

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 010**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01) **C08F 287/00** (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2015 PCT/JP2015/074545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2015 E 15835944 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 3187538**

54 Título: **Composición de elastómero termoplástico y artículo moldeado**

30 Prioridad:

29.08.2014 JP 2014175794

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

22.04.2019

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**JOGO, YOSUKE y
IKUJI, MASAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 710 010 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de elastómero termoplástico y artículo moldeado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de elastómero termoplástico y un artículo moldeado que incluye la composición de elastómero termoplástico.

Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, los elastómeros termoplásticos que son materiales blandos similares al caucho, que no necesitan un procedimiento de vulcanización mientras que tienen una aptitud para ser elaborados en moldeo similar a la de una resina termoplástica, se han usado en campos tales como partes de automóvil, partes de aparatos eléctricos, cubiertas de cables eléctricos, partes para cuidado médico, calzado, y artículos diversos. Entre los elastómeros termoplásticos, los elastómeros termoplásticos con base de estireno, típicamente representados por un copolímero en bloque o uno de sus productos hidrogenados, se usan como materiales con una excelente flexibilidad, aptitud para la elaboración en moldeo, etcétera, en los que el copolímero en bloque o el producto hidrogenado del mismo tiene un bloque de polímero que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y un bloque de polímero que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; sin embargo, se necesita que tengan una resistencia mejorada a la abrasión.

15 Mientras tanto, el solicitante de la presente invención desarrolló previamente una composición siguiente (1) como un elastómero termoplástico que es excelente en la recuperación de la deformación a alta temperatura (resistencia térmica), aptitud para la elaboración en moldeo, características de caucho, y flexibilidad (véase PTL 1).

20 (1) Una composición de elastómero termoplástico, en la que la composición se obtiene mediante una reticulación dinámica de una mezcla en estado fundido, la mezcla tiene la relación de mezcla: 100 partes en masa de al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I₀), seleccionado del grupo que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo, en el que el copolímero en bloque y el producto hidrogenado del mismo contiene uno o más bloques de polímero (A) que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y uno o más bloques de polímero (B) que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado, y el bloque de polímero (A) contiene 1% en masa de una unidad estructural derivada de un alquilestireno en el que al menos un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo; de 10 partes en masa a 300 partes en masa de una poliolefina (II); de 0 partes en masa a 300 partes en masa de un ablandador para caucho (III); y de 0,1 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (IV); y además, el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I₀) está reticulado al menos en una parte del bloque de polímero (A) en la composición de elastómero termoplástico.

30 Y a partir de ahí, el solicitante de la presente invención desarrolló además la composición siguiente (2) como una composición de elastómero termoplástico que proporciona un artículo moldeado que es excelente en la recuperación de la deformación a alta temperatura (resistencia térmica), aptitud para la elaboración en moldeo por extrusión, y propiedades superficiales (véase PTL 2).

35 (2) Una composición de elastómero termoplástico, en la que la composición se obtiene mediante un tratamiento térmico de una mezcla en estado fundido, la mezcla incluye la relación de mezcla: 100 partes en masa de al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), seleccionado del grupo que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo, en el que el copolímero en bloque y el producto hidrogenado del mismo contiene un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un alquilestireno en el que un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; de 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina con base de olefina (II); de 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (III); de 0,5 partes en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV) con 2 o más grupos de metacrilóilo y grupo de hidroxilo; y de 30 partes en masa a 250 partes en masa de un ablandador para caucho (V); y el agente de reticulación (III) es un peróxido orgánico.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

50 PTL 1: patente japonesa nº 3946080

PTL2: patente japonesa nº 5085174

Compendio de la invención

Problema técnico

5 Se describe en las PTL 1 y PTL 2 que las composiciones de elastómero termoplástico en ellas son excelentes en diversas propiedades físicas, que incluyen resistencia térmica o en diversas características; sin embargo, estas composiciones no se desarrollaron para solucionar el problema de mejorar la resistencia a la abrasión, de modo que estas composiciones no tienen necesariamente la suficiente resistencia a la abrasión que se necesita para diferentes usos; y de este modo, se ha demostrado que necesitan todavía algunas mejoras adicionales.

10 Por consiguiente, el problema de la siguiente invención es proporcionar: una composición de elastómero termoplástico que es excelente tanto en características mecánicas como en resistencia a la abrasión; y un artículo moldeado que incluye la composición de elastómero termoplástico.

Solución al problema

La presente invención se refiere a los puntos [1] a [6] siguientes.

[1] Una composición de elastómero termoplástico, en la que la composición se obtiene mediante tratamiento térmico de una mezcla en estado fundido, la mezcla incluye:

15 100 partes en masa de al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), seleccionado de un grupo que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo; el copolímero en bloque tiene un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado,

20 de 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina con base de olefina (II),

de 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (III),

de 1 parte en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV) que contiene un grupo de metacrilóilo, un grupo de acrilóilo, y uno o más grupos de hidroxilo, y

25 de 30 partes en masa a 250 partes en masa de un ablandador para caucho (V).

[2] La composición de elastómero termoplástico conforme a [1], en la que el adyuvante de reticulación (IV) tiene un grupo de alquileo con de 3 a 12 átomos de carbono.

30 [3] La composición de elastómero termoplástico conforme a [1] o [2], en la que el adyuvante de reticulación (IV) tiene un grupo de alquileo con de 3 a 12 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo de hidroxilo entre el grupo de metacrilóilo y el grupo de acrilóilo.

[4] La composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de [1] a [3], en la que el adyuvante de reticulación (IV) es metacrilato de 2-hidroxi-3-acrilóiloxipropilo.

[5] La composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de [1] a [4], en la que la unidad estructural (a) es una unidad estructural derivada de p-metilestireno.

35 [6] Un artículo moldeado que contiene la composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de [1] a [5].

Efectos ventajosos de la invención

40 Conforme a la presente invención, es posible proporcionar: una composición de elastómero termoplástico que es excelente tanto en características mecánicas como en resistencia a la abrasión; y un artículo moldeado que incluye la composición de elastómero termoplástico.

Descripción de las realizaciones

En la siguiente descripción, puede elegirse arbitrariamente la expresión restrictiva “es preferible”, y una combinación de expresiones restrictivas con “es preferible” quiere decir ser más preferible.

Composición de elastómero termoplástico

45 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención es una composición de elastómero termoplástico obtenida mediante tratamiento térmico de una mezcla en estado fundido, la mezcla incluye:

100 partes en masa de al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), seleccionado de un grupo

que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo; el copolímero en bloque tiene un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado,

de 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina con base de olefina (II),

de 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (III),

de 1 parte en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV) que contiene un grupo de metacrilóilo, un grupo de acrilóilo, y uno o más grupos de hidroxilo, y

de 30 partes en masa a 250 partes en masa de un ablandador para caucho (V).

De aquí en adelante, los respectivos componentes de la mezcla se describirán en orden.

Componente (I)

El componente (I) es al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición, seleccionado del grupo que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo, en el que el copolímero en bloque tiene un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a este estireno como alquilestireno) y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado (de aquí en adelante, se hace referencia a este copolímero en bloque polimerizado mediante adición como simplemente el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I)).

Debe notarse en la presente memoria que la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático" quiere decir que sobre la base de la masa total del bloque de polímero A, 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a esta unidad estructural como simplemente la unidad de compuesto vinílico aromático) está contenida allí. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático en el bloque de polímero A es más preferiblemente 70% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, mientras que es preferiblemente de manera particular 95% en masa o más, cada contenido está basado en la masa total del bloque de polímero A.

