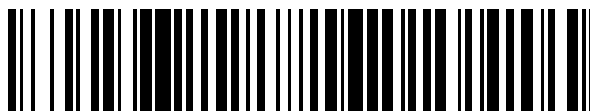


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 149**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/02** (2006.01) **C08L 91/00** (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)  
**C08L 19/00** (2006.01)  
**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08F 287/00** (2006.01)  
**C08F 291/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2015 PCT/JP2015/074546**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031992**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2015 E 15835064 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 3187537**

54 Título: **Composición de elastómero termoplástico**

30 Prioridad:

**29.08.2014 JP 2014175799**

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

**30.04.2019**

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 2 711 149 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

### Campo Técnico

La presente invención se refiere a una composición de elastómero termoplástico.

### 5 Técnica de Antecedentes

En los últimos años, elastómeros termoplásticos que son un material blando similar al caucho que no requieren un proceso de vulcanización, al tiempo que tienen una capacidad de procesamiento en el molde similar a una resina termoplástica, se han utilizado en campos tales como partes de automóviles, partes de aparatos eléctricos de consumo, revestimientos de cables eléctricos, partes para el cuidado médico, calzado y artículos diversos. Entre los elastómeros termoplásticos, los elastómeros termoplásticos a base de estireno típicamente representados por un copolímero de bloques o un producto hidrogenado del mismo se utilizan como materiales que tienen una excelente flexibilidad, capacidad de procesamiento en el molde, etcétera, en donde el copolímero de bloques o el producto hidrogenado del mismo tiene un bloque de polímero que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y un bloque de polímero que incluye una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; sin embargo, se requiere que tengan una resistencia a la abrasión mejorada.

Mientras tanto, la presente solicitante desarrolló previamente la siguiente composición (1) como un elastómero termoplástico que es excelente en la recuperación de la distorsión a alta temperatura (resistencia térmica), capacidad de procesamiento en el molde, características del caucho y flexibilidad (véase PTL 1).

(1) Una composición de elastómero termoplástico, en donde la composición se obtiene reticulando dinámicamente una mezcla en una condición fundida de la misma, teniendo la mezcla la relación de mezcla: 100 partes en masa de al menos un copolímero de bloques polimerizado por adición (I<sub>0</sub>) seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de bloques y un producto hidrogenado del mismo, en donde el copolímero de bloques y el producto hidrogenado del mismo contienen uno o más bloques de polímero (A) que incluyen una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y uno o más bloques de polímero (B) que incluyen 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 alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno del mismo; 10 partes en masa a 300 partes en masa de una poliolefina (II); 0 partes en masa a 300 partes en masa de un suavizante para caucho (III); y 0,1 partes en masa a 20 partes en masa de un agente de reticulación (IV); y, además, el copolímero de bloques polimerizado por adición (I<sub>0</sub>) está reticulado al menos en una parte del bloque de polímero (A) en la composición de elastómero termoplástico.

Y después, la presente solicitante desarrolló adicionalmente la siguiente composición (2) como una composición de elastómero termoplástico que proporciona un artículo moldeado que es excelente en la recuperación de la distorsión a alta temperatura (resistencia térmica), capacidad de procesamiento por extrusión en molde y propiedades de superficie (véase PTL 2).

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

### Lista de Citas

#### Bibliografía de patentes

PTL 1: Patente Japonesa N° 3946080

50 PTL2: Patente Japonesa N° 5085174

### Sumario de la Invención

#### Problema técnico

En PTL 1 y PTL 2 se describe que las composiciones de elastómeros termoplásticos en las mismas son excelentes

en diversas propiedades físicas que incluyen resistencia térmica o en diversas características; sin embargo, estas composiciones no tienen necesariamente la suficiente resistencia a la abrasión que se requiere para diversos usos ni la suavidad de la superficie que influye en la apariencia; y, por lo tanto, se ha demostrado que todavía necesitan algunas mejoras adicionales.

- 5 Por consiguiente, el problema de la presente invención es proporcionar una composición de elastómero termoplástico que sea excelente no solo en características mecánicas, sino también en resistencia a la abrasión y suavidad de la superficie.

### Solución al Problema

La presente invención se refiere a los siguientes [1] a [8].

- 10 [1] Una composición de elastómero termoplástico, en donde la composición incluye la siguiente composición reticulada (X) y el siguiente copolímero de bloques hidrogenado (Y) con una relación de masa en el intervalo de  $(X)/(Y) = 10/90$  a  $90/10$ ;

15 siendo la composición reticulada (X) una composición obtenida por tratamiento térmico de una composición en un estado fundido de la misma, incluyendo dicha composición: 100 partes en masa de al menos un copolímero de bloques (I) seleccionado de un grupo que consiste en un copolímero de bloques y un producto hidrogenado del mismo, incluyendo dicho copolímero de bloques un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno del mismo y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina a base de olefina (II); 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente reticulante (III); 1 parte en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV); y 30 partes en masa a 250 partes en masa de un suavizante para caucho (V); y

20 siendo el copolímero de bloques hidrogenado (Y) un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloques que tiene al menos dos bloques de polímero C, que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y al menos un bloque de polímero D que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado, con la condición de que el copolímero de bloques (I) no esté incluido en el mismo.

- 25 [2] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con [1], en donde el bloque de polímero C que posee el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es un bloque de polímero que incluye principalmente una unidad estructural derivada de estireno o  $\alpha$ -metilestireno.

30 [3] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con [1], en donde el bloque de polímero C que posee el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es un bloque de polímero que incluye principalmente una unidad estructural derivada de  $\alpha$ -metilestireno.

- 35 [4] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [3], en donde el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) del copolímero de bloques hidrogenado (Y) está en el intervalo de 30.000 a 300.000.

[5] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [4], en donde el copolímero de bloques hidrogenado (Y) incluye:

(1) el bloque de polímero C que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 50.000 y

40 (2) el bloque de polímero D que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 30.000 e incluye un bloque de polímero d1 que tiene menos de 30% en moles de una cantidad de enlaces 1,4 en una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero y un bloque de polímero d2 que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 290.000 y 30% en moles o más de una cantidad de enlaces 1,4 en una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero.

- 45 [6] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [5], en donde la unidad estructural (a) es una unidad estructural derivada de p-metilestireno.

[7] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], en donde el agente reticulante (III) es al menos un tipo seleccionado de peróxidos orgánicos.

- 50 [8] La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [7], en donde el adyuvante reticulante (IV) es un compuesto que tiene 2 o más grupos funcionales que pertenecen a al menos un tipo seleccionado de un grupo que consiste en un grupo metacrililoilo y un grupo acrililoilo.

### Efectos Ventajosos de la Invención

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de elastómero termoplástico que es excelente no solo en características mecánicas, sino también en resistencia a la abrasión y suavidad de la superficie.

### 5 Descripción de Realizaciones

En la siguiente descripción, la redacción restrictiva "siendo preferible" puede elegirse arbitrariamente y una combinación de expresiones restrictivas con "siendo preferible" significa que es más preferible.

[Composición de Elastómero Termoplástico]

10 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención es una composición de elastómero termoplástico que incluye la siguiente composición reticulada (X) y el siguiente copolímero de bloques hidrogenado (Y) con una relación de masa en el intervalo de (X)/(Y) = 10/90 a 90/10;

15 siendo la composición reticulada (X) una composición obtenida por tratamiento térmico de una composición en un estado fundido de la misma, incluyendo dicha composición: 100 partes en masa de al menos un copolímero de bloques (I) seleccionado de un grupo que consiste en un copolímero de bloques y un producto hidrogenado del mismo, teniendo dicho copolímero de bloques un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno del mismo y un bloque de polímero B que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina a base de olefina (II); 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente reticulante (III); 1 parte en masa a 50 partes en masa de un adyuvante de reticulación (IV); y 30 partes en masa a 250 partes en masa de un suavizante para caucho (V); y

20 siendo el copolímero de bloques hidrogenado (Y) un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloques que tiene al menos dos bloques de polímero C, que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y al menos un bloque de polímero D que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado, con la condición de que el copolímero de bloques (I) no esté incluido en el mismo.

25 La relación de masa de la composición reticulada (X) al copolímero de bloques hidrogenado (Y), (X)/(Y), está preferiblemente en el intervalo de 20/80 a 90/10, más preferiblemente en el intervalo de 20/80 a 80/20, aunque aún más preferiblemente en el intervalo de 30/70 a 80/20.

30 Además, en la composición de elastómero termoplástico, la cantidad total de la composición reticulada (X) y el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es, desde el punto de vista de las características mecánicas, así como la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie, preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 70% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, más preferiblemente 90% en masa o más, mientras que aún más preferiblemente 95% en masa o más.

35 De aquí en adelante, la composición reticulada (X) se describirá en primer lugar.

{Composición reticulada (X)}

[(I) Componente]

40 El componente (I) es al menos un copolímero de bloques seleccionado de un grupo que consiste en un copolímero de bloques y un producto hidrogenado del mismo, en donde el copolímero de bloques tiene un bloque de polímero A que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno, en el que un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno del mismo (de aquí en adelante, a este estireno se le alude a veces 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, a este copolímero de bloque se le alude a veces simplemente como copolímero de bloque (I)).

45 Aquí se ha de señalar que la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático" significa que 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático (de aquí en adelante, a esta unidad estructural se la aludirá a veces simplemente como la unidad de compuesto de vinilo aromático) sobre la base de la masa total del bloque de polímero A está contenida en el mismo. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático en el bloque de polímero A es más preferiblemente de 70% en masa o más, aún más preferiblemente de 90% en masa o más, mientras que es particularmente preferible 95% en masa o más, siendo cada uno de los contenidos sobre la base de la masa total del bloque de polímero A.

Además, la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado"

significa que 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado (de aquí en adelante, a esta unidad estructural se la aludirá a veces simplemente como unidad de compuesto de dieno conjugado) sobre la base de la masa total del bloque de polímero B está contenida en el mismo. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero B es más preferiblemente de 70% en masa o más, aún más preferiblemente de 90% en masa o más, mientras que es particularmente preferible de 95% en masa o más, siendo cada uno de los contenidos sobre la base de la masa total del bloque de polímero B.

A continuación, en primer lugar se describirán en detalle el bloque de polímero A y el bloque de polímero B.

- Bloque de polímero A -

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

Un ejemplo ilustrativo del alquilestireno que da la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A incluye alquilestirenos, cuyo grupo alquilo 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 alquilo de los alquilestirenos arriba mencionados está (o están) sustituido(s) con un átomo de halógeno (o átomos de hidrógeno). Un ejemplo más específico del alquilestireno que da 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-estireno, 3-metil-5-estireno, 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, dando la unidad estructural (a).

