mediante reacción de derivados de urea (compuesto (II) y compuesto (III)) que tienen una estructura específica, descritos a continuación.

En la presente invención, el polímero a base de dieno conjugado incluye preferentemente un extremo que presenta una estructura representada por la siguiente fórmula (I) como el extremo que presenta un grupo amino y un grupo amida, y 40% o más del extremo del polímero a base de dieno conjugado puede tener una estructura representada por la siguiente fórmula (I).



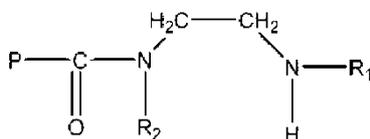
(I)

en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que contiene por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

En el polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización, preferentemente 50% o más, más preferentemente 60% o más de su extremo tiene la estructura representada por la fórmula (I). En la fórmula (I), R₁ y R₂ preferentemente representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 8 átomos de carbono. El grupo hidrocarbonado puede tener un enlace insaturado y/o una estructura ramificada, y no está particularmente limitado. Sus ejemplos incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo y un grupo arilo, y entre ellos, es preferible un grupo alquilo, y es más preferible un grupo alquilo que presenta 1 a 8 átomos de carbono.

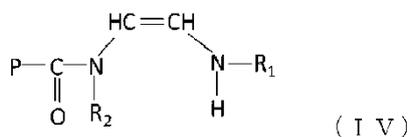
El polímero a base de dieno conjugado tiene tal estructura, y por lo tanto está mejorado en la compatibilidad con otra sustancia polimérica (por ejemplo, una resina termoplástica que presenta un grupo polar), en la resistencia al impacto, y similar. La estructura terminal del polímero a base de dieno conjugado se puede analizar mediante un procedimiento por GPC, descrito a continuación.

En un aspecto de la presente forma de realización, resulta preferido que el polímero a base de dieno conjugado incluya un extremo que tenga una estructura representada por la siguiente fórmula (I), y un extremo que tenga una estructura representada por la siguiente fórmula (IV), como el extremo que presenta un grupo amino y un grupo amida en todos los extremos, y es más preferible que el total del extremo que presenta la estructura representada por la fórmula (I) y del extremo que presenta la estructura representada por la fórmula (IV) sea 40% o más del extremo del polímero a base de dieno conjugado.



(I)

en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que contiene por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.



en la que P representa un polímero a base de dieno conjugado que contiene por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

5 En un aspecto de la presente forma de realización, el total del extremo que presenta la estructura representada por la fórmula (I) y del extremo que presenta la estructura representada por la fórmula (IV) en todos los extremos es más preferentemente 50% o más, todavía más preferentemente 60% o más, en el polímero a base de dieno conjugado. En la fórmula (I) y la fórmula (IV), R₁ y R₂ preferentemente representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 8 átomos de carbono.

10 El polímero a base de dieno conjugado presenta tal estructura, y por lo tanto está mejorado en la compatibilidad con otra sustancia polimérica (por ejemplo, una resina termoplástica que presenta un grupo polar), en la resistencia al impacto, y similar. La estructura del extremo del polímero a base de dieno conjugado se puede analizar mediante un procedimiento por GPC, descrito a continuación.

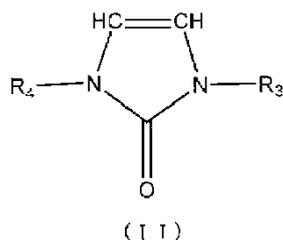
15 En el polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización, el valor b* indicador (también designado simplemente como "valor b*") de amarilleamiento es 15 o menos. Un valor b* indicador de más de 15 no es preferible debido a la alteración de la transparencia de una composición con otra sustancia polimérica tal como una resina termoplástica que presenta un grupo polar, y también a que hace imposible proporcionar un producto moldeado coloreado con blancura elevada. El valor b* es preferentemente 9 o menos, más preferentemente 8 o menos, aún preferentemente 6 o menos. El valor b* es también preferentemente 0.5 o más, más preferentemente 0.8 o más.

25 El valor b* se puede controlar reduciendo el contenido de un polímero a base de dieno conjugado modificado representado por la fórmula (IV) descrita anteriormente. El contenido del polímero a base de dieno conjugado modificado representado por la fórmula (IV) se puede controlar ajustando la cantidad de compuesto (II) a añadir en la etapa de adición del compuesto (II) y del compuesto (III) descrita a continuación.

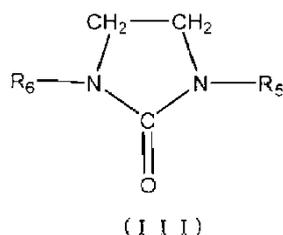
30 El valor b* indicador de amarilleamiento se mide con un medidor de la diferencia de color colorimétrico, y específicamente, se puede medir mediante uso de una muestra de polímero a base de dieno conjugado que presenta un grosor de 3 mm con un medidor de la diferencia de color de tipo SIEMPRE-7 (tipo de difusión de 45°) fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.

35 (Método para producir polímero a base de dieno conjugado)

El polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización descrito anteriormente se puede producir mediante el siguiente procedimiento de producción. Esto es, el procedimiento incluye una etapa de polimerizar un monómero que contiene por lo menos un monómero de dieno conjugado mediante uso de un compuesto de organolitio como iniciador, y una etapa de añadir un compuesto (II) representado por la siguiente fórmula (II) y un compuesto (III) representado por la siguiente fórmula (III):



45 en la que R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono;



50 en la que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono;

en el que, cuando la relación en peso (%) del compuesto (II) al total del compuesto (II) y el compuesto (III) se define como (A) como se muestra mediante la fórmula 1, y cuando la relación molar del compuesto (II) y del compuesto (III) a litio del iniciador de la polimerización se define como (B) como se muestra mediante la fórmula 2, las cantidades del iniciador de la polimerización, del compuesto (II) y/o del compuesto (III) a añadir se regulan preferentemente de manera que (A) x (B) es 0.5 o menos, como se muestra mediante la fórmula 3:

Fórmula 1: $(A) = (\text{Compuesto (II)}/\text{Compuesto (II)} + \text{Compuesto (III)}) \times 100$

Fórmula 2: $(B) = ([\text{Compuesto (II)}] + [\text{Compuesto (III)}])/[\text{Li}]$

Fórmula 3: $(A) \times (B) \leq 0.5$

Se puede permitir que el extremo de litio de un polímero a base de dieno conjugado obtenido mediante uso de un compuesto de organolitio como iniciador de la polimerización reaccione con el compuesto (II) y el compuesto (III) en una condición en la que se satisfaga la fórmula 3, y se pueda añadir un dador de protones, tal como alcohol o agua, tras terminar la reacción, para proporcionar un polímero a base de dieno conjugado en el que 40% o más de su extremo tiene una estructura que presenta un grupo amino y un grupo amida, y el valor b^* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de la diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos. El compuesto (II) y el compuesto (III) se pueden usar para permitir de ese modo que el extremo del polímero a base de dieno conjugado tenga una estructura representada por la fórmula (I) o una estructura representada por la fórmula (IV).

Después de añadir el dador de protones, tal como un alcohol o agua, para terminar la reacción, también se puede llevar a cabo una reacción de hidrogenación, descrita a continuación, para proporcionar de ese modo un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado.

R_3 y R_4 , en la fórmula (II), y R_5 y R_6 , en la fórmula (III), representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono, que puede tener un enlace insaturado y/o una estructura ramificada, y es preferentemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 8 átomos de carbono. El grupo hidrocarbonado no está particularmente limitado; sus ejemplos incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, y un grupo arilo; es preferible un grupo alquilo; y es más preferible un grupo alquilo que presenta 1 a 8 átomos de carbono.