También, la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado" quiere decir que sobre la base de la masa total del bloque de polímero B, 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a esta unidad estructural como simplemente la unidad de compuesto de dieno conjugado) está contenida allí. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero B es más preferiblemente 70% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, mientras que es preferiblemente de manera particular 95% en masa o más, cada contenido está basado en la masa total del bloque de polímero B.

De aquí en adelante, se describirán en detalle en primer lugar el bloque de polímero A y el bloque de polímero B.

- Bloque de polímero A –

En el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), el bloque de polímero A corresponde a un segmento duro del elastómero termoplástico, y el grupo alquílico que está unido a un anillo de benceno en la unidad estructural (a) reacciona con un agente de reticulación, para jugar un papel para introducir una reticulación en el segmento duro que incluye el bloque de polímero A.

Un ejemplo ilustrativo del alquilestireno que proporciona la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A incluye alquilestirenos cuyo grupo alquílico tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tales como o-alquilestirenos, m-alquilestirenos, p-alquilestirenos, 2,4-dialquilestirenos, 3,5-dialquilestirenos y 2,4,6-trialquilestirenos, así como alquilestirenos halogenados en los que uno, o dos o más de los átomos de hidrógeno del grupo alquílico de los alquilestirenos mencionados anteriormente está (o están) sustituido(s) con un átomo de halógeno (o átomos de hidrógeno). Un ejemplo más específico del alquilestireno que proporciona la unidad estructural (a) incluye o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dietilestireno, 3,5-dietilestireno, 2,4,6-trietilestireno, o-propilestireno, m-propilestireno, p-propilestireno, 2,4-dipropilestireno, 3,5-dipropilestireno, 2,4,6-tripropilestireno, 2-metil-4-etilestireno, 3-metil-5-etilestireno, o-clorometilestireno, m-clorometilestireno, p-clorometilestireno, 2,4-bis(clorometil)estireno, 3,5-bis(clorometil)estireno, 2,4,6-tri(clorometil)estireno, o-diclorometilestireno, m-diclorometilestireno y p-diclorometilestireno.

El bloque de polímero A puede tener una unidad derivada de uno, o dos o más del alquilestireno que proporciona la

unidad estructural (a).

Si el grupo alquílico, que está unido al anillo de benceno de la unidad estructural (a), tiene 9 o más átomos de carbono, su reactividad con el agente de reticulación (III) se vuelve inferior, de modo que la formación de la estructura de reticulación se vuelve difícil. Desde el mismo punto de vista, en el alquilestireno que proporciona la unidad estructural (a), el número de átomos de carbono en el grupo alquílico que está unido al anillo de benceno está preferiblemente en el intervalo de 1 a 5, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 3, mientras que es aún más preferiblemente 1.

Desde los puntos de vista de disponibilidad y reactividad con el agente de reticulación (III), la unidad estructural (a) es preferiblemente una unidad estructural derivada de un p-alquilestireno, mientras que la unidad estructural derivada del p-metilestireno es más preferible.

El copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) puede tener una unidad de compuesto vinílico aromático distinta a la unidad estructural (a) como la unidad de compuesto vinílico aromático que constituye el bloque de polímero A. Un ejemplo ilustrativo de la otra unidad de compuesto vinílico aromático incluye unidades estructurales derivada de estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, o acetonaftaleno. La otra unidad de compuesto vinílico aromático puede ser de una, dos o tres clases. Entre ellas, la unidad estructural derivada del estireno es preferible como la otra unidad de compuesto vinílico aromático.

La relación de contenido de la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A con relación a la masa del bloque de polímero A que constituye el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) (si el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) tiene dos o más del bloque de polímero A, se usa su masa total) es 1% en masa o más, más preferiblemente 5% en masa o más, aún más preferiblemente 10% en masa o más, mientras que es preferiblemente de manera particular 20% en masa o más. Por otra parte, su valor de límite superior no está restringido particularmente; sin embargo, el valor del límite superior es preferiblemente 80% en masa o inferior, más preferiblemente 60% en masa o inferior, aún más preferiblemente 45% en masa o inferior, mientras que es preferiblemente de manera particular 40% en masa o inferior. Todas las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero A pueden estar compuestas de la unidad estructural (a).

Si la relación de contenido de la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A es inferior a 1% en masa, no puede introducirse una cantidad suficiente de la reticulación en el bloque de polímero A, de modo que la composición de elastómero termoplástico que ha de obtenerse tiende a tener una mala resistencia térmica.

La forma de unión de la unidad estructural (a) con la unidad de compuesto vinílico aromático distinta a la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A, puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma en bloque, una forma gradual, una forma en bloque gradual, y una combinación de dos o más de estas formas.

El bloque de polímero A puede tener, además de la unidad de compuesto vinílico aromático con la unidad estructural (a), una unidad estructural derivada de otro compuesto polimerizable. En este caso, la relación de contenido de la unidad estructural derivada del otro compuesto polimerizable es preferiblemente 50% en masa o inferior, más preferiblemente 30% en masa o inferior, aún más preferiblemente 10% en masa o inferior, mientras que es preferiblemente de manera particular 5% en masa o inferior, cada contenido es sobre la base de la masa total del bloque de polímero A. En este caso, un ejemplo ilustrativo del otro compuesto polimerizable incluye compuestos de dieno conjugado tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno; y 1-buteno, penteno, hexeno y metil vinil éter. La forma de unión de este otro compuesto polimerizable puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma en bloque, una forma gradual, una forma en bloque gradual, y una combinación de dos o más de estas formas.

El contenido del bloque de polímero A en el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) está preferiblemente en el intervalo de 5% en masa a 40% en masa, mientras que está más preferiblemente en el intervalo de 15% en masa a 40% en masa. Si el contenido es 5% en masa o más, las características mecánicas de la composición de elastómero termoplástico se vuelven mejores, y su resistencia mecánica tiende a aumentar. Si el contenido es 40% en masa o inferior, la composición de elastómero termoplástico tiende a ser excelente en flexibilidad. Mientras tanto, el contenido del bloque de polímero A en el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) es el valor obtenido mediante un espectro de ^1H RMN.

- Bloque de polímero B -

Un ejemplo ilustrativo del compuesto de dieno conjugado del que la unidad estructural que constituye el bloque de polímero B se deriva, incluye isopreno, butadieno, hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1,3-pentadieno. El bloque de polímero B puede estar formado de sólo uno, o dos o más de los compuestos de dieno conjugado. Entre estos, el bloque de polímero B está formado de preferiblemente la unidad estructural derivada de butadieno, isopreno, o una mezcla de butadieno e isopreno, mientras que está formado más preferiblemente de la unidad estructural derivada de una mezcla de butadieno e isopreno.

Mientras tanto, no hay una restricción particular con respecto a la microestructura del bloque de polímero B (estructura de enlace 1,2, estructura de enlace 1,4, estructura de enlace 3,4, etcétera) y su relación de contenido. Además, en el

caso en el que el bloque de polímero B tiene la unidad estructural derivada de dos o más dienos conjugados, su forma de enlace puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma en bloque, una forma gradual, una forma en bloque gradual, y una combinación de dos o más de estas formas.