Si el grupo alquilo, que está unido al anillo de benceno de la unidad estructural (a), tiene 9 o más átomos de carbono, su reactividad con el agente reticulante (III) se vuelve más baja, de modo que la formación de la estructura reticulante se vuelve difícil. Desde el mismo punto de vista, en el alquilestireno que da la unidad estructural (a), el número de átomos de carbono en el grupo alquilo 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 aún más preferiblemente 1.

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

El copolímero de bloques (I) puede tener una unidad de compuesto de vinilo aromático diferente de la unidad estructural (a) como la unidad de compuesto vinilaromático que constituye el bloque de polímero A. Un ejemplo ilustrativo de la otra unidad de compuesto vinilaromático incluye unidades estructurales derivadas de estireno.  $\alpha$ -metilestireno,  $\beta$ -metilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, vinilnaftaleno, vinil antraceno, vinil antraceno, indeno o acetonaftileno. La otra unidad de compuesto vinilaromático puede ser de una, o dos o más clases. Entre ellas, la unidad estructural derivada de estireno es preferible como la otra unidad de compuesto vinilaromático.

La relación de contenido de la unidad estructural (a) en el bloque de polímero A con respecto a la masa del bloque de polímero A que constituye el copolímero de bloque (I) (si el copolímero de bloques (I) tiene dos o más bloques de polímero A, se utiliza la masa total de los mismos) es de 1% en masa o más, más preferiblemente de 5% en masa o más, aún más preferiblemente de 10% en masa o más, mientras que es particularmente preferible 20% en masa o más. Por otro lado, el valor del límite superior del mismo no está particularmente restringido; sin embargo, el valor límite superior es preferiblemente de 80% en masa o menos, más preferiblemente de 60% en masa o menos, aún más preferiblemente de 45% en masa o menos, mientras que es particularmente preferible de 40% en masa o menos. 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 se puede introducir una cantidad suficiente de la reticulación en el bloque de polímero A, de modo que la composición de elastómero termoplástico a obtener tiende a ser deficiente en la resistencia térmica.

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

El bloque de polímero A puede tener, además de la unidad de compuesto vinilaromático que tiene 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 de 50% en masa o menos, más preferiblemente de 30% en masa o menos, aún más preferiblemente de 10% en masa o menos, mientras que es particularmente preferible 5% en masa o menos, basándose cada uno de los contenidos en la masa total del bloque de polímero A. En este caso, como ejemplos del otro compuesto polimerizable se pueden mencionar compuestos de dieno conjugado, tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno, así como 1-butenos, pentenos, hexenos, metil vinil éter, y similares.

El contenido del bloque de polímero A en el copolímero de bloques (I) está preferiblemente en el intervalo de 5% en masa a 40% en masa, mientras que más preferiblemente está en el intervalo de 15% en masa a 40% en masa. Si el contenido es de 5% en masa o más, las características mecánicas de la composición del elastómero termoplástico se vuelven mejores y la resistencia térmica del mismo tiende a aumentar. Si el contenido es de 40% en masa o menos, la composición del elastómero termoplástico tiende a ser excelente en flexibilidad. Mientras tanto, el contenido del bloque de polímero A en el copolímero de bloques (I) es el valor obtenido por un espectro de  $^1\text{H-RMN}$ .

- Bloque de polímero B -

Como ejemplo del compuesto de dieno conjugado del cual se deriva la unidad estructural que constituye el bloque de polímero B, se puede mencionar isopreno, butadieno, hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y similares. El bloque de polímero B puede estar formado por solo uno, o dos o más de los compuestos de dieno conjugado. Entre ellos, el bloque de polímero B se forma preferiblemente de la unidad estructural derivada de butadieno, isopreno o una mezcla de butadieno e isopreno, mientras que más preferiblemente se forma de la unidad estructural derivada de una mezcla de butadieno e isopreno.

Mientras tanto, no existe restricción particular alguna 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 la relación de contenido del mismo. Además, en el caso de que el bloque de polímero B tenga la unidad estructural derivada de dos o más dienos conjugados, su forma de unión puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma de bloque, una forma ahusada, una forma de bloque ahusada y una combinación de dos o más de estas formas.

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

Desde los puntos de vista de la resistencia a la intemperie, la resistencia al calor 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 principalmente de isopreno, o un bloque de poliisopreno hidrogenado en el que parte o la totalidad del doble enlace carbono-carbono en el bloque de poliisopreno está hidrogenada; un bloque de polibutadieno que incluye una unidad estructural derivada principalmente de butadieno o un bloque de polibutadieno hidrogenado, en el que parte o la totalidad de un doble enlace carbono-carbono basado en la unidad de butadieno está hidrogenado; o un bloque de copolímero que incluye una estructura derivada de una mezcla principalmente de isopreno y butadieno o un bloque de copolímero hidrogenado en el que está hidrogenada parte o la totalidad de un doble enlace carbono-carbono en el bloque de copolímero.

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 esto se le alude a veces simplemente como la unidad de isopreno) antes de la hidrogenación del mismo incluye al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo 2-metil-2-butenos-1,4-diilo grupo  $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-;$  unidad de isopreno con enlace 1,4], un grupo isopropeniletileno  $[-\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-;$  unidad de isopreno con enlace 3,4] y un grupo 1-metil-1-viniletileno  $[-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-;$  unidad de isopreno con enlace 1,2], en donde la relación de cada una de las unidades no está particularmente restringida.

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, a esto se le alude a veces simplemente como la unidad de butadieno) antes de la hidrogenación del mismo incluye preferiblemente un grupo 2-butenos-1,4-diilo  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-;$  unidad de butadieno con enlace 1,4), estando el contenido del mismo 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 vinil etileno  $[-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-;$  unidad de butadieno con enlace 1,2], estando el contenido del mismo 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 unidad de estructura con enlace 1,4 en el bloque de polibutadieno está en el intervalo de 70% en moles a 20% en moles, tal como se mencionó anteriormente, la elasticidad del caucho tiende a mejorar.

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 la hidrogenación del mismo, la unidad de isopreno incluye un grupo 2-metil-2-buteno-1,4-diilo, un grupo isopropeniletieno y un grupo 1-metil-1-viniletieno, y la unidad de butadieno incluye un grupo 2-buteno-1,4-diilo y un grupo vinil etileno, en donde la relación de cada una de las unidades no está particularmente restringida. 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 de bloque, una forma ahusada, una forma de bloque ahusado 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 la elasticidad del caucho, la relación en masa de la unidad de isopreno/la 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 de manera particularmente preferible en el intervalo de 40/60 a 65/35.

Desde los puntos de vista de la resistencia térmica y la resistencia a la intemperie de la composición de elastómero termoplástico que contiene el copolímero de bloques (I), parte o la totalidad del doble enlace carbono-carbono del bloque de polímero B del copolímero de bloques (I) está preferiblemente hidrogenado. La tasa de hidrogenación del bloque de polímero B en este caso es preferiblemente 60% en moles o más, más preferiblemente 80% en moles o más, mientras que aún más preferiblemente 95% en moles o más. Mientras tanto, la tasa de hidrogenación del doble enlace carbono-carbono basada en la unidad de compuesto de dieno conjugado del bloque de polímero B se puede calcular a partir de las cantidades del doble enlace carbono-carbono en el bloque de polímero B antes y después de la reacción de hidrogenación por la medición mediante <sup>1</sup>H-RMN. Especialmente si la tasa de hidrogenación está próxima al 100% en moles, en el momento en que se produce la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, la relación de reacción del bloque de polímero B con el agente reticulante (III) se vuelve más baja, pero la reacción de la unidad estructural (a) del bloque de polímero A con el agente reticulante (III) se facilita, de modo que la relación de introducción de la reticulación en el bloque de polímero A que constituye el segmento duro se vuelve más alta; y, por lo tanto, esto es preferible.

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, se puede utilizar un método conocido.

En el copolímero de bloques (I), en la medida en que el bloque de polímero A y el bloque de polímero B están unidos, su estilo de unión no está restringido; y, por lo tanto, se puede permitir cualquier estilo de enlace seleccionado entre enlace lineal, enlace ramificado, enlace radial y combinación de dos o más de los mismos. Entre ellos, el estilo de enlace del bloque de polímero A con el bloque de polímero B es preferiblemente un enlace lineal, en 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, con la condición de que el bloque de polímero A esté representado por A y el bloque de polímero B esté representado por B. Entre ellos, el copolímero tribloque (A-B-A) se utiliza preferiblemente desde puntos de vista de la facilidad de producción del copolímero de bloques (I), flexibilidad y similares.

En el copolímero de bloques (I), desde el punto de vista de las características mecánicas, la capacidad de procesamiento en el molde y similares de la composición de elastómero termoplástico a obtener, el peso molecular medio numérico del bloque de polímero A está preferiblemente en el intervalo de 2.500 a 75.000, mientras que más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 50.000; el peso molecular medio numérico del bloque de polímero B está preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 400.000, mientras que más preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 350.000; y el peso molecular medio numérico de la totalidad del copolímero de bloques (I) está preferiblemente en el intervalo de 12.500 a 2.000.000, más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 1.000.000, aún más preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 500.000, aunque de manera particularmente preferible está en el intervalo de 200.000 a 450.000. Mientras tanto, el peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) en esta descripción significa el valor obtenido a partir de una curva de cálculo del poliestireno estándar por el método de una cromatografía de permeación en gel (GPC).

[(II) Componente]

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

Aquí se debe señalar que el polímero a base de etileno significa un polímero con el contenido de una unidad estructural derivada de etileno (de aquí en adelante, a este contenido a veces se le alude simplemente como el contenido de etileno) es 60% en moles o más, en donde el contenido de etileno es preferiblemente 70% en moles o más, mientras que más preferiblemente 80% en moles o más. Además, el polímero a base de propileno significa un polímero con el contenido de una unidad estructural derivada de propileno (de aquí en adelante, a este contenido a veces se le alude simplemente como el contenido de propileno) es 60% en moles o más, en donde el contenido de propileno es preferiblemente 70% en moles o más, más preferiblemente 80% en moles o más, mientras que de manera particularmente preferible 90% en moles o más.

Un ejemplo específico del polímero a base de etileno incluye: homopolímeros de etileno, tales como polietileno de

5 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 acrilato; copolímero de etileno-ácido metacrílico; copolímero de etileno-éster metacrilato; y productos modificados de estos polímeros.

Un ejemplo específico del polímero a base de propileno incluye: homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero de bloques de propileno-etileno, copolímero de propileno-1-buteno, copolímero de propileno-etileno-1-buteno, copolímero de propileno-4-metilpenteno-1, y productos modificados de estos polímeros.