En la presente forma de realización, como disolvente para uso en la producción del polímero a base de dieno conjugado, se puede usar un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo un hidrocarburo alifático tal como butano, pentano, hexano, isopentano, heptano, octano o isooctano, un hidrocarburo alicíclico, tal como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano, o un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, etilbenceno o xileno. Tales disolventes se pueden usar de manera individual, o como una mezcla de dos o más.

Además, el compuesto de organolitio para uso en la producción del polímero a base de dieno conjugado es un compuesto en el que uno o más átomos de litio están unidos en la molécula, y sus ejemplos incluyen etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, hexametil-litio, butadienildilitio e isoprenildilitio. Se pueden utilizar de manera individual, o en combinación de dos o más. El compuesto de organolitio se puede añadir también en una o más porciones durante la polimerización en la producción del polímero a base de dieno conjugado.

En la presente forma de realización, se puede usar un compuesto polar y un agente de aleatorización, con el fin de ajustar la velocidad de polimerización en la producción del polímero a base de dieno conjugado, modificar una microestructura de una porción de dieno conjugado sujeta a polimerización, ajustar la relación de reactividad de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático, y similar. Los ejemplos del compuesto polar y del agente de aleatorización incluyen éteres, aminas, tioéteres, fosforamida, sales de potasio o sales de sodio de ácidos alquilbencenosulfónicos, y alcóxidos de potasio o de sodio. Los éteres preferibles son éter dimetilico, éter dietílico, éter difenílico, tetrahydrofurano, éter dimetilico de dietilenglicol, y éter dibutílico de dietilenglicol. Como tales aminas, también se pueden usar amina terciaria, trimetilamina, trietilamina, tetrametilendiamina, otra amina terciaria cíclica, y similares. La fosfina y la fosforamida incluyen trifenilfosfina y hexametilfosforamida.

En la presente forma de realización, la temperatura de polimerización en la producción del polímero a base de dieno conjugado es -10 a 150°C , preferentemente 30 a 120°C . El tiempo que dura la polimerización, pero que varía dependiendo de la condición, está dentro de las 48 horas, preferentemente 0.5 a 10 horas. Además, la atmósfera en el sistema de polimerización es preferentemente una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno gaseoso. La presión de la polimerización puede estar dentro de un intervalo de presiones suficiente para mantener el monómero y el disolvente en una fase líquida dentro del intervalo de temperaturas de polimerización anterior, y no está particularmente limitada. Además, resulta preferido que no se incorporen en el sistema de polimerización impurezas que causan que se inactive un catalizador y un polímero viviente, tal como agua, oxígeno, y dióxido de carbono gaseoso.

Los ejemplos del compuesto (II) para su utilización en la presente forma de realización incluyen 1,3-dietil-2-

imidazolinona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 1,3-dipropil-2-imidazolinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolinona, 1-metil-3-propil-2-imidazolinona, 1-metil-3-butil-2-imidazolinona y 1,3-dihidro-1,3-dimetil-2H-imidazol-2-ona. Los ejemplos del compuesto (III) incluyen 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dipropil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-propil-2-imidazolidinona y 1-metil-3-butil-2-imidazolidinona.

La relación (A) del compuesto (II) al total del compuesto (II) y del compuesto (III) es preferentemente 0.6% en peso o menos, más preferentemente 0.3% en peso o menos, aún preferentemente 0.15% en peso o menos.

La cantidad total del compuesto (II) y del compuesto (III) que se debe añadir es preferentemente 0.4 a 2.0 moles, basado en 1 mol de litio a usar. Es decir, el (B) representado por la fórmula 2 satisface preferentemente $0.4 \leq (B) \leq 2.0$. El (B) está dentro del intervalo para proporcionar de ese modo una estructura en la que 40% o más del extremo del polímero a base de dieno conjugado resultante tiene un grupo amino y un grupo amida, y suprime la coloración.

La adición del compuesto (II) y del compuesto (III) se puede llevar a cabo en cualquier momento tras iniciar la polimerización del monómero que constituye el polímero a base de dieno conjugado. Cuando se lleva a cabo la hidrogenación del polímero a base de dieno conjugado, tal adición se lleva a cabo preferentemente después de que transcurre la reacción de polimerización del monómero y antes de que se lleve a cabo la hidrogenación.

El procedimiento de producción de la presente forma de realización incluye la etapa de llevar a cabo la hidrogenación, para proporcionar el polímero a base de dieno conjugado hidrogenado. El catalizador de hidrogenación para la utilización en la hidrogenación del polímero a base de dieno conjugado no está particularmente limitado, y se usa (1) un catalizador de hidrógeno heterogéneo soportado, en el que un metal, tal como Ni, Pt, Pd o Ru, es soportado sobre carbono, sílice, alúmina, tierra de diatomeas, o similar, (2) un catalizador de hidrogenación denominado de tipo Ziegler, en el que se usa una sal de metal de transición, tal como una sal de ácido orgánico o una sal de acetilacetona de Ni, Co, Fe, Cr o similar, y un agente reductor, tal como un organoaluminio, o (3) un catalizador de hidrogenación homogéneo, por ejemplo el denominado complejo organometálico, tal como un compuesto organometálico de Ti, Ru, Rh, Zr, o similar, siendo estos catalizadores conocidos convencionalmente. Como catalizador de hidrogenación específico, se puede usar cualquier catalizador de hidrogenación descrito en la publicación de patente japonesa nº 42-8704, publicación de patente japonesa nº 43-6636, publicación de patente japonesa nº 63-4841, publicación de patente japonesa nº 1-37970, publicación de patente japonesa nº 1-53851, y publicación de patente japonesa nº 2-9041. Un catalizador de hidrogenación preferido incluye una mezcla con un compuesto titanocénico y/o un compuesto organometálico reducible.

Como el compuesto titanocénico, se puede usar cualquier compuesto descrito en la patente japonesa abierta al público nº 8-109219. Sus ejemplos específicos incluyen un compuesto que presenta por lo menos uno o más ligandos que tienen una cadena principal ciclopentadienilica, una cadena principal indenilica o una cadena principal fluorenilica (sustituidas), tal como dicloruro de bispentadienil titanio y tricloruro de monopentametilciclopentadienil titanio. El compuesto organometálico reducible incluye un compuesto orgánico de metal alcalino tal como un organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, o un compuesto de organocinc.

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo preferentemente en el intervalo de temperatura de 0 a 200°C, más preferentemente de 30 a 150°C. Se recomienda que la presión de hidrógeno para uso en la reacción de hidrogenación sea preferentemente 0.1 a 15 MPa, más preferentemente 0.2 a 10 MPa, aún preferentemente 0.3 a 5 MPa. También el tiempo de la reacción de hidrogenación es preferentemente 3 minutos a 10 horas, más preferentemente 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo mediante uso de, por ejemplo, un procedimiento por lotes, un procedimiento continuo, o una combinación de los mismos.