5 El bloque de polímero B puede contener una pequeña cantidad de una unidad estructural derivada de un compuesto polimerizable distinto a la unidad estructural derivada del dieno conjugado. En este caso, la relación de contenido del otro compuesto polimerizable es 50% en masa o inferior, preferiblemente 30% en masa o inferior, mientras que es más preferiblemente 10% en masa o inferior, cada uno es sobre la base de la masa total del bloque de polímero B. Un ejemplo ilustrativo del otro compuesto polimerizable incluye estireno, α -metilestireno y alquilestirenos (preferiblemente p-metilestireno) que proporciona la unidad estructural (a).

10 Desde los puntos de vista de resistencia a los agentes atmosféricos, resistencia térmica, y similares, de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, el bloque de polímero B es preferiblemente un bloque de poliisopreno que incluye una unidad estructural derivada de principalmente isopreno o un bloque de poliisopreno hidrogenado, en el que parte o todos los dobles enlaces de carbono-carbono en el bloque de poliisopreno están hidrogenados; un bloque de polibutadieno que incluye una unidad estructural de principalmente butadieno o un bloque de polibutadieno hidrogenado, en el que parte o todos los dobles enlaces de carbono-carbono basados en la unidad de butadieno están hidrogenados; o un bloque de copolímero que incluye una estructura derivada de una mezcla de principalmente isopreno y butadieno, o un bloque de copolímero hidrogenado en el que parte o todos los dobles enlaces de carbono-carbono en el bloque de copolímero están hidrogenados.

20 En el bloque de poliisopreno capaz de convertirse en un bloque constitutivo del bloque de polímero B, la unidad estructural derivada de isopreno (de aquí en adelante, a veces se hace referencia a ella simplemente como la unidad de isopreno), antes de su hidrogenación, incluye al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en un grupo de 2-metil-2-buteno-1,4-diilo [-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-; unidad de isopreno con enlace 1,4], un grupo de isopropeniletieno [-CH(C(CH₃)=CH₂)-CH₂-; unidad de isopreno con enlace 3,4], y un grupo de 1-metil-1-viniletieno [-C(CH₃)(CH=CH₂)-CH₂-; unidad de isopreno con enlace 1,2], en el que la relación de cada unidad no está restringida particularmente.

25 En el bloque de polibutadieno capaz de convertirse en un bloque constitutivo del bloque de polímero B, la unidad estructural derivada de butadieno (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a ésta como simplemente la unidad de butadieno), antes de su hidrogenación, incluye preferiblemente un grupo 2-buteno-1,4-diilo [-CH₂-CH=CH-CH₂-; unidad de butadieno con enlace 1,4], con su contenido en el intervalo de 70% en moles a 20% en moles, especialmente en el intervalo de 65% en moles a 40% en moles, y un grupo de vinil etileno [-CH(CH=CH₂)-CH₂-; unidad de butadieno con enlace 1,2], con su contenido en el intervalo de 30% en moles a 80% en moles, especialmente en el intervalo de 35% en moles a 60% en moles. Si el contenido de la estructural con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno está en el intervalo de 70% en moles a 20% en moles como se ha mencionado anteriormente, la elasticidad del caucho tiene a ser mejor.

30 En el bloque de copolímero que es capaz de convertirse en un bloque constitutivo del bloque de polímero B e incluye la mezcla de isopreno y butadieno, antes de su hidrogenación, la unidad de isopreno incluye un grupo de 2-metil-2-buteno-1,4-diilo, un grupo de isopropeniletieno, y un grupo de 1-metil-1-viniletieno, y la unidad de butadieno incluye un grupo de 2-buteno-1,4-diilo y un grupo de vinil etileno, en el que la relación de cada unidad no está restringida particularmente. En el bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, la disposición de la unidad de isopreno y la unidad de butadieno puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma en bloque, una forma gradual, una forma en bloque gradual, y una combinación de dos o más de estas formas. Y en el bloque de copolímero que incluye la mezcla de isopreno y butadieno, desde el punto de vista de mejorar la elasticidad del caucho, la relación de masas de la unidad de isopreno/unidad de butadieno está preferiblemente en el intervalo de 10/90 a 90/10, más preferiblemente en el intervalo de 30/70 a 70/30, aún más preferiblemente en el intervalo de 35/65 a 65/35, mientras que está preferiblemente de manera particular en el intervalo de 40/60 a 65/35.

35 Desde los puntos de vista de la resistencia térmica y resistencia a los agentes atmosféricos de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), parte o todos de los dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero B del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) están preferiblemente hidrogenados. El índice de hidrogenación del bloque de polímero B en este caso es preferiblemente 60% en moles o superior, más preferiblemente 80% en moles o superior, mientras que es aún más preferiblemente 95% en moles o superior. Mientras tanto, el índice de hidrogenación del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad de compuesto de dieno conjugado del bloque de polímero B, puede calcularse a partir de las cantidades de doble enlace carbono-carbono en el bloque de polímero B antes y después de la reacción de hidrogenación, mediante determinación por ¹H RMN. Especialmente, si el índice de hidrogenación está cerca de 100% en moles, en el tiempo que se produce la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, la proporción de reacción del bloque de polímero B con el agente de reticulación (III) se vuelve más lenta, pero la reacción de la unidad estructural (a) del bloque de polímero A con el agente de reticulación (III) se favorece, de modo que la proporción de introducción de la reticulación en el bloque de polímero A, que constituye el segmento duro, se vuelve mayor; y de este modo, es preferible.

60 No hay una restricción particular en el método para la hidrogenación del doble enlace carbono-carbono en el bloque

de polímero B; y por lo tanto, puede usarse un método conocido.

En el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), hasta donde el bloque de polímero A y el bloque de polímero B están unidos, su estilo de unión no está restringido; y de este modo, puede estar permitido cualquier estilo de unión seleccionado de unión lineal, unión ramificada, unión radial, y combinación de dos o más de ellas. Entre ellas, el estilo de unión del bloque de polímero A con el bloque de polímero B es preferiblemente una unión lineal, donde un ejemplo ilustrativo del mismo incluye un copolímero tribloque representado por A-B-A, un copolímero tetrabloque representado por A-B-A-B, y un copolímero pentabloque representado por A-B-A-B-A, siempre que el bloque de polímero A esté representado por A, y el bloque de polímero B esté representado por B. Entre ellos, se usa preferiblemente el copolímero tribloque (A-B-A) desde los puntos de vista de facilidad de producción del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), flexibilidad, y similares.

En el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), desde los puntos de vista de características mecánicas, aptitud para la elaboración en moldeo, y similares, de la composición termoplástica que ha de obtenerse, el peso molecular promedio en número del bloque de polímero A está preferiblemente en el intervalo de 2500 a 75000, mientras que está más preferiblemente en el intervalo de 5000 a 50000; el peso molecular promedio en número del bloque de polímero B está preferiblemente en el intervalo de 10000 a 400000, mientras que está más preferiblemente en el intervalo de 30000 a 350000; y el peso molecular promedio en número de la totalidad del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) está preferiblemente en el intervalo de 12500 a 2000000, más preferiblemente en el intervalo de 50000 a 1000000, aún más preferiblemente en el intervalo de 100000 a 500000, mientras que está preferiblemente de manera particular en el intervalo de 200000 a 450000. Mientras tanto, el peso molecular promedio en número (M_n) en esta memoria descriptiva significa el valor obtenido a partir de una curva de cálculo del poliestireno estándar por el método de cromatografía de filtración en gel (GPC).