10 Un ejemplo ilustrativo del producto modificado arriba mencionado incluye un producto obtenido por copolimerización por injerto de la resina basada en propileno con un agente modificador y un producto obtenido por copolimerización de una cadena principal de la resina basada en 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 del ácido dicarboxílico insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido maleico halogenado, anhídrido itacónico, anhídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido endo-cis-biciclo [2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; 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, como un producto no modificado es preferible la resina a base de olefina (II).

25 Entre todos ellos, desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento en el molde, la resina basada en olefina (II) es preferiblemente polímeros a base de etileno, tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad; y polímeros basados en propileno, tales como homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de etileno-propileno, y copolímero de bloques de etileno-propileno, más preferiblemente polímeros basados en propileno, aunque aún más preferiblemente homopolímero de propileno.

30 Desde los puntos de vista de la capacidad de procesamiento en el molde y la resistencia a la abrasión de la composición de elastómero termoplástico, el caudal en masa fundida (MFR) de la resina a base de olefina (II) medida 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 de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. Mientras tanto, los valores de MFR se obtienen por medición de conformidad con JIS K7210.

35 El contenido de la resina a base de olefina (II) 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 de manera particularmente preferible en el intervalo de 20 partes en masa a 37 partes en masa, siendo cada uno de los contenidos con relación a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si el contenido es inferior a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I), la capacidad de procesamiento en el molde de la composición de elastómero termoplástico a obtener se vuelve deficiente; por otro lado, si su contenido es de más de 300 partes en masa, la flexibilidad y la elasticidad cauchoide de la composición de elastómero termoplástico a obtener se vuelve más baja.

#### [(III) Componente]

45 Con respecto al agente reticulante (III), se puede utilizar un agente reticulante que puede actuar sobre la unidad estructural (a) presente en el bloque de polímero A del copolímero de bloques (I) durante el tiempo de producción de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención mediante el tratamiento térmico bajo una condición fundida del mismo con el fin de poder formar una reticulación en la parte actuada del bloque A de polímero. Un agente reticulante adecuado puede seleccionarse de acuerdo con 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 uno, o dos o más tipos seleccionados del grupo que consiste en peróxidos orgánicos y compuestos basados en bismaleimida, mientras que los peróxidos orgánicos son más preferibles.

55 Un ejemplo ilustrativo del peróxido orgánico incluye: monoperóxidos de dialquilo, tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil-cumilo; diperóxidos, tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 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 monoacilalquilo, tales como t-butilperoxi benzoato; percarbonatos, tales como carbonato de t-butilperoxi isopropilo; y peróxidos de diacilo, tales como peróxido de diacetilo y peróxido de lauroilo. Estos pueden utilizarse 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 respecto al compuesto basado en bismaleimida, se puede utilizar cualquier compuesto basado en bismaleimida en la medida en que dicho compuesto sea capaz de reticularse en la parte del grupo alquilo unida al anillo de benceno y en la parte de doble enlace insaturado; y, por lo tanto, su ejemplo ilustrativo incluye N,N'-m-fenileno bismaleimida, N,N'-p-fenileno bismaleimida, N,N'-p-fenileno(1-metilo) bismaleimida, N,N'-2,7-nafteno bismaleimida, N,N'-m-nafteno bismaleimida, N,N'-m-fenileno-4-metil bismaleimida, N,N'-m-fenileno(4-etil)bismaleimida y toluleno bismaleimida. Entre estos compuestos, desde el punto de vista de la reactividad, es preferible la N,N'-m-fenileno bismaleimida. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos.

El contenido del agente reticulante (III) 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, aunque de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,3 partes en masa a 6 partes en masa, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si el contenido es inferior a 0,01 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I), el enlace de reticulación no se puede formar suficientemente; por otro lado, si el contenido es más de 20 partes en masa, existen problemas tales como el desangrado del suavizante para el caucho (V) (esto se explicará más adelante) y el deterioro de las características dinámicas de la composición del elastómero termoplástico.

#### [(IV) Componente]

Con respecto al adyuvante de reticulación, hasta ahora se pueden utilizar adyuvantes de reticulación conocidos, en donde un ejemplo ilustrativo de los mismos incluye trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, éster trimelitato de trialilo, éster 1,2,4-bencenotricarboxilato de trialilo, éster isocianurato de trialilo, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, divinil benceno, dimetacrilato de glicerol y metacrilato de 2-hidroxi-3-acriloloxipropilo.

Con respecto al adyuvante de reticulación, es preferible un compuesto que tenga dos o más grupos funcionales que pertenezcan a al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metacrililoilo y es preferible un grupo acrililoilo, mientras que un compuesto que tiene un grupo metacrililoilo, un grupo acrililoilo y uno o más grupos hidroxilo es más preferible. Al utilizar un adyuvante de reticulación como éste, los efectos en la mejora de la resistencia a la abrasión y las características mecánicas después de la reticulación se vuelven eminentes. El mecanismo detallado de esto no está claro; sin embargo, esto se debe probablemente a que el uso del adyuvante de reticulación que tiene la estructura específica como ésta aumenta la compatibilidad del adyuvante de reticulación, lo que conduce a la estructura de reticulación dispuesta uniformemente. De aquí en adelante, el adyuvante de reticulación como éste se describirá con más detalle.

El número de grupos hidroxilo que posee el adyuvante de reticulación como éste no está particularmente restringido, en la medida en que el número sea uno o más; sin embargo, el límite superior del mismo es preferiblemente 8 o menos, más preferiblemente 6 o menos, mientras que aún más preferiblemente es 3 o menos. El número de grupos hidroxilo que posee el adyuvante de reticulación como éste es de manera particularmente preferible 1.

El adyuvante de reticulación como éste puede tener además, junto al grupo metacrililoilo, el grupo acrililoilo y el grupo hidroxilo, otro grupo funcional, tal como, por ejemplo, uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo fluoro, un grupo sililo, y similares.

Desde puntos de vista de características mecánicas, resistencia a la abrasión y resistencia térmica, el adyuvante de reticulación que tiene, junto con un grupo metacrililoilo, un grupo acrililoilo y uno o más grupos hidroxilo, es preferible un grupo alquileno que tiene 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). Desde los puntos de vista de la resistencia a la abrasión y la resistencia térmica, es preferible el adyuvante de reticulación que tiene un grupo alquileno que tiene el grupo hidroxilo entre el grupo metacrililoilo y el grupo acrililoilo.

Mientras tanto, tanto el grupo metacrililoilo como el grupo acrililoilo pueden estar unidos a un átomo de oxígeno, a saber, estos grupos pueden ser un grupo metacrililoiloxi y un grupo acrililoiloxi, respectivamente.

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

Estos adyuvantes de reticulación (IV) pueden producirse, por ejemplo, desplazando dos de los grupos hidroxilo de un alcohol trivalente o superior con un grupo acrililoiloxi y un grupo metacrililoiloxi. Con respecto al alcohol trivalente o superior, pueden mencionarse los alcoholes trivalentes o superiores que tienen 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 donde un ejemplo ilustrativo de los mismos incluye glicerina (glicerol), trimetilolpropano, pentaeritritol, diglicerina, ditrimetilolpropano y dipentaeritritol.

El contenido del adyuvante de reticulación (IV) 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, aunque aún más preferiblemente en el intervalo de 20 partes en masa a 37

partes en masa, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si el contenido es inferior a 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I), las características mecánicas, la resistencia a la abrasión y la resistencia térmica de la composición de elastómero termoplástico a obtener se vuelven deficientes; por otro lado, si el contenido es más de 50 partes en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico a obtener se vuelve insuficiente.

[(V) Componente]

Un ejemplo ilustrativo del suavizante para caucho (V) incluye aceites de proceso basados en el petróleo tales como un aceite de proceso a base de parafina y un aceite de proceso a base de nafteno; aceites de proceso de base aromática; aceite de silicona; suavizantes a base de aceites vegetales, tales como aceite de cacahuete y colofonia; y suavizantes sintéticos, tales como el oligómero de etileno- $\alpha$ -olefina, polibuteno líquido y polibutadieno de bajo peso molecular.

Con respecto al suavizante para caucho (V), es preferible especialmente un suavizante que tenga una viscosidad dinámica a 40°C en el intervalo de 20 mm<sup>2</sup>/s a 800 mm<sup>2</sup>/s (preferiblemente en el intervalo de 40 mm<sup>2</sup>/s a 600 mm<sup>2</sup>/s, aunque aún más preferiblemente en el intervalo de 60 mm<sup>2</sup>/s a 500 mm<sup>2</sup>/s). Mientras tanto, los valores de viscosidad dinámica se obtienen por medición de conformidad con JIS K2283.

Con respecto al suavizante para caucho (V), es preferible un aceite de proceso basado en el petróleo, mientras que es más preferible un aceite de proceso a base de parafina.

El suavizante para caucho (V) se puede utilizar individualmente, o simultáneamente dos o más de los suavizantes.

Con respecto al suavizante para caucho (V), se pueden utilizar, por ejemplo, los aceites de proceso a base de parafina y los aceites de proceso a base de nafteno (preferiblemente aceites de proceso a base de parafina) en la serie de "Diana Process Oil" (nombre comercial, comercializado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.).

El contenido del suavizante para caucho (V) 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, aunque aún más preferiblemente en el intervalo de 50 partes en masa a 130 partes en masa, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Si el contenido es más de 250 partes en masa en relación con 100 partes en masa del copolímero de bloques (I), no solo disminuyen las características mecánicas de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, sino que también el suavizante para caucho (V) tiende fácilmente a sangrar de un artículo moldeado obtenido a partir de la composición de elastómero termoplástico. Por otro lado, si el contenido es inferior a 30 partes en masa, la flexibilidad de la composición de elastómero termoplástico se vuelve insuficiente.

La composición reticulada (X) a utilizar en la presente invención se puede obtener mediante tratamiento térmico de una composición que contiene cada uno de los componentes con las cantidades respectivas arriba mencionadas en una condición fundida de la misma, en donde la composición antes del tratamiento térmico puede contener otros polímeros en la medida en que los efectos de la presente invención no estén deteriorados. Un ejemplo ilustrativo del otro polímero incluye resinas basadas en polifenilén éter; resinas basadas en poliamida, tales como poliamida 6, poliamida 6·6, poliamida 6·10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6·12, polihexametilendiamina tereftalamida, polihexametilendiamina isoftalamida y poliamida que contiene el grupo xileno; resinas a base de poliéster, tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); resinas a base de acrílo, tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo); resinas basadas en polioximetileno, tales como homopolímero de polioximetileno y copolímero de polioximetileno; resinas a base de estireno, tales como homopolímero de estireno, homopolímero de  $\alpha$ -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 dieno no conjugado de etileno-propileno (EPDM); caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de estireno-isopreno, o productos hidrogenados o productos modificados de los mismos; caucho natural; caucho sintético de isopreno, caucho líquido de poliisopreno o productos hidrogenados o productos modificados de los mismos; caucho de cloropreno; caucho acrílico; caucho de butilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de epiclorhidrina; caucho de silicona; caucho que contiene flúor; polietileno clorosulfonado; caucho de uretano; elastómero a base de poliuretano; elastómero a base de poliamida; elastómero a base de estireno; elastómero a base de poliéster y resina de cloruro de vinilo suave. Estos pueden utilizarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos.