En la presente forma de realización, se lleva a cabo la hidrogenación, y la tasa de hidrogenación total en el polímero a base de dieno conjugado hidrogenado se puede seleccionar arbitrariamente según el fin, y no está particularmente limitada. El doble enlace insaturado basado en el compuesto de dieno conjugado en el polímero a base de dieno conjugado se puede someter preferentemente a hidrogenación en una cantidad de 70% o más, más preferentemente 80% o más, particularmente de forma preferible 95% o más del mismo, o solamente una parte del mismo se puede someter a hidrogenación. Cuando solamente una parte del mismo se somete a hidrogenación, se recomienda que la tasa de hidrogenación sea 10% o más y menos de 70%, 15% o más y menos de 65%, o 20% o más y menos de 60%, si se desea. La tasa de hidrogenación del polímero a base de dieno conjugado hidrogenado se mide mediante un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

En el polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización, es preferible un valor b^* de 9 o menos, debido a que la proporción de la estructura especificada presente en el extremo apenas cambia antes y después de la hidrogenación.

En la presente invención, el peso molecular medio ponderal del polímero a base de dieno conjugado es

preferentemente 30000 o más, en términos de la resistencia mecánica y resistencia al impacto de la composición de polímero, y es preferentemente 1000000 o menos, más preferentemente 40000 a 800000, aún preferentemente 50000 a 600000, en términos de procesabilidad, y compatibilidad con una sustancia polimérica tal como una resina termoplástica. El peso molecular medio ponderal del polímero a base de dieno conjugado se determina mediante la medida por GPC, mediante uso de la curva de calibración determinada a partir de la medida de un poliestireno patrón comercialmente disponible.

En la disolución del polímero a base de dieno conjugado obtenida como se describe anteriormente, si es necesario se puede eliminar un resto de catalizador, para separar el polímero de la disolución. Los ejemplos del procedimiento para separar el disolvente pueden incluir un procedimiento en el que se añade un disolvente polar que sirve como disolvente pobre para el polímero, tal como acetona o un alcohol, a la disolución tras la polimerización o hidrogenación, para precipitar y recuperar el polímero; un procedimiento en el que la disolución del polímero se carga en agua caliente con agitación, y el disolvente se elimina y se recupera mediante extracción con vapor; o un procedimiento en el que la disolución polimérica se calienta directamente para separar el disolvente por destilación. Al polímero a base de dieno conjugado recuperado se pueden añadir diversos estabilizantes, tal como un estabilizante a base de fenol, un estabilizante de fósforo, un estabilizante azufrado, y un estabilizante a base de amina.

Tal estabilizante se añade preferentemente en una cantidad de 0.02 a 0.5 partes en masa, más preferentemente 0.05 a 0.4 partes en masa, basado en 100 partes en masa del polímero a base de dieno conjugado.

El estabilizante es preferentemente un estabilizante a base de fenol impedido, y sus ejemplos incluyen 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritilo, bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,4-bis(octiltiometil)-o-cresol y 2,4-bis(2'-acetiloxietiltiometil)-3,6-di-metilfenol.

(Composición polimérica)

Una composición de polímero de la presente forma de realización incluye un componente (a) que es el polímero a base de dieno conjugado hidrogenado o parcialmente hidrogenado descrito anteriormente, en el que 40% o más de su extremo tiene una estructura que presenta un grupo amino y un grupo amida, y el valor b* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de la diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos, y un componente (b) que es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero de caucho. Con respecto a la composición, el componente (a) está incluido en el intervalo de 1 a 99 partes en peso, y el componente (b) está incluido en el intervalo de 99 a 1 partes en peso, preferentemente el componente (a) está incluido en el intervalo de 5 a 95 partes en peso, y el componente (b) está incluido en el intervalo de 95 a 5 partes en peso, y se puede seleccionar cualquier intervalo adecuado para diversos materiales de moldeo.

Cuando se mezclan el polímero a base de dieno conjugado de la presente forma de realización y una resina termoplástica, se obtiene una composición de polímero que es excelente en la resistencia al impacto y en la capacidad para ser fabricado, y en las propiedades de aspecto tales como el tono de color. La resina termoplástica incluye una resina de copolimerización de bloques de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinilaromático, un polímero de un compuesto vinilaromático, una resina de copolimerización de un compuesto vinilaromático y otro monómero vinílico tal como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, una resina a base de estireno modificado con caucho (HIPS), una resina de copolimerización de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), una resina de copolimerización de éster de ácido metacrílico-butadieno-estireno (MBS), un polímero a base de olefina, una resina a base de olefina cíclica, tal como una resina de etileno-norborneno, una resina a base de polibuteno, una resina a base de policloruro de vinilo, una resina a base de poliacetato de vinilo, polímeros de ácido acrílico, así como sus ésteres y amidas, una resina a base de poliacrilato, polímero o polímeros de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, una resina de nitrilo como un copolímero con otro monómero copolimerizable que contiene 50% en peso o más de tal monómero a base de acrilonitrilo, una resina a base de poliamida, una resina a base de poliéster, una resina a base de poliuretano termoplástica, una resina a base de policarbonato, polisulfona termoplástica, tal como polietersulfona y polialilsulfona, una resina a base de polioximetileno, una resina a base de polifeniléneter, una resina a base de polisulfuro de fenileno, una resina a base de poliacrilato, una resina a base de policetona, una fluororesina, una resina a base de poliuretano, una resina a base de poliiimida, y una resina a base de polibutadieno.

El polímero de caucho incluye elastómeros a base de olefinas, tal como un caucho de butadieno y su producto hidrogenado, un caucho de estireno-butadieno y su producto hidrogenado, un caucho de isopreno, un caucho de acrilonitrilo-butadieno y su producto hidrogenado, un caucho de cloropreno, un caucho de etileno-propileno, un caucho de etileno-propileno-dieno, un caucho de etileno-buteno-dieno, un caucho de etileno-buteno, un caucho de etileno-hexeno, y un caucho de etileno-octeno, un caucho de butilo, un caucho acrílico, un fluorocaucho, un caucho de silicona, un caucho de polietileno clorado, un caucho de epiclorohidrina, un caucho de copolimerización de nitrilo α,β -insaturado-éster de ácido acrílico-dieno conjugado, un caucho de uretano, un caucho de polisulfuro, elastómeros a base de estireno, tales como un copolímero de bloques de estireno-

butadieno y su producto hidrogenado, un caucho natural, elastómeros termoplásticos a base de ésteres, tales como un copolímero de poliéter/éster y un copolímero de poliéster/éster, elastómeros termoplásticos a base de amidas, en los que se usa poliamida 6, 66, 11 o 12 como segmento duro, y se usa poliéter, poliéster o similar como segmento blando, elastómeros a base de poliéster-poliéter, elastómeros termoplásticos a base de uretano, que incluyen un segmento duro que presenta diisocianato y un glicol de cadena corta o similar, y un segmento blando que presenta diisocianato y un glicol de cadena larga o similar.

Además, tales resinas termoplásticas y polímeros de caucho se pueden usar, si es necesario, en combinación de dos o más. Tal combinación no está particularmente limitada, y se puede usar una combinación de componentes de resina termoplástica, una combinación de componentes de polímero de caucho, o una combinación de una resina termoplástica y un polímero de caucho. En la presente forma de realización, se observa que el polímero a base de dieno conjugado que corresponde al componente (a) no corresponde al componente (b).

También se puede componer cualquier aditivo en la composición de polímero de la presente invención, si es necesario. El tipo del aditivo no está particularmente limitado en tanto que tal aditivo se use generalmente para componer la resina termoplástica y el polímero de caucho. Los ejemplos de los aditivos incluyen carga inorgánica, tal como hidróxido metálico, carga inorgánica a base de sílice y óxido metálico, carga orgánica, un antioxidante, un absorbente de la radiación ultravioleta, un estabilizante de la luz, un lubricante, tal como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y etilenbisestearamida, un agente de liberación, parafina, un plastificante, un ignífugo, un agente antiestático, un material reforzante, tal como una fibra orgánica, una fibra de carbono y un triquito metálico, un pigmento, y un colorante.