Componente (II)

Un ejemplo ilustrativo de la resina con base de olefina (II) incluye un polímero con base de etileno incluye una polímero con base de etileno, un polímero con base de propileno, poli(1-buteno), y poli(4-metil-1-penteno). Estas resinas pueden usarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellas.

Debe notarse en la presente memoria que el polímero con base de etileno quiere decir un polímero con el contenido de una unidad estructural derivada de etileno (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a este contenido como simplemente el contenido de etileno) de 60% en moles o más, en el que el contenido de etileno es preferiblemente 70% en moles o más, mientras que es más preferiblemente 80% en moles o más. También, el polímero con base de propileno quiere decir un polímero con el contenido de una unidad estructural derivada de propileno (de aquí en adelante, se hace referencia a veces a ese contenido como simplemente el contenido de propileno) de 60% en moles o más, en el que el contenido de propileno es preferiblemente 70% en moles o más, más preferiblemente 80% en moles o más, mientras que es preferiblemente de manera particular 90% en moles o más.

Un ejemplo específico del polímero con base de etileno incluye: homopolímeros de etileno tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, y polietileno de baja densidad, copolímero de etileno-1-buteno, copolímero de etileno-1-hexeno, copolímero de etileno-1-hepteno, copolímero de etileno-1-octeno, copolímero de etileno-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-éster de acrilato, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-éster de metacrilato, y productos modificados de estos polímeros.

Un ejemplo específico del polímero con base de propileno incluye: homopolímeros de propileno, copolímero aleatorio de propileno-etileno, copolímero en bloque de propileno-etileno, copolímero de propileno-1-buteno; copolímero de propileno-etileno-1-buteno, copolímero de propileno-4-metil-1-penteno, y productos modificados de estos polímeros.

Un ejemplo ilustrativo del producto modificado mencionado anteriormente incluye un producto obtenido mediante copolimerización por injerto de la resina con base de propileno con un agente modificador y un producto obtenido por copolimerización de una cadena principal de la resina con base de polipropileno con un agente modificador. Un ejemplo específico del agente modificador incluye: ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácido maleico halogenado, ácido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, y ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ésteres, amidas o imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados; anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido maleico halogenado, anhídrido itacónico, anhídrido del ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido del ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico; ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados (acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etcétera), y amidas o imidas de ácidos monocarboxílicos insaturados. Mientras tanto, es preferible un producto sin modificar como la resina con base de olefina (II).

Entre todos ellos, desde el punto de vista de la aptitud para la elaboración en moldeo, las resinas con base de olefina (II) son preferiblemente polímeros con base de etileno tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad; y polímeros con base de propileno tales como homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de etileno-propileno y copolímero en bloque de etileno-propileno, más preferiblemente polímeros

con base de propileno, mientras que aún más preferiblemente un homopolímero de propileno.

Desde los puntos de vista de la aptitud para la elaboración en moldeo y resistencia a la abrasión de la composición de elastómero termoplástico, el índice de flujo de fusión (MFR) de la resina con base de olefina (II), determinado en las condiciones de 230°C y 2,16 kg, es preferiblemente de 0,1 g/10 min o más, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, mientras que está preferiblemente de manera particular en el intervalo de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. Mientras tanto, los valores de MFR se obtienen mediante mediciones conformes a la norma JIS K7210.

El contenido de la resina con base de olefina (II) en la mezcla que ha de usarse en la presente invención está en el intervalo de 10 partes en masa a 300 partes en masa, preferiblemente en el intervalo de 10 partes en masa a 200 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 15 partes en masa a 100 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 20 partes en masa a 60 partes en masa, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 partes en masa a 40 partes en masa, mientras que está preferiblemente de manera particular en el intervalo de 20 partes en masa a 37 partes en masa, cada contenido es relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I). Si el contenido es inferior a 10 partes en masa relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), la aptitud para la elaboración en moldeo de la composición de elastómero termoplástico que ha de obtenerse se vuelve mala; por otra parte, si su contenido es superior a 300 partes en masa, la flexibilidad y la elasticidad de caucho de la composición de elastómero termoplástico que han de obtenerse se vuelven inferiores.

Componente (III)

Con relación al agente de reticulación (III), puede usarse un agente de reticulación que pueda actuar en la unidad estructural (a) presente en el bloque de polímero A del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) durante el tiempo de producción de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención mediante el tratamiento térmico en estado fundido, para ser capaz de formar una reticulación en la parte sobre la que actúa del bloque de polímero A. Puede seleccionarse un agente de reticulación adecuado según la condición del tratamiento térmico (por ejemplo, la temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento) así como considerando la reactividad, etcétera; y especialmente, son preferibles una, o dos o más clases seleccionadas del grupo que consiste en peróxidos orgánicos y compuestos con base de bismaleimida, mientras que los peróxidos orgánicos son más preferibles.

Un ejemplo ilustrativo del peróxido orgánico incluye: monoperóxidos dialquílicos tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilo cumilo; diperóxidos tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxiisopropil)-3-hexino, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano y 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo; peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo y peróxido de 2,4-diclorobenzoilo; peróxidos de monoacilo alquilo tales como peróxido de t-butilo; percarbonatos tales como peroxiisopropilcarbonato de t-butilo; y peróxidos de diacilo tales como peróxido de diacetilo y peróxido de lauroilo. Estos pueden usarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos. Entre estos peróxidos, desde el punto de vista de la reactividad, son preferibles monoperóxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo y diperóxidos tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano.

Con relación al compuesto con base de bismaleimida, puede usarse cualquier compuesto con base de bismaleimida, hasta donde dicho compuesto sea capaz de reticular en la parte del grupo alquílico unida al anillo de benceno y en la parte del doble enlace insaturado; y por lo tanto, un ejemplo ilustrativo del mismo incluye N,N'-m-fenilen-bismaleimida, N,N'-p-fenilen-bismaleimida, N,N'-p-fenilen(1-metil)-bismaleimida, N,N'-2,7-naften-bismaleimida, N,N'-m-naften-bismaleimida, N,N'-m-fenilen-4-metil-bismaleimida, N,N'-m-fenilen-(4-etil)-bismaleimida, y toluilen-bismaleimida. Entre estos compuestos, desde el punto de vista de la reactividad, es preferible la N,N'-m-fenilen-bismaleimida. Estos compuestos pueden usarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos.

El contenido del agente de reticulación (III) en la mezcla que ha de usarse en la presente invención está en el intervalo de 0,01 partes en masa a 20 partes en masa, preferiblemente en el intervalo de 0,01 partes en masa a 10 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 partes en masa a 10 partes en masa, mientras que está preferiblemente de manera particular en el intervalo de 0,3 partes en masa a 6 partes en masa, cada contenido es relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I). Si el contenido es inferior a 0,01 partes en masa relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), el enlace de reticulación no puede formarse suficientemente; por otra parte, si el contenido es superior a 20 partes en masa, hay problemas tales como desparramamiento del ablandador para caucho (V) (esto se discutirá más adelante) y el deterioro de las características dinámicas de la composición de elastómero termoplástico.

Componente (IV)

La mezcla que ha de usarse en la presente invención se prepara para contener el adyuvante de reticulación (IV) con un grupo de metacrililo, un grupo de acrililo, y uno o más grupos de hidroxilo. Contener el adyuvante de reticulación (IV) con un grupo de metacrililo, un grupo de acrililo, y uno o más grupos de hidroxilo, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede aumentar drásticamente la resistencia a la abrasión y las características mecánicas, cuando se compara con composiciones que usan un adyuvante de reticulación convencional que no tiene

un grupo de acrilóilo. El mecanismo detallado de esto no está claro; sin embargo, está provocado presumiblemente porque el uso del adyuvante de reticulación (IV) con la estructura específica aumenta la compatibilidad del adyuvante de reticulación, conduciendo de este modo a que la estructura de reticulación esté dispuesta uniformemente.