En el caso de que la composición antes del tratamiento térmico contenga estos otros polímeros, el contenido de los mismos (si están contenidos dos o más polímeros, el contenido total de los mismos) está dentro del intervalo que no afecta a las características mecánicas de la composición de elastómero termoplástico a obtener, es decir, por ejemplo, preferiblemente 200 partes en masa o menos, más preferiblemente 100 partes en masa o menos, más preferiblemente 50 partes en masa o menos, aún más preferiblemente 20 partes en masa o menos, mientras que de manera particularmente preferible 10 partes en masa o menos, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I).

Sin embargo, incluso con la condición arriba mencionada, en la presente invención, es preferible no contener un copolímero de bloques hidrogenado (Y) (esto se describirá más adelante) en la composición antes del tratamiento

térmico. Incluso si el copolímero de bloques hidrogenado (Y) está contenido en la composición antes del tratamiento térmico, el contenido del mismo es preferiblemente en un grado que no perjudique drásticamente los efectos de la presente invención; y así, por ejemplo, el contenido del mismo es preferiblemente 50 partes en masa o menos, más preferiblemente 30 partes en masa o menos, más preferiblemente 15 partes en masa o menos, aún más preferiblemente 10 partes en masa o menos, mientras que es particularmente preferible 5 partes en masa o menos, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (I). Lo más preferible es no contener sustancialmente el copolímero de bloques hidrogenado (Y).

Además, la composición antes del tratamiento térmico puede contener una carga inorgánica si es necesario. Un ejemplo ilustrativo de la carga inorgánica incluye carbonato de calcio, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, mica, fibra de vidrio, monocristales, fibra de carbono, carbonato de magnesio, polvo de vidrio, polvo de metal, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno y óxido de zinc, en el que uno, o dos o más de ellos pueden estar contenidos en la composición. Si la composición antes del tratamiento térmico contiene una carga inorgánica, el contenido de la misma está dentro del intervalo que no afecta a los efectos de la presente invención, es decir, por ejemplo, preferiblemente 50 partes en masa o menos, más preferiblemente 20 partes en masa o menos, mientras que aún más preferiblemente 10 partes en masa o menos, siendo cada uno de los contenidos con respecto a 100 partes en masa de la composición de elastómero termoplástico.

Además, la composición antes del tratamiento térmico puede contener, si es necesario, uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en retardante de llama, lubricante, estabilizador de la luz, pigmento, estabilizador térmico, agente anti-turbidez, agente antiestático, agente antibloqueo, absorbente UV, estabilizador resistente al calor, antioxidante, agente colorante, etcétera. Entre ellos, un ejemplo ilustrativo del antioxidante incluye antioxidantes a base de fenol estéricamente impedido, antioxidantes a base de amina estéricamente impedida, antioxidantes a base de fósforo y antioxidantes a base de azufre.

(Método de Producción de la Composición Reticulada (X))

La composición reticulada (X) a utilizar en la presente invención es la composición que se obtiene por tratamiento térmico de la composición que contiene cada uno de los componentes con las cantidades respectivas arriba mencionadas bajo una condición fundida de la misma con el fin de reticular al menos parte del bloque de polímero A. Desde un punto de vista de reticular dinámicamente la composición, el tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente agitando o mezclando la composición que contiene cada uno de los componentes con las cantidades respectivas arriba mencionadas.

Con respecto al aparato para llevar a cabo el tratamiento térmico de la composición bajo un estado fundido de la misma, se puede utilizar cualquier aparato de amasado de masa fundida que pueda mezclar uniformemente los componentes respectivos. Un ejemplo ilustrativo del aparato como este incluye amasadoras de masa fundida, tales como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una mezcladora Banbury, un rodillo calefactor y diversas amasadoras. Entre ellos, es preferible una extrusora de doble husillo desde el punto de vista de que la fuerza de cizallamiento durante el amasado es grande, de modo que la dispersión se puede hacer de manera fina y uniforme, y también es posible un funcionamiento continuo.

En el caso de que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se produzca utilizando un extrusora de un solo husillo o una extrusora de doble husillo, se puede utilizar una extrusora o, alternativamente, con el fin de dispersar los componentes respectivos de manera más efectiva, el tratamiento térmico (preferiblemente amasado de masa fundida) puede llevarse a cabo sucesivamente en etapas utilizando dos o más extrusoras.

La temperatura del tratamiento térmico puede seleccionarse arbitrariamente en el intervalo de temperaturas en el que se funde la resina basada en olefina (II) y puede tener lugar la reacción del copolímero de bloques (I) con el agente reticulante (III). Por consiguiente, en general, la temperatura 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 está en el intervalo de 170°C a 240°C. El tiempo de tratamiento térmico está preferiblemente en el intervalo de 30 segundos a 5 minutos, mientras que más preferiblemente está en el intervalo de 45 segundos a 3 minutos.

En la composición reticulada (X) así obtenida, el caudal en masa fundida (MFR) medido en condiciones de 230°C y 10 kg cae preferiblemente en el intervalo de 0,5 g/10 min a 35 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, aún más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min, mientras que es particularmente preferible en el intervalo de 0,5 g/10 min a 7 g/10 min. El MFR es el valor medido por el método descrito en los EJEMPLOS.

A continuación, se dará una explicación al copolímero de bloques hidrogenado (Y).

{Copolímero de Bloques Hidrogenado (Y)}

El copolímero de bloques hidrogenado (Y) es el copolímero de bloques hidrogenado que se obtiene hidrogenando un copolímero de bloques que tiene al menos dos bloques de polímero C, que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y al menos un bloque de polímero D que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado. Sin embargo, el copolímero de bloques (I) no está incluido en el copolímero de bloques hidrogenado (Y).

Se debe tener en cuenta aquí que la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático" significa que, sobre la base de la masa total del bloque de polímero C, el 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de compuesto vinilaromático (de aquí en adelante, a esta unidad estructural a veces se la aludirá simplemente como la unidad de compuesto vinilaromático) está contenida en ella. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático en el bloque de polímero C es más preferiblemente de 70% en masa o más, aún más preferiblemente de 90% en masa o más, mientras que es de manera particularmente preferible de 95% en masa o más, siendo cada uno de los contenidos sobre la base de la masa total del bloque de polímero C.

También, la frase "que incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado" significa que, sobre la base de la masa total del bloque de polímero D, el 50% en masa o más de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado (de aquí en adelante, a esta unidad estructural a veces se la aludirá simplemente como la unidad de compuesto de dieno conjugado) está contenida en ella. El contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero D es más preferiblemente de 70% en masa o más, aún más preferiblemente de 90% en masa o más, mientras que es de manera particularmente preferible de 95% en masa o más, siendo cada uno de los contenidos sobre la base de la masa total del bloque de polímero D.

A continuación se proporcionará una explicación detallada del bloque de polímero C y del bloque de polímero D.

- Bloque de polímero C –

Los bloques de polímero C en el copolímero de bloques hidrogenado (Y) incluyen principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático.

Un ejemplo ilustrativo del compuesto vinilaromático incluye estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, α-metilestireno, β-metilestireno, α-metil-o-metilestireno, α-metil-m-metilestireno, α-metil-p-metilestireno, β-metil-o-metilestireno, β-metil-m-metilestireno, β-metil-p-metilestireno, α-metil-2,6-dimetilestireno, α-metil-2,4-dimetilestireno, β-metil-2,6-dimetilestireno, β-metil-2,4-dimetilestireno, o-cloroestireno, m-cloroestireno, p-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dicloroestireno, α-cloro-o-cloroestireno, α-cloro-m-cloroestireno, α-cloro-p-cloroestireno, β-cloro-o-cloroestireno, β-cloro-m-cloroestireno, β-cloro-p-cloroestireno, 2,4,6-tricloroestireno, α-cloro-2,6-dicloroestireno, α-cloro-2,4-dicloroestireno, β-cloro-2,6-dicloroestireno, β-cloro-2,4-dicloroestireno, o-metoxiestireno, m-metoxiestireno, p-metoxiestireno, estireno sustituido con un grupo sililo, indeno, vinilnaftaleno y vinilntraceno. Se pueden utilizar uno, o dos o más compuestos vinilaromáticos seleccionados de los compuestos arriba mencionados.

Entre estos compuestos, especialmente desde puntos de vista de la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie, el compuesto vinilaromático es preferiblemente estireno, α-metilestireno o una mezcla de ellos, más preferiblemente estireno o α-metilestireno, mientras que aún más preferiblemente α-metilestireno.

Sin embargo, el bloque de polímero C puede contener 10% en masa o menos de un compuesto insaturado distinto del compuesto vinilaromático en la medida en que el propósito y los efectos de la presente invención no se vean afectados. El otro compuesto insaturado es al menos un compuesto seleccionado de, por ejemplo, butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, isobutileno, metacrilato de metilo, metil vinil éter, N-vinil carbazol, β-pineno, 8,9-p-menteno, dipenteno, metileno norborneno, 2-metileno tetrahidrofurano y similares. La forma de unión cuando el bloque de polímero C contiene una unidad estructural derivada de estos otros compuestos insaturados puede ser cualquier forma seleccionada de una forma aleatoria, una forma de bloque, una forma ahusada, una forma de bloque ahusado y una combinación de dos o más de estas formas.

El peso molecular medio numérico del bloque de polímero C en el copolímero de bloques hidrogenado (Y) está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 50.000, mientras que más preferiblemente está en el intervalo de 2.000 a 40.000.

El contenido del bloque de polímero C en el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es, desde los puntos de vista de la elasticidad del caucho, la flexibilidad, la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie, preferiblemente en el intervalo de 5% en masa a 45% en masa, mientras que más preferiblemente en el intervalo de 15% en masa a 40% en masa. Mientras tanto, el contenido del bloque de polímero C en el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es el valor obtenido por un espectro de <sup>1</sup>H-RMN.

- Bloque de Polímero D –

Los bloques de polímero D en el copolímero de bloques hidrogenado (Y) incluyen principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado.