En el procedimiento para producir una composición de polímero de la presente invención, se puede utilizar cualquier procedimiento conocido sin ninguna limitación particular. Por ejemplo, se usa un procedimiento de amasado en estado fundido, en el que se usa una mezcladora normal, tal como una mezcladora Banbury, una extrusora de tornillo axial corto, una extrusora de tornillo biaxial, una coamasadora, o una extrusora de tornillo multiaxial, o un procedimiento en el que los componentes respectivos se disuelven o dispersan y se mezclan, y se elimina un disolvente mediante calentamiento. Es preferible un procedimiento de amasado en estado fundido mediante una extrusora, en términos de productividad y buena capacidad de amasado. La forma de la composición de polímero resultante no está particularmente limitada, y puede incluir formas de pelete, lámina, hebra, y viruta. Tras el amasado en estado fundido, también se puede obtener directamente un artículo moldeado.

La composición de polímero de la presente invención, como tal, o una composición de la misma a la que se componen diversos aditivos, se puede procesar hasta un artículo moldeado útil en uso práctico mediante un procedimiento conocido convencionalmente, tal como moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por inyección de dos colores, moldeo de tipo sándwich, moldeo hueco, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo rotacional, moldeo por colada de polvo, moldeo por espuma, moldeo por laminación, moldeo por calandrado, o moldeo por soplado. Además, si es necesario, se puede aplicar un procesamiento tal como espumación, pulverización, estirado, adhesión, impresión, revestimiento, o laminado. Tal procedimiento de moldeo puede permitir que el artículo moldeado resultante sirva como una amplia variedad de artículos moldeados, tales como una lámina, una película, artículos moldeados por inyección que tienen diversas formas, un artículo moldeado hueco, un artículo moldeado por vacío, un artículo moldeado por extrusión, un artículo moldeado en espuma, artículos moldeados tejidos y fibrosos no tejidos, y cuero sintético. Tales artículos moldeados se pueden utilizar para materiales de envasado de alimentos, materiales de equipo médico, electrodomésticos y sus componentes, dispositivos electrónicos y sus componentes, componentes de automóviles, componentes industriales, aparatos domésticos, materiales para juguetes y similares, materiales para calzado, materiales para adhesivos viscosos/adhesivos, modificadores del asfalto, y similares.

Ejemplos

1. Relación en peso (% en peso) de compuesto (II)

La relación en peso (% en peso) del compuesto (II) al total del compuesto (II) y el compuesto (III) se determinó por medida según las siguientes condiciones de medida de cromatografía de gases (en la Figura 1 se ilustra un ejemplo del resultado de la medida), y el cálculo a partir de la relación del área del pico.

A continuación se muestran las condiciones de medida de la cromatografía de gases.

Aparato: cromatograma de gases (GC-2014, detector: FID) fabricado por Shimadzu Corporation
 Columna: columna capilar, fabricada por J&W Technology Limited
 (DB-WAX 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
 Relación de división: 1/20
 Cantidad inyectada: 2 μl
 Velocidad lineal: 25 cm/s
 Condición de elevación de la temperatura: 200°C (mantenido durante 10 minutos)

Temperatura de entrada: 200°C
 Temperatura del detector: 200°C

2. Características del polímero a base de dieno conjugado antes de la hidrogenación

(1) Contenido de estireno unido

El contenido (% en peso) de estireno unido se midió mediante absorción de un grupo fenilo del estireno a UV 254 nm con un copolímero de bloques de estireno/butadieno antes de la hidrogenación como probeta, y una disolución de cloroformo como muestra (V-550, fabricado por JASCO Corporation).

(2) Cantidad de vinilo de la porción de butadieno

La cantidad de vinilo de una porción de butadieno se determinó usando como muestra una disolución de disulfuro de carbono, usando una celda de disolución para medir un espectro de infrarrojos en el intervalo de 600 a 1000 cm^{-1} , y usando una absorbancia predeterminada para determinar la microestructura de cada porción de butadieno de un copolímero de bloques de estireno-butadieno según la ecuación de cálculo del procedimiento de Hampton, y la de polibutadieno según la ecuación de cálculo del procedimiento de Morello. Como analizador espectral de IR, se usó "Spectrum 100 fabricado por PerkinElmer Co., Ltd."

(3) Peso molecular pico

El peso molecular pico se determinó midiendo el cromatograma mediante GPC (2695, fabricado por WATERS) con una columna de gel a base de poliestireno (columna: PLgel MiniMix-C x tres columnas, temperatura del horno de la columna: 35°C: 865-CO, fabricada por JASCO Corporation, caudal de THF: 0.35 ml, concentración de la muestra: 0.1% en peso, cantidad inyectada: 50 μl , detector de RI: 2414, fabricado por WATERS) mediante uso, como probeta, de un copolímero antes de la adición de un compuesto cíclico que contiene nitrógeno. Además, el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico se determinaron a partir del cromatograma mediante GPC resultante mediante el uso de la curva de calibración creada con un poliestireno monodisperso patrón comercialmente disponible que presenta un peso molecular conocido, para proporcionar el valor de la distribución de pesos moleculares.

(4) Velocidad de acoplamiento

La velocidad de acoplamiento se determinó midiendo el cromatograma mediante GPC (2695, fabricado por WATERS) con una columna de gel a base de poliestireno (columna: PLgel MiniMix-C x tres columnas, temperatura del horno de la columna: 35°C: 865-CO, fabricada por JASCO Corporation, caudal de THF: 0.35 ml, concentración de la muestra: 0.1% en peso, cantidad inyectada: 50 μl , detector de RI: 2414, fabricado por WATERS) mediante uso de, como probeta, polibutadieno antes de la adición de un compuesto cíclico que contiene nitrógeno. La velocidad de acoplamiento se calculó a partir de la relación del área del pico (pico a un menor peso molecular) de uno no acoplado, y el área del pico (pico a un mayor peso molecular) de uno acoplado.

3. Características del polímero a base de dieno conjugado

(1) Cantidad de hidrógeno añadida a la porción de polibutadieno (tasa de hidrogenación: % en peso)

La cantidad se midió mediante uso de un aparato de resonancia magnética nuclear (DPX-400, fabricado por BRUKER Corporation).

(2) Tasa de grupo amino de estructura especificada en el extremo: % en peso

Se aplicó la propiedad, adsorción de un componente que presenta un grupo amino de una estructura especificada en un extremo de la misma a una columna de GPC con un gel a base de sílice como carga, se usó una disolución de muestra, que incluye una muestra de medida y un poliestireno patrón que presenta un peso molecular de 5000 (el poliestireno no se adsorbió a la columna), para medir tanto el cromatograma de GPC (2695, fabricado por WATERS) con una columna de gel a base de poliestireno (columna: PLgel MiniMix-C x tres columnas, temperatura del horno de la columna: 35°C: 865-CO, fabricada por JASCO Corporation, caudal de THF: 0.35 ml, detector de RI: 2414, fabricado por WATERS) y el cromatograma de GPC (2695, fabricado por WATERS), con una columna de gel a base de sílice (columna: ZorbaxPSM1000-S: una columna, PSM300-S: una columna y PSM60-S: una columna (tres columnas en total), temperatura del horno de la columna: 35°C: 865-CO, fabricadas por JASCO Corporation, caudal de THF: 0.7 ml/min., detector de RI: 2414, fabricado por Waters) mediante uso de un detector de RI, y se usó la diferencia entre tales cromatogramas para determinar la cantidad de absorción a la columna de sílice, determinando de ese modo la cantidad del total del extremo como el grupo amino representado por la fórmula (I) y del extremo como el grupo amino representado por la fórmula (IV). En la presente memoria en adelante, el grupo amino representado por la fórmula (I) y el grupo amino representado por

la fórmula (IV) también se pueden designar cada uno como “grupo amino de estructura especificada”.