5 El número de grupos de hidroxilo que posee el adyuvante de reticulación (IV) puede ser uno o más, en el que su límite superior es preferiblemente 8 o inferior, más preferiblemente 6 o inferior, mientras que es aún más preferiblemente 3 o inferior. El número particularmente preferible de grupos de hidroxilo que posee el adyuvante de reticulación (IV) es uno.

10 El adyuvante de reticulación (IV) puede tener, además del grupo de metacrilóilo, el grupo de acrilóilo, y el grupo de hidroxilo, otro grupo funcional tal como, por ejemplo, una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo fluoro, un grupo de sililo, y similares.

15 Desde los puntos de vista de las características mecánicas, la resistencia a la abrasión y resistencia térmica, el adyuvante de reticulación (IV) que tiene, junto con un grupo de metacrilóilo, un grupo de acrilóilo, y uno o más grupos de hidroxilo, un grupo de alquileno con de 3 a 12 átomos de carbono (preferiblemente en el intervalo de 3 a 8, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 6, mientras que aún más preferiblemente 3) es preferible. Desde los puntos de vista de la resistencia a la abrasión y resistencia térmica, el adyuvante de reticulación (IV) que tiene un grupo de alquileno con de 3 a 12 átomos de carbono que contiene al menos un grupo de hidroxilo entre el grupo de metacrilóilo y el grupo de acrilóilo es preferible.

Mientras tanto, tanto el grupo de metacrilóilo como el grupo de acrilóilo puede estar unido a un átomo de oxígeno, a saber, estos grupos pueden ser un grupo de metacrilóiloxi y un grupo acrilóiloxi, respectivamente.

20 Entre ellos, desde los puntos de vista de la resistencia a la abrasión y la resistencia térmica, el metacrilato de 2-hidroxi-3-acrilóiloxipropilo es preferible como el adyuvante de reticulación (IV).

25 Estos adyuvantes de reticulación (IV) pueden prepararse, por ejemplo, desplazando dos de los grupos de hidroxilo de un alcohol trivalente o superior con un grupo de acrilóiloxi y un grupo de metacrilóiloxi. Con relación al alcohol trivalente o superior, pueden mencionarse alcoholes trivalentes o superiores con de 3 a 12 átomos de carbono (preferiblemente en el intervalo de 3 a 8, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 6, mientras que aún más preferiblemente 3), en el que un ejemplo ilustrativo del mismo incluye glicerina (glicerol), trimetilopropano, pentaeritrol, diglicerol, dimetilopropano y dipentaeritrol.

30 El contenido del adyuvante de reticulación (IV) en la mezcla que ha de usarse en la presente invención, está en el intervalo de 1 parte en masa a 50 partes en masa, preferiblemente en el intervalo de 5 partes en masa a 45 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 10 partes en masa a 40 partes en masa, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 20 partes en masa a 37 partes en masa, cada contenido es relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I). Si el contenido es inferior a 1 parte en masa relativa a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), las características mecánicas, resistencia a la abrasión y resistencia térmica de la composición de elastómero termoplástico que ha de obtenerse se vuelven malas; por otra parte, si el contenido es superior a 50 partes en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico que ha de obtenerse se vuelve insuficiente.

40 La mezcla que ha de usarse en la presente invención puede contener un adyuvante de reticulación distinto al adyuvante de reticulación (IV) con un grupo de metacrilóilo, un grupo de acrilóilo y uno o más grupo de hidroxilo, hasta donde los efectos de la presente invención no se alteren. En este caso, desde los puntos de vista de características mecánicas, resistencia a la abrasión y resistencia térmica, su contenido es preferiblemente 30% en masa o inferior, más preferiblemente 15% en masa o inferior, mientras que aún más preferiblemente 5% en masa o inferior, cada contenido es relativo al adyuvante de reticulación (IV).

Componente (V)

45 Un ejemplo ilustrativo del ablandador para caucho (V) incluye aceites para facilitar la elaboración con base de aceite, tales como aceite para facilitar la elaboración con base de alcanos y un aceite para facilitar la elaboración con base de nafteno, aceites para facilitar la elaboración con base aromática, aceite de silicona, ablandadores con base de aceite vegetal tal como aceite de cacahuete y colofonia, y ablandadores sintéticos tales como oligómero de etileno- α -olefina, polibuteno líquido y polibutadieno de bajo peso molecular.

50 Con relación al ablandador para caucho (V), es preferible especialmente un ablandador con una viscosidad dinámica a 40°C en el intervalo de 20 mm²/s a 800 mm²/s (preferiblemente en el intervalo de 40 mm²/s a 600 mm²/s, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 60 mm²/s a 500 mm²/s). Mientras tanto, los valores de viscosidad dinámica se obtienen mediante mediciones conformes a la norma JIS K2283.

Con relación al ablandador para caucho (V), es preferible un aceite para facilitar la elaboración con base de aceite, mientras que es más preferible un aceite para facilitar la elaboración con base de alcanos.

55 El ablandador para caucho (V) puede usarse individualmente, o simultáneamente dos o más de los ablandadores.

Con relación al ablandador para caucho (V), tal como, por ejemplo, aceites para facilitar la elaboración con base de alcanos y aceites para facilitar la elaboración con base de nafteno (preferiblemente aceites para facilitar la elaboración con base de alcanos) de la serie de "Diana Process Oil" (marca registrada, comercializada por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), pueden usarse.

5 El contenido del ablandador para caucho (V) en la mezcla que ha de usarse en la presente invención está en el intervalo de 30 partes en masa a 250 partes en masa, preferiblemente en el intervalo de 50 partes en masa a 200 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 50 partes en masa a 140 partes en masa, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 50 partes en masa a 130 partes en masa, cada contenido es relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I). Si el contenido es superior a 250 partes en masa relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), no sólo se reducen las características mecánicas de la composición de elastómero termoplástico obtenida, sino también el ablandador para caucho (V) tiende a desparramarse fácilmente de un artículo moldeado obtenido a partir de la composición de elastómero termoplástico. Por otra parte, si el contenido es inferior a 30 partes en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico se vuelve insuficiente.

15 Otros componentes

La mezcla que ha de usarse en la presente invención puede contener otro polímero hasta donde los efectos de la presente invención no se alteren. Un ejemplo ilustrativo del otro polímero incluye resinas con base de poli(fenilenéter), resinas con base de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 6-6, poliamida 6-10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6-12, poli(hexametildiamina tereftalamida), poli(hexametildiamina isoftalamida), y poliamina que contiene el grupo de xileno; resinas con base de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); resinas con base acrílica tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo); resinas con base de polioximetileno tales como homopolímero de polioximetileno y copolímero de polioximetileno; resinas con base de estireno tales como homopolímero de estireno, homopolímero de α -metilestireno; resina de acrilonitrilo-estireno y resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas de policarbonato; caucho de copolímero de etileno-propileno (EPM) y caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM); caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de estireno-isopreno, o productos hidrogenados o productos modificados de ellos; caucho natural; caucho de isopreno sintético, caucho de polisopreno líquido, o productos hidrogenados o productos modificados de ellos; caucho de cloropreno; caucho acrílico; caucho butílico; caucho de acrilonitrilo-butadieno; caucho de epilclorhidrina; caucho de silicona; caucho que contiene flúor; polietileno clorosulfonado; caucho de uretano; 20 elastómero con base de poliuretano; elastómero con base de poliamida; elastómero con base de estireno; elastómero con base de poliéster, y resina blanda de cloruro de vinilo. Pueden usarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos.