Un ejemplo ilustrativo del compuesto de dieno conjugado incluye al menos un compuesto seleccionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y similares. Entre estos compuestos, son preferibles butadieno, isopreno y una mezcla de butadieno e isopreno, mientras que butadieno es más preferible.

No hay ninguna restricción particular con respecto a la microestructura de la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado. Por ejemplo, en el caso de que el bloque de polímero D incluya principalmente la unidad estructural derivada del monómero de butadieno, el contenido de la unidad estructural con enlace 1,4 del mismo (de aquí en adelante, a este contenido simplemente se le aludirá como cantidad de enlace 1,4) está preferiblemente en el intervalo de 10% en moles a 95% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 30% en moles a 80% en moles, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 45% en moles a 65% en moles. Por otro lado, en el caso de que el bloque de polímero D incluya principalmente la unidad estructural derivada de isopreno o de una mezcla de butadieno e isopreno, la cantidad de enlaces 1,4 del mismo está preferiblemente en el intervalo de 5% en moles a 99% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 30% en moles a 97% en moles, aún más preferiblemente en el intervalo de 50% en moles a 97% en moles, de manera particularmente preferible en el intervalo de 80% en moles a 97% en moles, siendo el más preferible de 90% en moles a 97% en moles.

Además, en el caso de que el bloque de polímero D esté compuesto por una unidad estructural derivada de dos o más compuestos de dieno conjugado (por ejemplo, butadieno e isopreno), no existe restricción particular alguna con respecto a la forma de enlace del mismo; y, por lo tanto, la forma de enlace puede ser una forma aleatoria, una forma ahusada, una forma alternativa completa, una forma de bloque parcial, una forma de bloque o una combinación de dos o más de estas formas.

Mientras tanto, al menos parte del doble enlace carbono-carbono en la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado se añade con hidrógeno (de aquí en adelante, a la adición de hidrógeno a veces se la aludirá como hidrogenación); y desde puntos de vista de resistencia térmica, resistencia a la intemperie, resistencia a la abrasión y suavidad de la superficie, el doble enlace carbono-carbono en la unidad de compuesto de dieno conjugado está hidrogenado, preferiblemente 50% en moles o más, más preferiblemente 70% en moles o más, aún más preferiblemente 90% moles o más, aunque de manera particularmente preferible 95% en moles o más. Mientras tanto, la tasa de adición de hidrógeno (tasa de hidrogenación) se calcula a partir del contenido del doble enlace carbono-carbono de la unidad de compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero D antes y después de la hidrogenación del espectro de <sup>1</sup>H-RMN.

No existe restricción particular alguna en el método para la hidrogenación del doble enlace carbono-carbono en el bloque de polímero D; y, por lo tanto, puede utilizarse un método conocido.

Además, en la medida en que el propósito y los efectos de la presente invención no se vean afectados, habitualmente el bloque de polímero D puede contener una unidad estructural derivada de un compuesto polimerizable distinto del compuesto de dieno conjugado, siendo la cantidad del mismo preferiblemente de 30% en masa o menos, mientras que más preferiblemente es 10% en masa o menos, estando cada una de las cantidades basada en la masa total del bloque de polímero D. Preferiblemente, el otro compuesto polimerizable es al menos un compuesto seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilostireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, metacrilato de metilo, metil vinil éter, N-vinil carbazol,  $\beta$ -pineno, 8,9-p-menteno, dipenteno, metileno norborneno, 2-metileno tetrahidrofurano, y similares. En el caso de que el bloque de polímero D contenga una unidad estructural derivada del compuesto polimerizable distinta del compuesto de dieno conjugado, no existe restricción particular alguna en la forma de unión de la misma; y, por lo tanto, se puede permitir cualquier forma de unión seleccionada de una forma aleatoria, una forma de bloque, una forma ahusada, una forma de bloque ahusado y una combinación de dos o más de estas formas.

Especialmente, el bloque de polímero D contiene preferiblemente: el bloque de polímero d1, cuyo peso molecular medio numérico está en el intervalo de 1.000 a 30.000 y la cantidad de enlaces 1,4 de la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero es menor que 30% en moles (preferiblemente en el intervalo de 5% en moles a 25% en moles, mientras que más preferiblemente en el intervalo de 10% en moles a 25% en moles); y el bloque de polímero d2, cuyo peso molecular medio numérico está en el intervalo de 10.000 a 290.000 y la cantidad de enlace 1,4 de la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero es 30% en moles o más (preferiblemente en el intervalo de 30% en moles a 80% en moles, más preferiblemente en el intervalo de 40% en moles a 80% en moles, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 50% en moles a 70% en moles).

El peso molecular medio numérico del bloque de polímero d1 está más preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 30.000, aún más preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 20.000, mientras que de manera particularmente preferible está en el intervalo de 3.000 a 10.000. También, el peso molecular medio numérico del bloque de polímero d2 está más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 290.000, aún más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 200.000, de manera particularmente preferible en el intervalo de 10.000 a 100.000, mientras que lo más preferiblemente está en el intervalo de 10.000 a 60.000.

(Estilo de Unión del Bloque de Polímero C con el Bloque de Polímero D)

En el copolímero de bloques hidrogenado (Y), en la medida en que el bloque de polímero C y el bloque de polímero D están unidos, el estilo de enlace del mismo no está restringido; y, por lo tanto, se puede permitir cualquier estilo de enlace seleccionado entre enlace lineal, enlace ramificado, enlace radial y combinación de dos o más de ellos. Entre ellos, el estilo de enlace del bloque de polímero C con el bloque de polímero D es preferiblemente de enlace lineal,

en donde un ejemplo ilustrativo del mismo incluye un copolímero tribloque representado por C-D-C, un copolímero tetrabloque representado por C-D-C-D, un copolímero pentabloque representado por C-D-C-D-C, y copolímero de tipo (C-D)<sub>n</sub>X (X representa un residuo de acoplamiento y n representa un número entero de 3 o más), con la condición de que el bloque de polímero C esté representado por C y el bloque de polímero D esté representado por D. Entre ellos, se utiliza preferiblemente el copolímero tribloque (C-D-C) desde puntos de vista de facilidad de producción del copolímero de bloques hidrogenado (Y), flexibilidad, resistencia a la abrasión y suavidad de la superficie.

En la presente descripción, si los mismos bloques de polímero están unidos linealmente a través de un acoplador divalente o similar, el bloque de polímero completo así unido se considera como un bloque de polímero (sin embargo, los pesos moleculares medios numéricos de los mismos se obtienen por separado). Por lo tanto, incluyendo los ejemplos anteriores, el bloque de polímero que debe describirse intrínsecamente como Y-X-Y para ser exactos está representado por Y como un todo, a menos que haya una necesidad especial de distinguirlo de un solo bloque de polímero Y (aquí, X representa un residuo de acoplador). En la presente descripción, debido a que el bloque de polímero como este que contiene el residuo del acoplador se considera como se mencionó anteriormente, por ejemplo, un copolímero de bloques que contiene el residuo de acoplador y debe describirse como C-D-X-D-C para ser exactos se representa por C-D-C, de modo que esto se considera un ejemplo de un copolímero tribloque (aquí, X representa un residuo de acoplador).

En el copolímero de bloques hidrogenado (Y), un bloque de polímero H que incluye un compuesto polimerizable distinto del bloque de polímero C y el bloque de polímero D puede estar presente en la medida en que el propósito de la presente invención no se vea afectado. En este caso, la estructura del copolímero de bloques puede ser un copolímero tribloque con un tipo de C-D-H, un copolímero tetrabloque con un tipo de C-D-H-C, un copolímero tetrabloque con un tipo de C-D-C-H y similares, en donde el bloque de polímero H se representa por H.

El peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) del copolímero de bloques hidrogenado (Y) está preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 300.000, más preferiblemente en el intervalo de 35.000 a 180.000, aún más preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 150.000, de manera particularmente preferible en el intervalo de 40.000 a 120.000, mientras que lo más preferiblemente está en el intervalo de 60.000 a 110.000. Si el peso molecular medio numérico del copolímero de bloques hidrogenado (Y) es 30.000 o más, la resistencia a la abrasión y el brillo de la superficie de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se vuelven mejores; por otro lado, si el peso molecular medio numérico del mismo es de 300.000 o menos, el copolímero de bloques hidrogenado (Y) tiene una capacidad de procesamiento en el molde suficiente.

Con respecto al copolímero de bloques hidrogenado (Y), desde los puntos de vista de las características mecánicas, resistencia a la abrasión y suavidad de la superficie, el copolímero de bloques hidrogenado (Y) contiene al menos una estructura (C-d1-d2), a saber, que contiene (1) el bloque de polímero C y (2) el bloque de polímero D, es preferible en donde el bloque de polímero C tiene el peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 50.000; y el bloque de polímero D contiene d1 que representa el bloque de polímero en el cual el peso molecular medio numérico está en el intervalo de 1.000 a 30.000 y la cantidad de enlaces 1,4 de la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero es menos de 30% en moles y d2 representa el bloque de polímero en el que el peso molecular medio numérico está en el intervalo de 10.000 a 290.000 y la cantidad de enlaces 1,4 de la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero es 30% en moles o más. Mientras tanto, los pesos moleculares medios numéricos más preferibles son cada uno como se describe anteriormente.

El copolímero de bloques hidrogenado (Y) puede contener, en una cadena molecular y/o en un terminal molecular, uno, o dos o más de un grupo funcional tal como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo epoxi, en la medida en que el propósito y los efectos de la presente invención no se vean afectados. Además, el copolímero de bloques hidrogenado (Y) se puede utilizar como una mezcla del copolímero de bloques hidrogenado (Y) que contiene el grupo funcional arriba mencionado y el copolímero de bloques hidrogenado (Y) que no contiene el grupo funcional arriba mencionado.

(Método de Producción de la Composición de Elastómero Termoplástico)

La composición reticulada (X) contenida en la composición de elastómero termoplástico de la presente invención es la composición que se obtiene por tratamiento térmico de una composición que contiene los componentes (I) a (V) con las cantidades respectivas mencionadas anteriormente en una condición fundida de la misma. con el fin de reticular al menos parte del bloque de polímero A; y al añadir esto al copolímero de bloques hidrogenado (Y), se obtiene la composición de elastómero termoplástico de la presente invención. A saber, esto es diferente de la composición de elastómero termoplástico que se obtiene mezclando una composición no reticulada antes del tratamiento térmico con el copolímero de bloques hidrogenado (Y), seguido de un tratamiento térmico de la mezcla en una condición fundida del mismo. Entre los efectos de la presente invención, especialmente la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie se logran en la composición de elastómero termoplástico que se obtiene amasando el copolímero de bloques hidrogenado (Y) con la composición reticulada (X) obtenida por tratamiento térmico de la composición; por otro lado, en la composición de elastómero termoplástico que se obtiene al contener el copolímero de bloques hidrogenado (Y) en la composición no reticulada, seguida de su amasado en masa

fundida, no se pueden obtener los mismos efectos en la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie.