Se disolvieron diez mg de la muestra junto con 5 mg de poliestireno patrón en 20 ml de THF, y se inyectaron 100 μ l del resultante para la medida. Con respecto a un procedimiento específico, la tasa se calculó a partir de las áreas (%) medidas en la columna de gel a base de poliestireno y en la columna de gel a base de sílice, según la siguiente fórmula.

$$\text{Tasa (\%)} \text{ de grupo amino de estructura especificada en el extremo} = \frac{(a/b)-(c/d)}{(a/b)} \times 100$$

10 a: Área (%) de todos los polímeros medida en el gel a base de poliestireno (PLgel)

b: Área (%) de PS (poliestireno) patrón interno de bajo peso molecular, medida en gel a base de poliestireno (PLgel)

15 c: Área (%) de todos los polímeros, medida en la columna a base de sílice (Zorbax)

d: Área (%) de PS patrón interno de bajo peso molecular, medida en la columna a base de sílice (Zorbax)

(3) Valor b* de polímero de dieno conjugado

20 El valor b* se midió mediante uso de un medidor de la diferencia de color de tipo SM-7 (tipo de difusión de 45°) fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.

4. Preparación de catalizador de hidrogenación

25 El catalizador de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación se preparó mediante el siguiente procedimiento.

(1) Catalizador I de hidrogenación

30 A una vasija de reacción purgada con nitrógeno se cargó 1 l de ciclohexano seco y purificado, se le añadieron 100 mmoles de diclorobis(η 5-2,4-ciclopentadien-1-il)titanio, y se le añadió una disolución n-hexánica, que incluye 200 mmoles de trimetilaluminio, con suficiente agitación, y se sometió a una reacción a temperatura ambiente durante alrededor de 3 días.

(2) Catalizador II de hidrogenación

40 A una vasija de reacción purgada con nitrógeno se cargaron 2 l de ciclohexano seco y purificado, se disolvieron en ella 40 mmoles de bis(η 5-ciclopentadienil)titanio di-(p-tolilo) y 150 g de 1,2-polibutadieno que presenta un peso molecular de alrededor de 1,000 (cantidad de enlace 1,2-vinílico: alrededor de 85%), se le añadió una disolución ciclohexánica que incluye 60 mmoles de n-butil-litio, y se sometió a una reacción a temperatura ambiente durante 5 minutos, y se le añadió inmediatamente n-butanol y se agitó, y se mantuvo a temperatura ambiente.

5. Evaluación sensorial del olor del polímero a base de dieno conjugado

50 A una botella de vidrio se cargaron 20 g de una composición de copolímero de bloques, la botella se tapó mediante una hoja metálica de aluminio o similar, se calentó mediante un secador calefactor a 160°C durante 30 minutos, y después se sacó del secador calefactor y se tapó con una tapa que presenta resistencia al calor, y se dejó reposar a temperatura ambiente (alrededor de 25°C) durante 30 minutos. El olor del polímero 8 descrito a continuación como sustancia de referencia se puntuó como un nivel de olor de 5. El nivel de olor relativo de un polímero, en comparación con la sustancia de referencia, se puntuó entre 1 (olor débil) y 10 (olor fuerte). La evaluación sensorial se llevó a cabo por 10 o más personas, y un nivel de olor promedio de 3.0 o menos se consideró un comportamiento excelente en el uso práctico, y un nivel de olor promedio de 4.8 o menos se consideró un comportamiento suficiente en el uso práctico.

6. Características de polifeniléneter que contiene grupo funcional (PPE que contiene grupo funcional)

(1) Peso molecular medio numérico

60 El peso molecular se midió con GPC (fabricado por WATERS, columna: Shodex, fabricada por Showa Denko K.K., disolvente: cloroformo) sometiendo una muestra de disolución, en la que se disolvieron en 50 g de cloroformo 0.05 g de un PPE que contiene grupo funcional, a un detector de ultravioletas a una longitud de onda de detección de polifeniléneter, de 283 nm. Además, el peso molecular medio numérico se determinó a partir del

cromatograma de GPC resultante mediante el uso de la curva de calibración creada con un poliestireno monodisperso patrón comercialmente disponible que presenta un peso molecular conocido.

(2) Cantidad de anhídrido maleico añadido

Después de que se disolvieron 5 g de PPE que contiene grupo funcional en 100 ml de cloroformo, el polímero se hizo precipitar goteando 300 ml de acetona en pequeñas porciones, y se separó mediante filtración con un filtro de vidrio. Después de que la operación se repitió tres veces, se llevó a cabo el secado a vacío en un secador de vacío a 140°C durante 2 horas. Seguidamente, se tomó 1 g del PPE que contiene grupo funcional y se intercaló entre apilamientos en los que se apiló una lámina de politetrafluoroetileno, una lámina de aluminio y una plancha de hierro, en este orden desde el interior, y el resultante se sometió a moldeo por compresión a 100 kg/cm² mediante el uso de una máquina de moldeo por prensa cuya temperatura se ajustó a 280°C, para proporcionar de ese modo una película. La película resultante se sometió a espectrometría infrarroja con un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier FT/IR-420 fabricado por JASCO Corporation.

En la medida de la película de PPE que contiene grupo funcional, el pico derivado del ácido maleico añadido a polifeniléneter se observó a 1790 cm⁻¹. Se determinó la cantidad de ácido maleico añadido (cantidad añadida basada en 100 partes en peso de PPE: partes en peso), calculada a partir de la fórmula de la curva de calibración creada previamente mediante el uso de una mezcla de PPE y ácido maleico.

7. Componentes y similares de la composición de polímero

(1) Componente (a) – resina termoplástica

PPE que contiene grupo funcional

(2) Componente (b) – polímero a base de dieno conjugado

Polímeros hidrogenados: polímero 1, polímero 7, polímero 11, polímero 12

(3) Componente (c) – resina termoplástica

Poliamida 6: UBE Nylon 6-1013B (producida por Ube Industries. Ltd.)

[Ejemplos 1 y 6, ejemplo 1 comparativo, y ejemplo 2 de referencia]

(Preparación de polímero 1)

Para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la Tabla 1, se usó un aparato de agitación que presenta un volumen interno de 12 l y un reactor de tanque equipado con una camisa. Se cargaron 4600 g de ciclohexano purificado, 0.69 g de tetrahidrofurano (THF), 0.69 g de tetrametiletilendiamina (TMEDA) y 132 g de estireno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 60°C. Se le añadió una disolución de n-butil-litio del 20% en peso (1.36 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para iniciar la polimerización del estireno. Tras terminar la polimerización del estireno, se añadieron 544 g de 1,3-butadieno, y el 1,3-butadieno se polimerizó completamente, y se añadieron 124 g de estireno y el estireno se polimerizó completamente.

A continuación, se añadieron 3.15 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (compuesto (III)), que contiene 0.12% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona que corresponde al compuesto (II), y se añadieron 0.74 g de metanol tras 15 minutos, para terminar la polimerización.