En el caso en que la mezcla contenga esos otros polímeros, su contenido (si contiene dos o más polímeros, su contenido total) es, por ejemplo, preferiblemente 200 partes en masa o inferior, más preferiblemente 100 partes en masa o inferior, más preferiblemente 50 partes en masa o inferior, aún más preferiblemente 20 partes en masa o inferior, mientras que es preferiblemente de manera particular 10 partes en masa o inferior, cada contenido es relativo a 100 partes en masa del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), hasta donde las características mecánicas de la composición de elastómero termoplástico que ha de obtenerse no se alteren.

Además, la mezcla que ha de usarse en la presente invención puede contener una carga inorgánica si es necesario. Un ejemplo ilustrativo de la carga inorgánica incluye carbonato cálcico, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de humo, sulfato de bario, mica, fibra de vidrio, filamentos, fibra de carbono, carbonato magnésico, polvo de vidrio, polvo metálico, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno y óxido de cinc, en el que uno, dos o más de ellos puede estar contenido en la mezcla. Si la mezcla contiene una carga inorgánica, su contenido está en el intervalo que no altere los efectos de la presente invención, por ejemplo, preferiblemente 50 partes en masa o inferior, más preferiblemente 20 partes en masa o inferior, mientras que aún más preferiblemente 10 partes en masa o inferior, cada contenido es relativo a 100 partes en masa de la composición de elastómero termoplástico.

Además, la mezcla que ha de usarse en la presente invención puede contener, si es necesario, una clase o más seleccionada del grupo que consiste en piroretardante, lubricante, estabilizante a la luz, pigmento, estabilizante térmico, agente antiturbidez, agente antiestático, agente separador, absorbente de UV, estabilizante de resistencia térmica, antioxidante, agente colorante, etcétera. Entre ellos, un ejemplo ilustrativo del antioxidante incluye antioxidantes con base de fenol impedido, antioxidantes con base de amina impedida, antioxidantes con base de fósforo, antioxidantes con base de azufre.

Método de producción de la composición de elastómero termoplástico

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede obtenerse mediante tratamiento térmico de la mezcla mencionada anteriormente, que contiene cada uno de los componentes con las cantidades respectivas mencionadas anteriormente, en estado fundido. Desde un punto de vista de reticular dinámicamente la mezcla, el tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente con agitación o mezclado de la mezcla.

Con relación al aparato para llevar a cabo el tratamiento térmico de la mezcla en estado fundido, puede usarse

cualquier aparato de amasado en estado fundido que pueda mezclar uniformemente los componentes respectivos. Un ejemplo ilustrativo del aparato como éste incluye amasadores en estado fundido tales como un extrusor de tornillo único, un extrusor de dos tornillos, un mezclador Banbury, un rodillo caliente, y diversos amasadores. Entre ellos, es preferible un extrusor de doble tornillo desde el punto de vista de que la fuerza de cizallamiento durante el amasado sea grande, para que la dispersión pueda hacerse de manera fina y uniforme, y también sea posible una operación continua.

En el caso en el que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se produzca usando un extrusor de tornillo único o un extrusor de doble tornillo, puede usarse un extrusor, o alternativamente, para dispersar los componentes respectivos más eficazmente, puede llevarse a cabo sucesivamente un tratamiento térmico (preferiblemente amasado en estado fundido) en las etapas, usando dos o más extrusores.

La temperatura del tratamiento térmico puede seleccionarse arbitrariamente en el intervalo de temperatura en el cual la resina con base de olefina (II) está fundida y puede tener lugar la reacción del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I) con el agente de reticulación (III). Por consiguiente, la temperatura, de manera general, está preferiblemente en el intervalo de 140°C a 270°C, más preferiblemente en el intervalo de 160°C a 240°C, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 170°C a 240°C. El tiempo del tratamiento térmico está preferiblemente en el intervalo de 30 segundos a 5 minutos, mientras que más preferiblemente en el intervalo de 45 segundos a 3 minutos.

Moldeando la composición de elastómero termoplástico obtenida del modo descrito anteriormente, usando hasta este momento métodos conocidos tales como, por ejemplo, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, y moldeo por calandrado, puede obtenerse el artículo moldeado de la presente invención. Además, mediante un método de moldeo de dos colores, puede prepararse un material compuesto con otros miembros (por ejemplo, materiales poliméricos tales como polietileno, polipropileno, elastómero con base de olefina, resina de ABS y poliamida, así como metal, madera y tejido).

Mientras tanto, el índice de flujo de fusión (MFR) de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, determinado en las condiciones de 230°C y 10 kg, cae aproximadamente en el intervalo de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min, más específicamente de 1 g/10 min a 35 g/10 min, mientras que aún más específicamente en el intervalo de 1,5 g/10 min a 27 g/10 min. Cuando el MFR cae dentro de este intervalo, la aptitud para la elaboración en moldeo es buena.

Su pérdida por abrasión mediante el ensayo de abrasión DIN cae aproximadamente en el intervalo de 1 mm³ a 100 mm³, mientras que más específicamente en el intervalo de 5 mm³ a 70 mm³.

Su resistencia a la tracción cae aproximadamente en el intervalo de 10 MPa a 30 MPa, mientras que más específicamente en el intervalo de 10 MPa a 20 MPa. Su alargamiento de rotura cae aproximadamente en el intervalo de 500% a 900%, mientras que más específicamente en el intervalo de 550% a 800%.

Mientras tanto, el MFR, la pérdida por abrasión, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de la composición de elastómero termoplástico como se describen anteriormente, son los valores determinados mediante los métodos descritos en los ejemplos.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en más detalle mediante ejemplos y similares. Sin embargo, la presente invención no está limitada a tales ejemplos.

Además, lo siguiente se usa como los componentes respectivos usados en los ejemplos y ejemplos comparativos de más adelante.

Además, el peso molecular promedio en número se determinó como un valor relativo al poliestireno como patrón, llevando a cabo la determinación por cromatografía de filtración en gel (GPC) en las condiciones siguientes.

(Condiciones para la determinación por GPC)

Columna: "TSKgel G4000HXL" (marca registrada) x 2 (fabricada por Tosoh Corporation (temperatura de la columna: 40°C))

Fase móvil: tetrahidrofurano (caudal: 1 ml/min)

Detector: refractómetro diferencial (se conecta además un detector de longitud de onda múltiple (longitud de onda de detección: 254 nm))

Material patrón: poliestireno patrón TSK (fabricado por Tosoh Corporation)

Concentración de la muestra: 0,06% en masa

Producción del copolímero en bloque polimerizado mediante adición

Ejemplo de producción 1. Producción del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I)-1

5 En un autoclave equipado con un aparato de agitación se añadieron 30 kg de ciclohexano, 14 ml de sec-butil litio (disolución 1,3 M en ciclohexano), y 778 g de una mezcla de p-metilestireno/estireno = 30/70 (relación de masas); y la polimerización se llevó a cabo a 50°C durante 120 minutos. Luego, se añadieron 3630 g de una mezcla de isopreno/butadieno = 60/40 (relación de masas); y la polimerización se llevó a cabo durante 120 minutos. Después, se añadieron además 778 g de una mezcla de p-metilestireno/estireno = 30/70 (relación de masas), y después se llevó a cabo la polimerización durante 120 minutos, la polimerización se detuvo añadiendo metanol, para obtener un líquido mixto de reacción que contenía copolímero tribloque de poli-(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno)-poli(p-metilestireno/estireno).