Por consiguiente, en la producción de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, la composición reticulada (X), después de preparada de la manera arriba mencionada, se necesita amasar con la adición del copolímero de bloques hidrogenado (Y). Un ejemplo preferible del método de producción del mismo es amasar la composición reticulada (X) con el copolímero de bloques hidrogenado (Y) utilizando una máquina de amasado en masa fundida tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una mezcladora Banbury, un rodillo calefactor y diversos amasadores. En el caso de que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se produzca utilizando una extrusora de un solo husillo o una extrusora de doble husillo, se puede utilizar una extrusora o, alternativamente, con el fin de dispersar los componentes respectivos de manera más efectiva, el tratamiento térmico (preferiblemente amasado en masa fundida) se puede llevar a cabo sucesivamente en etapas utilizando dos o más extrusoras. En general, la temperatura de la resina en el momento del amasado en masa fundida está preferiblemente en el intervalo de 140°C a 270°C, más preferiblemente en el intervalo de 160°C a 240°C, mientras que todavía es más preferiblemente en el intervalo de 170°C. a 240°C.

Otro ejemplo preferible del método de producción de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede ser el siguiente: mediante el uso de una máquina de amasado en masa fundida capaz de alimentación lateral, tal como, por ejemplo, una extrusora de doble husillo, los componentes (I) a (V) se cargan desde una tolva, produciendo así la composición reticulada (X) con amasado en masa fundida de la mezcla resultante a la temperatura de tratamiento térmico mencionada anteriormente en la máquina de amasado en masa fundida, y se carga el copolímero de bloques hidrogenado (Y) desde el alimentador lateral en una posición después de que la composición reticulada (X) se someta al tratamiento térmico o una posición más adelantada para llevar a cabo el amasado en masa fundida con la composición reticulada (X).

Mientras tanto, en la extrusora de doble husillo, la relación de la longitud (L) al diámetro (D), L/D, está preferiblemente en el intervalo de 30 a 100, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 70, mientras que aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 70. En el caso de que el copolímero de bloques hidrogenado (Y) se cargue desde el alimentador lateral, la alimentación lateral se realiza preferiblemente desde la posición aproximadamente 1/3 restante del husillo, mientras que más preferiblemente desde la posición aproximadamente 1/4 restante del husillo.

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede contener otro polímero distinto de la composición reticulada (X) y el copolímero de bloques hidrogenado (Y) tal como se mencionó arriba en la medida en que los efectos de la presente invención no se vean afectados. Un ejemplo ilustrativo del otro polímero incluye resinas basadas en polifenileno éter; resinas basadas en poliamida, tales como poliamida 6, poliamida 6-6, poliamida 6-10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6-12, polihexametilendiamina tereftalamida, polihexametilendiamina isoftalamida y poliamida que contiene el grupo xileno; resinas basadas en poliéster tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); resinas basadas en acrílico, tales como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo); resinas basadas en polioximetileno, tales como homopolímero de polioximetileno y copolímero de polioximetileno; resinas basadas en estireno, tales como homopolímero de estireno, homopolímero de  $\alpha$ -metilestireno, resina de acrilonitrilo-estireno y resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno; resina 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 los mismos; caucho natural; caucho sintético de isopreno, caucho líquido de poliisopreno o productos hidrogenados o productos modificados de los mismos; caucho de cloropreno; caucho acrílico; caucho de butilo; caucho de acrilonitrilo-butadieno; caucho de epíclorhidrina; caucho de silicona; caucho que contiene flúor; polietileno clorosulfonado; caucho de uretano; elastómero basado en poliuretano; elastómero basado en poliamida; elastómero basado en estireno; elastómero basado en poliéster, y resina de cloruro de vinilo blanda. Estos pueden utilizarse individualmente, o simultáneamente dos o más de ellos.

Además, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede contener carga inorgánica, si es necesario. Un ejemplo ilustrativo de la carga inorgánica incluye carbonato de calcio, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, mica, fibra de vidrio, monocristales, fibra de carbono, carbonato de magnesio, polvo de vidrio, polvo de metal, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno y óxido de zinc, en donde uno, o dos o más de ellos pueden estar contenidos en la composición.

Además, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención puede contener, si es necesario, uno, o dos o más materiales seleccionados de retardante de llama, lubricante, estabilizador de la luz, pigmento, estabilizador del calor, agente anti-enturbiamiento, agente anti-estático, agente anti-bloqueante, absorbente UV, estabilizador resistente al calor, antioxidante, agente colorante, etcétera. Entre ellos, un ejemplo ilustrativo del antioxidante incluye antioxidantes a base de fenol estéricamente impedido, antioxidantes basados en amina estéricamente impedida, antioxidantes basados en fósforo y antioxidantes basados en azufre.

En el caso de que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención contenga el otro componente que no sea la composición reticulada (X) y el copolímero de bloques hidrogenado (Y), su contenido está dentro de un intervalo que no afecta a los efectos de la presente invención, es decir, por ejemplo, su contenido es preferiblemente de 50% en masa o menos, más preferiblemente de 30% en masa o menos, mientras que aún más

preferiblemente de 10% en masa o menos, siendo cada uno de los contenidos con respecto a la totalidad de la composición de elastómero termoplástico.

5 No existe restricción particular alguna con respecto al método de preparación de la composición de elastómero termoplástico que contiene estos otros componentes, por lo que el método puede ser uno cualquiera de los siguientes métodos: (i) después de que la composición reticulada (X) se prepare de la manera arriba mencionada, el otro componente se añade junto con el copolímero de bloques hidrogenado (Y), seguido de amasarlos juntos; (ii) después de que la composición reticulada (X) se amase con al menos parte del otro componente, se amasan con el copolímero de bloques hidrogenado (Y) y, si es necesario, con el otro componente residual; (iii) después de amasar la composición reticulada (X) y el copolímero de bloques hidrogenado (Y), se añade adicionalmente el otro componente seguido de amasado de la mezcla resultante. Entre todos ellos, desde un punto de vista de la simplicidad, es preferible el método (i).

15 Al moldear la composición de elastómero termoplástico obtenida de la manera arriba descrita utilizando métodos conocidos hasta ahora, tales como, por ejemplo, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo a presión y moldeo por calandrado, se puede obtener el artículo moldeado. Además, mediante un método de moldeo de dos colores, se puede producir un compuesto con otros miembros (por ejemplo, materiales poliméricos, tales como polietileno, polipropileno, elastómero basado en olefina, resina ABS y poliamida, así como metal, madera y tela).

En la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, la pérdida por abrasión del mismo por el ensayo de abrasión DIN cae aproximadamente en el intervalo de 5 mm<sup>3</sup> a 90 mm<sup>3</sup>, mientras que preferiblemente está en el intervalo de 10 mm<sup>3</sup> a 40 mm<sup>3</sup>.

20 La resistencia a la tracción de rotura de la misma cae aproximadamente en el intervalo de 9 MPa a 20 MPa, mientras que preferiblemente está en el intervalo de 10 MPa a 15 MPa. El alargamiento por tracción de rotura de la misma cae aproximadamente en el intervalo de 560% a 800%, preferiblemente en el intervalo de 650% a 800%, mientras que más preferiblemente está en el intervalo de 680% a 750%.

25 Además, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención es excelente en la suavidad de la superficie; y, por lo tanto, el artículo moldeado es resistente en la formación de una marca de flujo.

Mientras tanto, la pérdida por abrasión, la resistencia a la tracción de rotura y el alargamiento a la tracción de rotura de la composición de elastómero termoplástico tal como se describe arriba son los valores medidos por los métodos descritos en los EJEMPLOS.

### Ejemplos

30 De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle a modo de Ejemplos y similares. Sin embargo, la presente invención no se limita a tales Ejemplos.

Además, lo siguiente se utiliza como los componentes respectivos utilizados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que figuran más adelante.

35 Además, el peso molecular medio numérico se determinó como un valor con respecto al poliestireno como un patrón al llevar a cabo la medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones.

(Condiciones para la Medición de la GPC)

Columna: "TSKgel G4000HXL" (nombre comercial) × 2 (fabricado por Tosoh Corporación (temperatura de la columna: 40°C))

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

40 Detector: también está conectado un refractómetro diferencial (un detector de longitud de onda múltiple (longitud de onda de detección: 254 nm))

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

Concentración de la muestra: 0,06% en masa.

[Producción del Copolímero de Bloques (I)]

45 [Ejemplo de Producción 1]

50 En un autoclave equipado con un aparato de agitación se recogieron 30 kg de ciclohexano, 14 mL de sec.-butil-litio (solución de ciclohexano 1,3 M) y 778 g de una mezcla de p-metilestireno/estireno = 30/70 (relación en masa); y la polimerización se llevó a cabo a 50°C durante 120 minutos. Luego, a ello se añadieron 3,630 g de una mezcla de isopreno/butadieno = 60/40 (relación de masa); y se llevó a cabo la polimerización durante 120 minutos. Posteriormente, a ello se añadieron 778 g de una mezcla de p-metilestireno/estireno = 30/70 (relación en masa); y



después de que la polimerización se llevó a cabo durante 120 minutos, la polimerización se detuvo añadiendo metanol para obtener una solución de mezcla de reacción que contenía copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno)-poli(p-metilestireno/estireno). A la solución de mezcla de reacción así obtenida se le añadió un catalizador de hidrogenación preparado a partir de octoato de níquel y triisopropil-aluminio; y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a 80°C bajo una 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, al producto hidrogenado se le alude como copolímero de bloques (I)]. El peso molecular medio numérico (Mn) del copolímero de bloques (I) obtenido fue de 360.000; la relación de cada uno de los bloques de polímero fue 15/70/15 (relación en masa) [bloque de polímero A/bloque de polímero B/bloque de polímero A]; y la tasa de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) fue 99% en moles del resultado de la medición de <sup>1</sup>H-RMN.

Las propiedades físicas del copolímero de bloques (I) obtenido en los Ejemplos de Producción 1 se resumen en la Tabla 1 que figura a continuación.