Al copolímero resultante se le añadieron 130 ppm en peso de catalizador I de hidrogenación como titanio basado en el peso del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadió 1 g de metanol para extraer el polímero del reactor. A continuación, se añadió como estabilizante 0.3% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero. Además, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a migajas (polímero 1), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado.

(Preparación del polímero 6 y polímero 7)

Se usó 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.6% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se usó un aparato de agitación que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la polimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1, de la misma manera que en el polímero 1. En la tabla 2 se muestran las características de cada uno de

los polímeros resultantes.

(Preparación del polímero 12)

5 Se llevó a cabo la misma copolimerización que en la preparación del polímero 1, excepto que se añadieron 0.92 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (compuesto (III)) que contiene 0.12% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona. El orden de las etapas de polimerización se muestra en la tabla 1, y las características del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

10 Se puede observar que el polímero de la presente invención, que presenta un valor de (A) x (B) dentro de un intervalo especificado, tiene un tono de color excelente (polímeros 1, 6 y 12). Cuando la relación en peso (A) del compuesto (II) al total del compuesto (II) y del compuesto (III) es elevada, las cantidades del compuesto (II) y del compuesto (III) a añadir se disminuyen para permitir de ese modo que el valor de (A) x (B) esté dentro de un intervalo especificado, dando como resultado una reducción en el valor b*.

15

[Ejemplo 2]

(Preparación del polímero 2)

20 Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 100 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1. Se cargaron 26800 g de ciclohexano purificado, 4.0 g de tetrahidrofurano (THF) y 1440 g de estireno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 45°C. Se le añadió un 20% en peso de disolución de n-butil-litio (10.8 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para
25 iniciar la polimerización de estireno. Tras terminar la polimerización del estireno, se añadieron simultáneamente 640 g de estireno y 1200 g de 1,3-butadieno, se añadieron continuamente 3600 g de 1,3-butadieno, tras 5 minutos de los mismos, a lo largo de 10 minutos, el estireno y el 1,3-butadieno se copolimerizaron completamente, se añadieron 1120 g de estireno, y el estireno se polimerizó completamente.

30 A continuación, se añadieron 17.3 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.12% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se añadieron 4.84 g de metanol después de 15 minutos, para terminar la polimerización. Al copolímero resultante se le añadieron 100 ppm en peso de catalizador I de hidrogenación como titanio, basado en el peso del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadieron 20 g de metanol, para extraer el
35 polímero del reactor. A continuación, se añadieron como estabilizantes 0.3% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero, y 0.1% en peso de 2,4-bis(octiltiometil)-o-cresol, basado en el peso del polímero. Además, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación, para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a migajas (polímero
40 2), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado. Las características del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 3, ejemplo 2 comparativo]

45 (Preparación del polímero 3)

Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 100 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización
50 descritas en la tabla 1. Se cargaron 29400 g de ciclohexano purificado, 4.4 g de tetrahidrofurano (THF), 1.68 g de tetrametiletilendiamina, 720 g de estireno y 5040 g de 1,3-butadieno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 40°C. Se le añadió una disolución de n-butil-litio al 20% en peso (5,44 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para iniciar la polimerización. Tras terminar la polimerización del estireno y 1,3-butadieno, se añadieron 2240 g de estireno, y el estireno se polimerizó completamente.

55 A continuación, se añadieron 8.7 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.5% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se añadieron 2.3 g de metanol después de 15 minutos, para terminar la polimerización. Al copolímero resultante se añadieron 100 ppm en peso de catalizador I de hidrogenación como titanio, basado en el peso del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadieron 3 g de metanol, para extraer el polímero
60 del reactor. A continuación, se añadieron como estabilizantes 0.3% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero, y 0.1% en peso de 2,4-bis(octiltiometil)-o-cresol, basado en el peso del polímero. Adicionalmente, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación, para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a
65 migajas (polímero 3), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado.

(Preparación del polímero 8)

Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 100 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1, de la misma manera que en el polímero 3, excepto que se añadieron 10.7 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.5% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona. Las características del polímero resultante se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 4 y ejemplo 3 comparativo](Preparación del polímero 4)

Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1. Se cargaron 4300 g de ciclohexano purificado, 0.65 g de tetrahidrofurano (THF) y 704 g de 1,3-butadieno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 55°C. Se le añadió una disolución de n-butil-litio al 20% en peso (1,49 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para iniciar la polimerización. Tras terminar la polimerización de 1,3-butadieno, se añadieron 176 g de estireno, y el estireno se polimerizó completamente.

A continuación, se añadieron 2.12 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.2% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se añadieron 0.67 g de metanol después de 15 minutos, para terminar la polimerización. Al copolímero resultante se le añadieron 50 ppm en peso de catalizador II de hidrogenación como titanio, basado en el peso del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadió 1 g de metanol, para extraer el polímero del reactor. A continuación, se añadieron como estabilizantes 0.3% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero, y 0.1% en peso de 2,4-bis(octiltiometil)-o-cresol, basado en el peso del polímero. Adicionalmente, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación, para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a migajas (polímero 4), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado.

(Preparación del polímero 9)

Se usó 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 1.0% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1, de la misma manera que en el polímero 4. Las características del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 5 y ejemplo 4 comparativo](Preparación del polímero 5)

Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1. Se cargaron 4000 g de ciclohexano purificado, 0,60 g de tetrahidrofurano (THF) y 1100 g de 1,3-butadieno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 55°C. Se le añadió una disolución de n-butil-litio al 20% en peso (1.09 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para iniciar la polimerización. Tras terminar la polimerización de 1,3-butadieno, se le añadieron 0.29 g de tetracloruro de silicio, para el acoplamiento parcial.

A continuación, se añadieron 1.16 g de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 0.5% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se añadieron 0.33 g de metanol después de 15 minutos, para terminar la polimerización. Al polímero resultante se le añadieron 30 ppm en peso de catalizador I de hidrogenación como titanio, basado en el peso del polímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadió 1 g de metanol, para extraer el polímero del reactor. A continuación, se añadieron como estabilizantes 0.4% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero, y 0.15% en peso de 2,4-bis(octiltiometil)-o-cresol, basado en el peso del polímero. Adicionalmente, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación, para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a migajas (polímero 5), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado.

(Preparación del polímero 10)

Se usó 1,3-dimetil-2-imidazolidinona que contiene 1,0% en peso de 1,3-dimetil-2-imidazolinona, y se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la polimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1, de la misma manera que en el polímero 5. Las características del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

Se puede observar a partir de los resultados en los ejemplos 1 a 6 y ejemplos 1 a 4 comparativos que cada polímero a base de dieno conjugado (ejemplos 1 a 6) de la presente invención presenta un tono de color excelente.

[Ejemplo 1 de referencia](Preparación del polímero 11)

Se usó un aparato de agitación, que presenta un volumen interno de 12 l, y un reactor de tanque equipado con una camisa, para llevar a cabo la copolimerización en el orden de las etapas de operación de polimerización descritas en la tabla 1. Se cargaron 4600 g de ciclohexano purificado, 0,69 g de tetrahidrofurano (THF), 0,69 g de tetrametiletilendiamina (TMEDA) y 132 g de estireno, y se mezclaron y agitaron a 100 rpm, y la temperatura de iniciación de la polimerización se ajustó a 60°C. Se le añadió una disolución de n-butil-litio al 20% en peso (1.36 g de n-butil-litio) en ciclohexano, para iniciar la polimerización de estireno. Tras terminar la polimerización del estireno, se añadieron 544 g de 1,3-butadieno y el 1,3-butadieno se polimerizó completamente, y se añadieron 124 g de estireno y el estireno se polimerizó completamente. A los 10 minutos después de que la temperatura alcanzó la temperatura pico en la polimerización del estireno, se añadieron 0.74 g de metanol, para terminar la polimerización.