10 En el líquido mixto de reacción se añadió un catalizador de hidrogenación preparado a partir de octoato de níquel y triisopropilaluminio, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación, a 80°C en atmósfera de hidrógeno de 1 MPa, durante 5 horas, para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli-(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno)-poli(p-metilestireno/estireno) [de aquí en adelante, se hará referencia a este producto hidrogenado como el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I)-1].

15 El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I)-1 obtenido fue de 360000; la relación de cada bloque de polímero fue de 15/70/15 (relación de masas) [bloque de polímero A/bloque de polímero B/bloque de polímero A]; y el índice de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) fue de 99% en moles a partir del resultado de determinación por ¹H RMN.

Ejemplo de producción 2. Producción del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (1) (para comparación)

20 En un autoclave equipado con un aparato de agitación se añadieron 30 kg de ciclohexano y 20 ml de una disolución 1,3 M de sec-butil litio en ciclohexano; y luego se añadieron 778 g de estireno durante un periodo de 30 min; y la polimerización se llevó a cabo a 50°C durante 120 minutos. Luego, se añadieron 3630 g de una mezcla de isopreno/butadieno = 60/40 (relación de masas) durante un periodo de 60 min; y la polimerización se llevó a cabo durante 120 minutos a la misma temperatura. Después, se añadieron además 778 g de estireno durante un periodo de 30 minutos; y después se llevó a cabo la polimerización durante 120 minutos a la misma temperatura, para obtener un líquido mixto de reacción que contenía copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno.

30 En el líquido mixto de reacción se añadió un catalizador de hidrogenación preparado a partir de octoato de níquel y triisopropilaluminio, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a 80°C en atmósfera de hidrógeno de 1 MPa, durante 5 horas, para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno [de aquí en adelante, se hará referencia a este producto hidrogenado como el copolímero en bloque polimerizado mediante adición (1)].

El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero en bloque polimerizado mediante adición (1) obtenido fue de 360000; la relación de cada bloque de polímero fue de 15/70/15 (relación de masas); y el índice de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) fue de 99% en moles a partir del resultado de determinación por ¹H RMN.

35 Las propiedades físicas de los copolímeros en bloque polimerizados mediante adición obtenidos en los ejemplos de producción 1 y 2 se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo de producción	Copolímero en bloque polimerizado mediante adición		Unidad de compuesto de vinilo aromático [bloque de polímero A] (relación de masas)	Compuesto de dieno conjugado [bloque de polímero B] (relación de masas)	Relación de bloques de polímero [A/B/A] (relación de masas)	Peso molecular promedio en número	Índice de hidrogenación (% en moles)
	1	(I)-1	p-MeSt/St (30/70)	isopreno/butadieno (60/40)	15/70/15	360000	99
2	(1)	St	isopreno/butadieno (60/40)	15/70/15	360000	99	

Explicación de abreviaturas en la tabla 1

40 p-MeSt/St: unidad estructural derivada de p-metilstireno/unidad estructural derivada de estireno

ES 2 710 010 T3

[Resina con base de olefina (II)]

Homopolímero de propileno [nombre comercial: "Prime Polypro E111G"; MFR: 0,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg); punto de fusión: 165°C; fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.]

Agente de reticulación (III)

5 (III)-1: 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano [nombre comercial: "Perhexa 25B-40"; fabricado por NOF Corp.]

(III)-2: peróxido de dicumilo [nombre comercial: "Percumil D-40"; fabricado por NOF Corp.]

Adyuvante de reticulación (IV)

(IV)-1: metacrilato 2-hidroxi-3-acriloiloxipropilo [nombre comercial: "NK Ester 701A"; fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.]

10 (2): dimetacrilato de glicerol [nombre comercial: "NK Ester 701"; fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.]

(3): trimetacrilato de trimetilpropano [nombre comercial: "NK Ester TMPT"; fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.]

(4): isocianurato de trialilo [nombre comercial: "TAIC WH-60"; fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.]

15 (5): dimetacrilato de hexanodiol [nombre comercial: "NK Ester HD-N"; fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.]

Ablandador para caucho (V)

(V)-1: aceite para facilitar la elaboración con base de alcanos [nombre comercial: "PW-380"; viscosidad dinámica: 381,6 mm²/s (40°C); fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.]

20 (V)-2: aceite para facilitar la elaboración con base de alcanos [nombre comercial: "PW-90"; viscosidad dinámica: 95,54 mm²/s (40°C); fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.]

Ejemplos de 1 a 5 y ejemplos comparativos de 1 a 6

25 Después de que los componentes respectivos mostrados en la tabla 2 se premezclaran con cada relación de mezcla (unidad: partes en masa) para obtener una mezcla, se alimentó un extrusor de doble tornillo con toda la mezcla (fabricado por The Japan Steel Works, Ltd.), se amasó en estado fundido de 170°C a 200°C y con la velocidad de rotación de 300 min⁻¹, y luego se cortó en caliente para producir una composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos.

30 La composición de elastómero termoplástico obtenida en forma de gránulos se moldeó por inyección, usando la máquina de moldeo por inyección ("IS-55 EPN"; presión de apriete del molde de 55 x 10³; fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) en las condiciones de la temperatura de fusión de 230°C y la temperatura del molde a 40°C, para obtener un artículo moldeado en forma de una lámina con el tamaño de 110 mm x 110 mm x 2 mm (longitud x anchura x espesor).

Usando la composición de elastómero termoplástico en forma de un gránulo o en forma de un artículo moldeado en forma de lámina, se determinó cada propiedad física mediante el método siguiente. Los resultados se muestran en la tabla 2.

35 (1) Determinación del índice de flujo de fusión (MFR)

Se determinó el MFR (g/10 min) de la composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos mediante el método conforme a la norma JIS K7210, en condiciones de 230°C y 10 kg de carga.

(2) Determinación de la pérdida por abrasión

40 La resistencia a la abrasión del artículo moldeado en forma de lámina se estudió conforme a la norma JIS K6264-2, usando la máquina de ensayos de abrasión DIN (nombre del producto: "DIN Abrasion Testing Machine GT-7012-D"; fabricada por GOTECH TESTING MACHINES Inc.).

45 En esta máquina de ensayos de abrasión DIN, el ensayo se lleva a cabo como sigue: un tambor con un diámetro de 150 mm y una anchura de 460 mm, con un papel para pulir #60 enrollado sobre su superficie, se hace rotar a la velocidad de 0,32 m/s, y una muestra para el ensayo de abrasión se presiona sobre este papel de pulir del tambor con una carga de 10 N para que se desgaste por fricción. En el ensayo, para homogeneizar la superficie de desgaste, en primer lugar, la muestra para el ensayo de abrasión se sometió a una fricción preliminar. La fricción preliminar se llevó a cabo presionando la muestra para el ensayo de abrasión sobre el tambor durante 20 min en una atmósfera de 23°C. Luego, después de haber pesado la muestra para el ensayo de abrasión después de esta fricción preliminar, se llevó

5 a cabo el ensayo principal. En el ensayo principal, la muestra después de la fricción preliminar se presionó sobre el tambor durante 40 min, y luego, se determinó su peso. Se obtuvo la diferencia de peso antes y después del ensayo principal (se hace referencia a esta diferencia como el peso de abrasión). Mientras tanto, para anular el efecto del estado de desgaste del papel de pulir, se determinó el peso de abrasión de un caucho estándar con el mismo procedimiento que el anterior.