Tabla 1

		Copolímero de bloques	Unidad de compuesto vinilaromático [bloque de Polímero A] (relación en masa)	Compuesto de dieno conjugado [bloque de Polímero B] (relación en masa)	Relación de bloques de polímeros [A/B/A] (relación en masa)	Peso molecular medio numérico	Tasa de hidrogenación (% en moles)
Ejemplo de Producción	1	(I)	p-MeSt/St (30/70)	isopreno/butadieno (60/40)	15/70/15	360.000	99

<Explicación de las Abreviaturas en la Tabla 1>

p-MeSt/St: unidad estructural derivada de p-metilestireno/unidad estructural derivada de estireno

[Resina a 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 reticulante (III)]

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

[Aduvante de reticulación (IV)]

Metacrilato de 2-hidroxi-3-acrilolioxipropilo [nombre comercial: "NK Ester 701A"; fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.]

[Suavizante para caucho (V)]

Aceite de proceso basado en parafina [nombre comercial: "PW-90"; viscosidad dinámica: 95,54 mm<sup>2</sup>/s (40°C); fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.]

[Producción del Copolímero de Bloques Hidrogenado (Y1)]

[Ejemplo de producción 2]

Un autoclave equipado con un aparato de agitación fue desplazado con nitrógeno; y a ello se cargaron 90,9 g de α-metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 3,1 g de tetrahidrofurano. A esta solución mixta se añadieron 9,4 mL de sec.-butil-litio (solución de ciclohexano 1.3 M); y luego, la polimerización se llevó a cabo a -10°C durante 3 horas. Mediante la medición por GPC, el peso molecular medio numérico (Mn) del poli(α-metilestireno) (bloque de polímero C) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización fue de 6.600 con respecto al poliestireno estándar, y la tasa de conversión de polimerización de α-metilestireno fue de 89%.

A continuación, a esta solución de mezcla de reacción se añadieron 23 g de butadieno; y luego, después de que se llevara a cabo la polimerización con agitación a -10°C durante 30 minutos, se le añadieron 930 g de ciclohexano. En este momento, la tasa de conversión de polimerización de α-metilestireno fue del 89%, el peso molecular medio numérico del bloque de polibutadieno formado d1 fue de 3.700 (con respecto al poliestireno estándar; medido por

GPC), y el contenido de la unidad de estructura de enlace 1,4 obtenida de la medición de  $^1\text{H-RMN}$  fue 19% en moles.

5 A continuación, a esta solución de mezcla de reacción se añadieron 141,3 g de butadieno; y luego, se llevó a cabo la polimerización a  $50^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) del bloque de polibutadieno d2 en el copolímero de bloques (estructura: C-d1-d2) de la muestra obtenida en este momento fue de 29.800 (con respecto al poliestireno estándar; medido por GPC); y el contenido de la unidad de estructura de enlace 1,4 obtenida de la medición de  $^1\text{H-RMN}$  fue de 60% en moles.

10 Posteriormente a esto, a esta solución de reacción de polimerización se añadieron 12,2 mL de diclorodimetilsilano (solución de tolueno 0,5 M); y luego, la mezcla resultante se agitó a  $50^\circ\text{C}$  durante 1 hora para obtener copolímero tribloque de poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno-poli( $\alpha$ -metilestireno). La eficiencia de acoplamiento en este momento fue de 94% en masa, que se calculó a partir de la relación de área (obtenida de la absorción UV en GPC) del copolímero tribloque [poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno-poli( $\alpha$ -metilestireno):C-d1-d2-X-d2-d1-C; en la fórmula, X representa el residuo del acoplador (-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-); peso molecular medio numérico 81.000] al copolímero de bloques que no ha reaccionado [copolímero de bloques poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno:C-d1-d2; peso molecular medio numérico 41.000]. Además, como resultado del análisis de  $^1\text{H-RMN}$ , el contenido del bloque de poli( $\alpha$ -metilestireno) en el copolímero tribloque de poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno-poli( $\alpha$ -metilestireno) fue de 33% en masa; y el contenido de la unidad de estructura de enlace 1,4 en total del bloque de polibutadieno (bloque de polímero D), a saber, en el bloque d1 y el bloque d2, fue de 56% en moles.

20 A la solución de reacción de polimerización, así obtenida, se añadió un catalizador de hidrogenación de tipo Ziegler formado a partir de octoato de níquel y trietilaluminio bajo una atmósfera de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de hidrogenación con una presión de hidrógeno de 0,8 MPa a  $80^\circ\text{C}$  durante 5 horas para obtener el producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno-poli( $\alpha$ -metilestireno) [de aquí en adelante, a esto se le alude simplemente como el copolímero de bloques hidrogenado (Y1)].

25 Como resultado de la medición por GPC del copolímero de bloques hidrogenado (Y1), así obtenido, se encontró que el componente principal era el producto hidrogenado (cuerpo de acoplamiento) del copolímero tribloque de poli( $\alpha$ -metilestireno)-polibutadieno-poli( $\alpha$ -metilestireno) con el peso molecular superior pico ( $M_t$ ) de 81.000, el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 78.700, el peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de 79.500, y  $M_w/M_n = 1,01$ ; y el contenido del cuerpo de acoplamiento en el mismo fue de 94% en masa de la relación del área de absorción de UV (254 nm) en GPC. A partir de la medición por  $^1\text{H-RMN}$ , la tasa de hidrogenación del bloque de polibutadieno (bloque de polímero D) que se compone del bloque d1 y el bloque d2 fue de 99% en moles.

[Producción del Copolímero de Bloques Hidrogenado (Y2)]

[Ejemplo de Producción 3]

35 En un autoclave equipado con un aparato de agitación se añadieron 50 kg de ciclohexano, 218 mL de sec.-butil-litio (solución de ciclohexano 1,3 M) y 1,5 kg de estireno; y luego, la polimerización se llevó a cabo a  $50^\circ\text{C}$  durante 120 minutos. A continuación, después de añadir 13,6 kg de isopreno, se llevó a cabo la polimerización durante 120 minutos; y luego se le añadieron 1,5 kg de estireno y se llevó a cabo la polimerización durante 120 minutos. La polimerización se detuvo añadiendo metanol para obtener una solución de mezcla de reacción que contenía copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno. A esta solución de mezcla de reacción, así obtenida, se la añadió el catalizador de hidrogenación preparado a partir de octoato de níquel y triisopropil aluminio; y entonces, la reacción de hidrogenación se llevó a cabo a  $80^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera de hidrógeno de 1 MPa durante 5 horas para obtener un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno [de aquí en adelante, a esto se le alude simplemente como el copolímero de bloques hidrogenado (Y2)].

45 El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) del copolímero de bloques (Y2), así obtenido, fue de 96.000,  $M_w/M_n = 1,01$ , y la relación de cada uno de los bloques de polímero fue de 9/82/9 (relación en masa) [bloque de polímero C/bloque de polímero D/bloque de polímero C]. Como resultado de la medición por  $^1\text{H-RMN}$ , la tasa de hidrogenación del bloque de poliisopreno fue de 99% en moles, y el contenido de la unidad de estructura de enlace 1,4 fue de 96% en moles.

Las propiedades físicas de los copolímeros de bloques hidrogenados (Y1) e (Y2) obtenidos mediante los Ejemplos de Producción 2 y 3, respectivamente, se resumen en la Tabla 2 que figura a continuación.

50

Tabla 2

		Copolímero de bloques hidrogenado	Unidad de compuesto vinilaromático [bloque de Polímero C] (relación en masa)	Compuesto de dieno conjugado [bloque de polímero D] (relación en masa)	Relación de bloques de polímero [C/D/C] (relación en masa)	Peso molecular medio numérico	Tasa de hidrogenación (% en moles)	Cantidad de enlaces 1,4 (% en moles)
Ejemplo de Producción	2	(Y1)	α-MeSt	Butadieno	16,5/67/16,5	78.700	99	56
	3	(Y2)	St	Isopreno	9/82/9	96.000	99	96

<Explicaciones de Abreviatura en la Tabla 2>

α-MeSt: unidad estructural derivada de α-metilestireno

5 St: unidad estructural derivada de estireno

<Ejemplos de Referencia 1 a 4>

10 Después de que los componentes respectivos mostrados en la Tabla 3 que figura a continuación se premezclaron con las relaciones de mezcla respectivas (unidad: partes en masa) para obtener una mezcla, la totalidad de esta mezcla se alimentó a una extrusora de doble husillo (TEX-44XCT; L/D = 42; fabricado por The Japan Steel Works, Ltd.), se amasó en masa fundida a 170°C hasta 200°C y a una velocidad de rotación de 300 min<sup>-1</sup>, y luego se cortó en caliente para producir las respectivas composiciones reticuladas (X1) a (X4) en forma de gránulos.

(1) Medición del Caudal en Masa Fundida (MFR)

15 El MFR (g/10 min) de las respectivas composiciones reticuladas (X1) a (X4) en forma de gránulos se midió mediante el método de conformidad con JIS K7210 en las condiciones de 230°C y 10 kg de la carga. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

		Ejemplo de referencia			
		1	2	3	4
Composición reticulada		(X1)	(X2)	(X3)	(X4)
(I)	Copolímero de bloques (I)	100	100	100	100
(II)	Resina basada en olefina (II)	30	30	30	45
(III)	Agente reticulante (III)	1	1	2	2
(IV)	Adyuvante de reticulación (IV)	30	0.5	13	30
(V)	Suavizante para caucho (V)	105	105	110	145
Propiedades físicas	(1) MFR (g/10 min)	3,2	39	12	25

<Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3>

20 Después de que cada una de las composiciones reticuladas (X1) a (X4) obtenidas en los Ejemplos de Referencia 1 a 4 se premezclaron con la relación de mezcla mostrada en la Tabla 4 (unidad: partes en masa), esta mezcla se alimentó junto con el copolímero de bloques hidrogenado (Y1) o (Y2) a una extrusora de doble husillo (TEX-44XCT; L/D = 42; fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.), amasada en masa fundida a una temperatura de 170°C a 200°C y a una velocidad de rotación de 300 min<sup>-1</sup>, y luego se cortó en caliente para producir una composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos.

25 Utilizando la composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos, así obtenida, se midieron sus propiedades físicas mediante los métodos descritos a continuación. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

## &lt;Ejemplo Comparativo 4&gt;

Excepto que la composición antes del tratamiento térmico de la composición reticulada (X1) se utilizó en lugar de la composición reticulada (X1), el procedimiento del Ejemplo 1 se repitió para producir una composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos.

- 5 Utilizando la composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos, así obtenida, se midieron sus propiedades físicas mediante los métodos descritos a continuación. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

## (2) Medición de la Pérdida por Abrasión

10 Al utilizar la máquina de ensayo de la abrasión DIN (nombre del producto: "DIN Abrasion Testing Machine GT-7012-D"; fabricada por GOTECH TESTING MACHINES Inc.) de conformidad con JIS K6264-2, la resistencia a la abrasión del artículo moldeado de cada una de las composiciones termoplásticas de elastómeros obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos mencionados anteriormente se estudiaron de la manera descrita a continuación.