Al copolímero resultante se le añadieron 130 ppm en peso de catalizador I de hidrogenación como titanio, basado en el peso del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadió 1 g de metanol, para extraer el polímero del reactor. A continuación, se usó como estabilizante 0.4% en peso de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, basado en el peso del polímero. Adicionalmente, la disolución de caucho polimérico resultante se goteó en agua hirviendo con agitación, para eliminar el disolvente mediante extracción por vapor, proporcionando de ese modo un caucho de copolímero de bloques de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado similar a migajas (polímero 11), y el caucho resultante se sometió a un tratamiento de secado.

[Ejemplo 7, ejemplo 5 comparativo, ejemplo 3 de referencia, y ejemplo 4 de referencia](Preparación de polifeniléter que contiene grupo funcional)

Se sintetizó poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenéter) que presenta un peso molecular medio numérico de 22000 y que presenta un grupo hidroxilo fenólico en una cadena terminal del polímero, se le añadió 1 parte en peso de anhídrido maleico, basado en 100 partes en peso del polifeniléter, y el resultante se amasó en estado fundido mediante una extrusora de doble tornillo (ZSK-25, fabricada por WERNER&PFLEIDERER, Alemania) equipada con un orificio de ventilación calentado a 250 a 300°C, y se extruyó eliminándose a presión reducida el anhídrido maleico sin reaccionar, para proporcionar un polifeniléter que contiene grupo funcional (PPE que contiene grupo funcional), al que se añadieron 0.4 partes en peso de anhídrido maleico.

En un procedimiento de producción en el que se alimentaron a través de un primer orificio de alimentación de una extrusora (a) un polifeniléter que contiene grupo funcional (PPE que contiene grupo funcional) y (b) un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado, y después se alimentó de forma continua a través de un segundo orificio de alimentación situado en el centro de la extrusora según la formulación de composición mostrada en la tabla 3 (c) poliamida 6 (UBE Nylon 6-1013B), el amasado en estado fundido se llevó a cabo con una extrusora de doble tornillo (ZSK-25, fabricada por WERNER&PFLEIDERER, Alemania) equipada con un orificio de ventilación ajustado a 300°C, para proporcionar una composición como un pelete. El pelete se alimentó a una máquina de moldeo por inyección (IS55EPN, fabricada por Toshiba Machine Co, Ltd.) ajustada a 240 a 300°C, y se moldeó por inyección en una pieza de ensayo y una plancha plana (50 mm x 90 mm x 2.5 mm) para el ensayo de impacto Izod en una condición de una temperatura del molde de 60°C a 100°C. Se puede observar que la composición de polímero que usa el polímero a base de dieno conjugado de la presente invención presenta una resistencia al impacto elevada y tiene un excelente tono de color (ejemplo 7). El polímero 7 (ejemplo 5 comparativo), estando las cantidades de los compuestos (II) y (III) a añadir fuera del intervalo de la presente invención, tiene un valor b* elevado, y la composición de polímero que usa el polímero 11 (ejemplo 3 de referencia) sin ningún grupo amino de una estructura especificada en un extremo del mismo, y la composición de polímero que usa el polímero 12 (ejemplo 4 de referencia) estando modificado el 35% de su extremo, presentan una resistencia al impacto pobre.

[Tabla 1]

Orden de las etapas de operación de polimerización		Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6	Polímero 7	Polímero 8	Polímero 9	Polímero 10	Polímero 11	Polímero 12	
Polimerización antes de la hidrogenación (polímero base)	(Reactor)	12 l	100 l	100 l	12 l	12 l	12 l	12 l	100 l	12 l	12 l	12 l	12 l	
	Ciclohexano	4600 g	26800 g	29400 g	4300 g	4000 g	4600 g	4600 g	29400 g	4300 g	4000 g	4600 g	4600 g	
	THF	0.69 g	4.0 g	4.4 g	0.65 g	0.60 g	0.69 g	0.69 g	4.4 g	0.65 g	0.60 g	0.69 g	0.69 g	
	TMEDA	0.69 g	-	1.68 g	-	-	0.69 g	0.69 g	1.68 g	-	-	0.69 g	0.69 g	
	Estireno	132 g	1440 g	720 g	-	-	132 g	132 g	720 g	-	-	132 g	132 g	
	1,3-Butadieno	-	-	5040 g	704 g	1100 g	-	-	-	5040 g	704 g	1100 g	-	
	n-BuLi	1.36 g	10.8 g	5.44 g	1.49 g	1.09 g	1.36 g	1.36 g	5.44 g	1.49 g	1.09 g	1.36 g	1.36 g	
	Estireno/Butadieno	-	640/1200 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,3-Butadieno	544 g	3600 g	-	-	-	544 g	544 g	-	-	-	-	544 g	544 g
	Estireno	124 g	1120 g	2240 g	176 g	-	124 g	124 g	2240 g	176 g	-	124 g	124 g	
	Agente de acoplamiento (SiCl4)	-	-	-	-	0.29 g	-	-	-	-	-	0.30 g	-	-
	Compuesto cíclico que contiene nitrógeno ((II)+(III))	% en peso con respecto a Li (relación molar)	3.15 g	17.3 g	8.7 g	2.12 g	1.16 g	1.21 g	2.42 g	10.7 g	2.12 g	1.16 g	-	0.92 g
		(A)	0.12	0.12	0.5	0.2	0.5	0.6	0.6	0.5	1	1	-	0.12
$=((II)/((II)+(III))) \times 100$		1.3	0.9	0.9	0.8	0.6	0.5	0.5	1	1.1	0.6	-	0.38	
(B) $=(((II)+[(III)])/[Li])$		0.156	0.108	0.45	0.16	0.3	0.3	0.3	0.6	0.55	0.8	-	0.046	
(A) x (B)		0.74 g	4.84 g	2.3 g	0.67 g	0.33 g	0.61 g	0.61 g	0.61 g	2.3 g	0.67 g	0.30 g	0.74 g	
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hidrogenación	Catalizador de hidrogenación	130	100	100	50	30	150	130	100	50	30	130	130	
	Cantidad de hidrógeno	340	2000	3000	180	200	350	360	3000	200	220	340	340	

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo	Ejemplo 4 Comparativo	Ejemplo 1 de Referencia	Ejemplo 2 de Referencia
Polímero	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6	Polímero 7	Polímero 8	Polímero 9	Polímero 10	Polímero 11	Polímero 12
Contenido de estireno	32	40	37	16	0	32	32	37	16	0	32	32
Cantidad de vinilo de la porción polibutadiénica antes de que se añada hidrógeno	35	18	24	13	15	36	35	25	13	15	35	35
Peso molecular pico	78000	90000	190000	150000	Porción de acoplamiento 520000	80000	81000	180000	140000	Porción de acoplamiento 510000	78000	78000
Porción de acoplamiento	-	-	-	-	44	-	-	-	-	48	-	-
(A) = $\frac{[(II)]}{[(II)] + [(III)]} \times 100$	0.12	0.12	0.5	0.2	0.5	0.6	0.6	0.5	1	1	-	0.12
(B) = $\frac{[(I)]}{[(I)] + [(II)]} [Li]$ respecto a Li (relación molar)	1.3	0.9	0.9	0.8	0.6	0.5	1	1.1	0.8	0.6	-	0.38
(A) x (B)	0.156	0.108	0.45	0.16	0.3	0.3	0.6	0.55	0.8	0.6	-	0.046
Tasa (l) de grupo amino de estructura especificada en el extremo	84	83	84	70	53	48	86	88	73	55	-	35
Valor b* (1) del polímero hidrogenado antes del secado y acabado	5.5	3.8	11.8	5.8	8.7	9.1	18.2	16.5	21.6	15.9	3.8	4.1
Valor b* (2) del polímero hidrogenado después del	7.1	4.6	14.9	7.2	10.8	12.8	22.8	20.7	27.1	20.1	5.4	4.9