En la presente memoria, el volumen de abrasión (pérdida por abrasión) A (mm^3) puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación, en la que W_1 representa el peso de abrasión del caucho estándar, W_2 representa el peso de abrasión de la muestra para el ensayo de abrasión, y S representa la densidad relativa de la muestra para el ensayo de abrasión. La resistencia a la abrasión es mayor cuando el valor para la pérdida por abrasión es menor.

10
$$A = (W_2 \times 200)/(W_1 \times S)$$

(3) Determinación de la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura

15 La composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos se moldeó por inyección, de manera similar a la de para la evaluación de la resistencia a la abrasión, para obtener una lámina; y luego, se troqueló de esta lámina una pieza para ensayo con una forma de mancuerna-5 "dumbbell-5" conforme a la norma JIS K6251. La pieza para ensayo obtenida de este modo se sometió al ensayo de tracción en las condiciones de temperatura a 23°C, la velocidad de estirado de 500 mm/min, y la distancia mandril-mandril de 5 cm, para determinar la resistencia a la tracción (MPa) y el alargamiento de rotura (%).

Tabla 2

	Componente	Ejemplo						Ejemplo comparativo						
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	6	
(I)	Copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I)-1	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	
(II)	Copolímero en bloque polimerizado mediante adición (1)													100
(III)	Resina con base de olefina (II)	35	30	40	30	45		30	30	25	40	30	30	35
	Agente de reticulación (III)-1	2	1	4	2			1	1	1	1	1	1	2
(IV)	Agente de reticulación (III)-2					2								
	Adyuvante de reticulación (IV)-1	35	30	20	13	30		0,5						35
	Adyuvante de reticulación (2)								30					
(V)	Adyuvante de reticulación (3)									30				
	Adyuvante de reticulación (4)										30			
	Adyuvante de reticulación (5)											30		
	Ablandador para caucho (V)-1	120												120
	Ablandador para caucho (V)-2		105	100	110	145		105	105	105	105	105	105	
Resultado de evaluación	(1) MFR (g/10 min)	1,8	3,2	5,1	12	25		39	32	1,6	2,6	45	83	
	(2) Pérdida por abrasión (mm ³)	10	6	26	48	62		107	101	162	223	123	246	
	(3) Resistencia a la tracción (MPa)	14,2	15,0	11,8	10,5	10,1		9,9	9,8	8,8	4,2	8,8	8,3	
	Alargamiento de rotura (%)	650	690	700	560	630		560	570	510	210	510	470	

De la tabla 2, puede verse que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención es excelente tanto en características mecánicas como en resistencia a la abrasión.

Por otra parte, en el ejemplo comparativo 1, en el que el contenido del adyuvante de reticulación (IV)-1 fue inferior a 1 parte en masa, la resistencia a la abrasión disminuyó drásticamente. En los ejemplos comparativos de 2 a 5, también, en los que los adyuvantes de reticulación distintos a los estipulados en la presente invención se usaron, la resistencia a la abrasión disminuyó drásticamente, y conduciendo también a un resultado insatisfactorio en características mecánicas. En el ejemplo comparativo 6, en el que se usó el copolímero en bloque polimerizado por adición (1) sin la unidad estructural (a) derivada de un estireno con un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono unido al anillo de benceno, tanto la resistencia a la abrasión como las características mecánicas disminuyeron drásticamente.

10 Aplicabilidad industrial

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede usarse eficazmente en una amplia variedad de aplicaciones tales como, por ejemplo, partes interiores y exteriores de automóviles, tales como paneles de instrumentos, recubrimientos aislantes de piñón y cremallera, recubrimientos aislantes de la suspensión, recubrimientos aislantes de la junta homocinética, parachoques, molduras laterales, burletes, guardabarros, emblemas, asientos de piel, alfombrillas, reposabrazos, cubiertas de airbag, cubiertas para volante, molduras de línea de cinturón, soportes de flash, engranajes y pomos; mangueras y tubos tales como mangueras de presión, mangueras contra incendios, mangueras para recubrimientos, mangueras para lavadoras, tuberías de combustible, tubos hidráulicos y neumáticos, y tubos para diálisis; materiales de agarre para diversos productos (por ejemplo, tijeras, drivers, cepillos de dientes, bolígrafos y cámaras); electrodomésticos tales como juntas para frigoríficos, paragolpes para aspiradores, películas de protección para teléfonos móviles, y cuerpos impermeables; partes para máquinas de oficina tales como rodillos para alimentación y cilindros bobinadores para fotocopiadoras; accesorios tales como hojas para sofás y sillas; partes tales como cubreinterruptores, ruedas, tacos, cubiertas de goma para patas; materiales de construcción tales como placas de acero revestidas y madera contrachapada revestida; artículos deportivos tales como gafas de natación, tubos de buceo, bastones de esquí, botas de esquí, botas de snowboard, materiales para superficie de esquí o snowboard, cubiertas de bolas de golf, calzados diversos, y suelas exteriores de calzado; suministros médicos tales como juntas para jeringas y tubos para enrollar; materiales industriales tales como cintas transportadoras, cinturones eléctricos, y cilindros para granuladoras; miembros elásticos de artículos sanitarios tales como pañales de papel, cataplasmas y vendas; aplicaciones para cintas tales como cintas para el pelo, muñequeras, correas para reloj, y cintas para gafas; y otros artículos tales como cadenas para nieve, materiales para revestimiento de cables, bandejas, películas, láminas, material de papelería, juguetes, y artículos diversos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de elastómero termoplástico, en la que dicha composición se obtiene mediante tratamiento térmico de una mezcla en estado fundido, y la mezcla comprende:
- 5 100 partes en masa de al menos un copolímero en bloque polimerizado mediante adición (I), seleccionado del grupo que consiste en un copolímero en bloque y un producto hidrogenado del mismo, el copolímero en bloque comprende un bloque de polímero A que comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinílico aromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico del mismo, y un bloque de polímero B que comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado,
- 10 de 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina con base de olefina (II),
de 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (III),
de 1 parte en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV) que comprende un grupo de metacrililo, un grupo de acrililo y uno o más grupos de hidroxilo, y
de 30 partes en masa a 250 partes en masa de un ablandador para caucho (V).
- 15 2. La composición de elastómero termoplástico conforme a la reivindicación 1, en la que el adyuvante de reticulación (IV) comprende un grupo de alquileo con de 3 a 12 átomos de carbono.
3. La composición de elastómero termoplástico conforme a la reivindicación 1 o 2, en la que el adyuvante de reticulación (IV) comprende un grupo de alquileo con de 3 a 12 átomos de carbono, y que contiene al menos un grupo de hidroxilo entre el grupo de metacrililo y el grupo de acrililo.
- 20 4. La composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el adyuvante de reticulación (IV) es metacrilato de 2-hidroxi-3-acrililoioxipropilo.
5. La composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la unidad estructural (a) es una unidad estructural derivada de p-metilestireno.
- 25 6. Un artículo moldeado que comprende la composición de elastómero termoplástico conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.