15 En primer lugar, cada una de las composiciones de elastómeros termoplásticos en forma de gránulos obtenida en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se moldearon por inyección utilizando la máquina de moldeo por inyección ("IS-55 EPN"; presión de sujeción del molde de  $55 \times 10^3$  kg; fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) bajo las condiciones de la temperatura de fusión a 230°C y la temperatura del molde a 40°C para obtener un artículo moldeado en forma de una hoja con un tamaño de 110 mm x 110 mm x 5 mm (longitud x anchura x espesor), seguido de punzonamiento a una forma de pilar con un diámetro de 16 mm, obteniendo con ello la muestra para el ensayo de abrasión.

20 En la máquina de ensayo de abrasión DIN, el ensayo se lleva a cabo de la siguiente manera: un tambor con un diámetro de 150 mm y una anchura de 460 mm con un papel de pulido nº 60 enrollado en su superficie se hace girar a una velocidad de 0,32 m/s , y una muestra para el ensayo de abrasión se presiona sobre este papel de pulido del tambor con una carga de 10 N para ser desgastado por fricción. Después del ensayo, con el fin de suavizar la superficie de desgaste, en primer lugar, la muestra para el ensayo de abrasión se sometió a una fricción preliminar. La fricción preliminar se realizó presionando la muestra para el ensayo de abrasión en el tambor durante 20 m en una atmósfera de 23°C. Luego, después de pesar la muestra para el ensayo de abrasión después de pesar esta fricción preliminar, se realizó el ensayo principal. En el ensayo principal, la muestra después de la fricción preliminar se presionó al tambor durante 40 m, y luego, se midió su peso. Se obtuvo la diferencia de peso antes y después del ensayo principal (esta diferencia se denomina peso de abrasión). Mientras tanto, con el fin de invalidar el efecto del estado de desgaste del papel de pulido, el peso de abrasión de un caucho estándar se midió en el mismo procedimiento que el anterior.

25 Aquí, el volumen de abrasión (pérdida por abrasión) A ( $\text{mm}^3$ ) se puede obtener a partir de la siguiente ecuación, en donde  $W_1$  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 gravedad específica de la muestra para el ensayo de abrasión. La resistencia a la abrasión es mayor cuando el valor de la pérdida por abrasión es menor.

$$35 \quad A = (W_2 \times 200)/(W_1 \times S)$$

## (3) Mediciones de Resistencia a la Tracción de Rotura y Alargamiento a la Tracción de Rotura

40 La composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos se moldeó por inyección de manera similar a la de la evaluación de resistencia a la abrasión para obtener una lámina; y luego, una pieza de ensayo que tiene una forma de mancuerna-5 de conformidad con JIS K6251 se perforó de esta hoja. La pieza de ensayo, así obtenida, se sometió al ensayo de tracción en las condiciones con una temperatura de 23°C, la velocidad de tracción de 500 mm/min y la distancia del portabrocas de 5 cm para medir la resistencia a la tracción de rotura (MPa) y el alargamiento a la tracción de rotura (%).

## (4) Evaluación de la Suavidad de la Superficie.

45 A partir de la composición de elastómero termoplástico en forma de gránulos, se preparó una lámina mediante el mismo moldeo por inyección que el utilizado para la evaluación de la resistencia a la abrasión mencionada anteriormente; y la suavidad de la superficie se evaluó de acuerdo con los siguientes estándares.

A: Se puede confirmar una marca de flujo en la superficie del artículo moldeado mediante observación visual.

C: No se puede confirmar una marca de flujo en la superficie del artículo moldeado por observación visual.

Tabla 4

Composición de elastómero termoplástico		Ejemplo						Ejemplo Comparativo				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
Composición reticulada (X1)		50	70	40			50	100	95			
Composición reticulada (X2)										50		
Composición reticulada (X3)					50							
Composición reticulada (X4)						50						
Composición antes del tratamiento térmico de la composición reticulada (X1)											50	
Copolímero de bloques hidrogenado (Y1)		50	30	60	50	50			5	50	50	
Copolímero de bloques hidrogenado (Y2)							50					
Resultado de evaluación	(2)	Pérdida por abrasión (mm <sup>3</sup> )	14	12	36	60	80	55	6	8	148	148
	(3)	Resistencia a la tracción de rotura (MPa)	13,8	14,2	12,6	9,9	9,7	12,0	15,0	14,7	7,8	7,8
		Alargamiento a la tracción de rotura (%)	710	700	700	580	670	740	690	690	620	620
	(4)	Suavidad de la superficie	A	A	A	A	A	A	C	C	A	C

De la Tabla 4, se puede ver que la composición de elastómero termoplástico de la presente invención es excelente no solo en características mecánicas, sino también en la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie.

- 5 Por otro lado, en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 en los que el copolímero de bloques hidrogenado (Y1) o (Y2) no estaba contenido, o el contenido del mismo era pequeño, la suavidad de la superficie disminuyó claramente. En el Ejemplo Comparativo 3, en el que se utilizó la composición reticulada (X2) obtenida con un contenido de adyuvante de reticulación (IV) inferior a 1 parte en masa, la resistencia a la abrasión disminuyó significativamente. En el
- 10 Ejemplo Comparativo 4, en el que se realizó el amasado en masa fundida sobre el copolímero de bloques hidrogenado (Y1) añadido con la composición no reticulada antes del tratamiento térmico de la composición reticulada (X1) para la reticulación, no solo disminuyeron significativamente la resistencia a la abrasión y la suavidad de la superficie, sino también las características mecánicas fueron insatisfactorias.

#### Aplicabilidad industrial

- 15 La composición de elastómero termoplástico de la presente invención, al utilizar sus características, puede utilizarse de manera efectiva en una amplia gama de aplicaciones tales como, por ejemplo, partes interiores y exteriores de automóviles tales como paneles de instrumentos, manguitos de cremallera y piñón, manguitos de la suspensión, manguitos de la junta de velocidad constante, parachoques, molduras laterales, burletes, guardabarros, emblemas, asientos de cuero, esterillas, reposabrazos, fundas de airbags, cubiertas del volante, molduras de la línea de la correa, soportes flash, engranajes y manillas; mangueras y tubos, tales como mangueras de presión, mangueras
- 20 contra incendios, mangueras para revestimiento, mangueras para lavadoras, tubos de combustible, tubos hidráulicos y neumáticos de aceite, y tubos para diálisis; materiales de agarre para diversos productos (por ejemplo, tijeras, empujadores, cepillos de dientes, bolígrafos y cámaras); partes de electrodomésticos, tales como juntas de frigoríficos, parachoques de aspiradoras, películas de protección de teléfonos móviles, y cuerpos impermeables; partes de máquinas comerciales, tales como rodillos de alimentación y rodillos de bobinado para fotocopiadoras;
- 25 muebles tales como sofá y láminas para sillas; piezas como cubiertas de interruptores, ruedas, tapones y patas de goma; materiales de construcción tales como placas de acero recubiertas y madera contrachapada recubierta; artículos deportivos, tales como gafas de natación, esnórquel, bastones de esquí, botas de esquí, botas de

5 snowboard, material de superficie de skiboard o snowboard y fundas para pelotas de golf; suministros médicos, tales como juntas de jeringa y tubos rodantes; materiales industriales, tales como cintas transportadoras, bandas eléctricas y rodillos de granulación; miembros estirables de productos sanitarios tales como pañales de papel, cataplasmas y vendas; aplicaciones de bandas tales como cintas para el cabello, muñequeras, correas para relojes y bandas para gafas; y otros productos, tales como cadenas para la nieve, materiales de revestimiento de alambre, bandejas, películas, láminas, artículos de papelería, juguetes y artículos diversos.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de elastómero termoplástico, en donde la composición comprende una siguiente composición reticulada (X) y un siguiente copolímero de bloques hidrogenado (Y) con una relación en masa en el intervalo de (X)/(Y) = 10/90 a 90/10;
- 5      siendo la composición reticulada (X) una composición obtenida por tratamiento térmico de una composición en un estado fundido de la misma, comprendiendo dicha composición: 100 partes en masa de al menos un copolímero de bloques (I) seleccionado de un grupo que consiste en un copolímero de bloques y un producto hidrogenado del mismo, comprendiendo dicho copolímero de bloques un bloque de polímero A que comprende principalmente una
- 10      unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y que contiene 1% en masa o más de una unidad estructural (a) derivada de un estireno en el que un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno del mismo y un bloque de polímero B que comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado; 10 partes en masa a 300 partes en masa de una resina basada en olefina (II); 0,01 partes en masa a 20 partes en masa de un agente reticulante (III); 1 parte en masa a 50 partes en
- 15      masa de un adyuvante de reticulación (IV); y 30 partes en masa a 250 partes en masa de un suavizante para caucho (V); y
- siendo el copolímero de bloques hidrogenado (Y) un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloques que tiene al menos dos bloques de polímero C, que comprende principalmente una
- 20      unidad estructural derivada de un compuesto vinilaromático y al menos un bloque de polímero D que comprende principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado, con la condición de que el copolímero de bloques (I) no esté incluido en el mismo.
2. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el bloque de polímero C que posee el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es un bloque de polímero que comprende principalmente una
- 25      unidad estructural derivada de estireno o  $\alpha$ -metilestireno.
3. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el bloque de polímero C que posee el copolímero de bloques hidrogenado (Y) es un bloque de polímero que comprende principalmente una
- 30      unidad estructural derivada de  $\alpha$ -metilestireno.
4. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el peso molecular medio numérico (Mn) del copolímero de bloques hidrogenado (Y) está en el intervalo de 30.000 a 300.000.
5. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de bloques hidrogenado (Y) comprende:
- 35      (1) el bloque de polímero C que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 50.000 y
- (2) el bloque de polímero D que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 30.000 y comprende un bloque de polímero d1 que tiene menos de 30% en moles de una cantidad de enlaces 1,4 en una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero y un bloque de polímero d2 que tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 290.000 y 30% en moles o más de una cantidad de enlaces 1,4 en una unidad estructural derivada de un compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero.
6. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la unidad estructural (a) es una unidad estructural derivada de p-metilestireno.
7. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente reticulante (III) es al menos un tipo seleccionado de peróxidos orgánicos.
8. La composición de elastómero termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el adyuvante reticulante (IV) es un compuesto que tiene 2 o más grupos funcionales que pertenecen a al
- 45      menos un tipo seleccionado de un grupo que consiste en un grupo metacrililo y un grupo acrililo.