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo	Ejemplo 4 Comparativo	Ejemplo 1 de Referencia	Ejemplo 2 de Referencia
	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6	Polímero 7	Polímero 8	Polímero 9	Polímero 10	Polímero 11	Polímero 12
Polímero												
secado y acabado												
Cantidad de hidrógeno añadida de porción polibutadiénica (tasa de hidrogenación)	88	35	48	27	27	83	87	51	27	28	89	87
Tasa (II) de grupo amino de estructura especificada en el extremo después de que se añada hidrógeno	74	78	68	61	47	40	68	74	58	45	-	33
Retención de la tasa de grupo amino de estructura especificada en el extremo después de que se añada hidrógeno	88.1	94.0	81.0	87.1	88.7	83.3	79.1	84.1	79.5	81.8	-	94.3
$\frac{((II)/(I)) \times 100}{\text{Evaluación sensorial del olor}}$	2.8	3.3	4.8	3.5	4.3	3.1	5.8	5.0	7.3	6.3	1.8	2.5

Valor b* (1): valor b* medido en una muestra de alimentación de lámina en un espacio de rodillo de 3 mm tras el secado por rodillo
 Valor b* (2): valor b* medido en una muestra formada prensando por rodillo, en un molde de una plancha plana de 3 mm de grosor

[Tabla 3]

	Ejemplo 7	Ejemplo 5 comparativo	Ejemplo 3 de referencia	Ejemplo 4 de referencia
Polímero a base de dieno conjugado hidrogenado	Polímero 1	Polímero 7	Polímero 11	Polímero 12
<Extrusora TOP FEED : primer orificio de alimentación>				
PPE que contiene grupo funcional (partes en masa)	40	40	40	40
Polímero a base de dieno conjugado hidrogenado (partes en masa)	10	10	10	10
<Extrusora TOP FEED : segundo orificio de alimentación>				
Ube Nylon 6-1013B (partes en masa)	50	50	50	50
<Propiedades físicas de la composición>				
Izod 1/8 pulgada de grosor, entallado (kg·cm/cm)	87	81	46	56
Valor b* de plancha plana de 2.5 mm de grosor	6.2	12.7	3.6	4.4
Extrusora ZSK-25 Temperatura de la extrusora: etapa frontal 300°C, etapa posterior 300°C Cantidad descargada: 15 Kg/h (TOP FEED 7.5 Kg/h, SIDE FEED 7.5 Kg/h)				

Aplicabilidad industrial

5 El polímero a base de dieno conjugado según la presente invención presenta un excelente tono de color, 40% o más de su extremo presenta un grupo amino y un grupo amida, y una composición del polímero a base de dieno conjugado con otra sustancia polimérica, tal como una resina termoplástica o un polímero de caucho, presenta

10 unas excelentes propiedades de aspecto tales como tono de color y propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y capacidad para ser fabricado. El polímero a base de dieno conjugado se puede extender, por medio de sus características, a aplicaciones de materiales de envasado de alimentos, materiales de equipo médico, electrodomésticos y sus componentes, dispositivos electrónicos y sus componentes, componentes de automóviles, componentes industriales, aparatos domésticos, materiales para juguetes y similares, materiales para calzado, materiales para adhesivos viscosos/adhesivos, modificadores del asfalto, y similares.

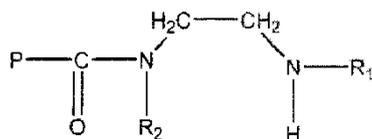
15

REIVINDICACIONES

1. Polímero a base de dieno conjugado hidrogenado o parcialmente hidrogenado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, en el que 40% o más de un extremo del mismo es un extremo que presenta un grupo amino y un grupo amida, y un valor b* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos,

en el que el extremo que presenta el grupo amino y el grupo amida comprende un extremo que presenta una estructura representada por la fórmula (I) siguiente:

10



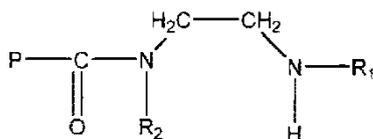
(I)

en el que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

15

2. Polímero a base de dieno conjugado según la reivindicación 1, en el que el extremo que presenta el grupo amino y el grupo amida comprende un extremo que presenta una estructura representada por la fórmula (I) siguiente, y un extremo que presenta una estructura representada por la fórmula (IV) siguiente, y el valor b* indicador de amarilleamiento, según se mide con un medidor de la diferencia de color colorimétrico, es 15 o menos:

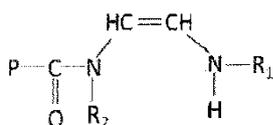
20



(I)

en el que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono; y

25



(I V)

30

en el que P representa un polímero a base de dieno conjugado que comprende por lo menos un monómero de dieno conjugado, y R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono.

3. Polímero a base de dieno conjugado según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el valor b* es 9 o menos.

35

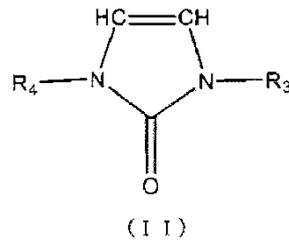
4. Procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado o parcialmente hidrogenado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:

40

una etapa de polimerizar un monómero que incluye por lo menos un monómero de dieno conjugado mediante la utilización de un compuesto de organolitio como un iniciador,

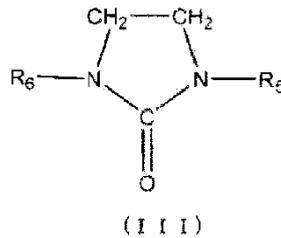
una etapa de añadir un compuesto (II) representado por la fórmula (II) siguiente y un compuesto (III) representado por la fórmula (III) siguiente:

45



en el que R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono; y

5



en el que R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que presenta 1 a 20 átomos de carbono;

10

en el que cuando la relación en peso (%) del compuesto (II) respecto a un total del compuesto (II) y el compuesto (III) se define como (A) como se muestra mediante la fórmula 1 y una relación molar del compuesto (II) y el compuesto (III) respecto al litio del iniciador de la polimerización se define como (B) como se muestra mediante la fórmula 2, las cantidades del iniciador de la polimerización, del compuesto (II) y/o del compuesto (III) que se deben añadir se regulan de manera que (A) x (B) es 0.5 o menos, como se muestra mediante la fórmula 3:

15

Fórmula 1: (A) = (Compuesto (II)/Compuesto (II) + Compuesto (III)) x 100

Fórmula 2: (B) = ([Compuesto (II)] + [Compuesto (III)]/[Li])

Fórmula 3: (A) x (B) ≤ 0.5,

20

y una etapa de llevar a cabo la hidrogenación.

25

5. Composición de polímero que comprende:

(a) 1 a 99 partes en peso del polímero a base de dieno conjugado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o un polímero a base de dieno conjugado obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 4, y

30

(b) 99 a 1 partes en peso de un polímero termoplástico y/o un polímero de caucho.

FIGURA 1

